

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 099 066
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83106620.4

(51) Int. Cl.³: **B 22 F 3/26**
H 01 H 1/02

(22) Anmeldetag: 06.07.83

(30) Priorität: 16.07.82 DE 3226604
24.06.83 DE 3322866

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

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

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

(72) Erfinder: Kippenberg, Horst, Dr.
Sudetenring 24
D-8522 Herzogenaurach(DE)

(72) Erfinder: Hässler, Heinrich, Dr.
Josef-Haydn-Strasse 1
D-8501 Wendelstein/Nürnberg(DE)

(72) Erfinder: Hühnlein, Manfred
In der Bög 27
D-8500 Nürnberg(DE)

(54) Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffes aus Chrom und Kupfer.

(57) Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird Cr-Pulver in eine entgaste Arbeitsform, insbesondere aus Graphit, geschüttet. Auf dieses Cr-Pulver wird ein Stück aus sauerstoffarmem Kupfer gelegt. Anschließend wird die Arbeitsform mit einem porösen Deckel, insbesondere aus Graphit, verschlossen. Die Arbeitsform wird dann in einem Hochvakuumofen bei Raumtemperatur solange entgast, bis ein Druck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist. Danach wird die Ofentemperatur auf eine möglichst hohe Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Kupfer erhöht. Diese Ofentemperatur wird solange konstant gehalten, bis ein Ofeninnendruck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist. Anschließend wird ohne Zwischenabkühlen die Ofentemperatur weiter langsam erhöht bis zu einem Endwert von 100 K bis 200 K oberhalb der Schmelztemperatur des Kupfers und diese Temperatur solange beibehalten, bis die in der Cr-Pulverschüttung enthaltene Porosität vollständig vom flüssigen Kupfer ausgefüllt ist.

EP 0 099 066 A1

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 3215 E kb

5 Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffes aus
Chrom und Kupfer

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Her-
stellen eines Verbundwerkstoffes aus Chrom und Kupfer
10 als Kontaktwerkstoff für Mittelspannungs-Vakuum-
Leistungsschalter.

Als Kontaktmaterial für Vakuum-Leistungsschalter hat
sich bereits der Verbundwerkstoff CrCu mit etwa 40 bis
15 60 % Cr gut bewährt. Dabei gewährleistet die Komponente
Cu eine hinreichende elektrische und thermische Leit-
fähigkeit, während das Gerüstmaterial Cr sowohl ab-
brandmindernd als auch mit seinem im Vergleich zu
Wolfram niedrigen Schmelzpunkt von etwa 2173 K die Ge-
20 fahr einer schädlichen thermischen Elektronenemission
beseitigt. Außerdem setzt das Cr die Verschweißneigung
der Kontaktstücke stark herab und besitzt gute Getter-
eigenschaften.

25 Für die Herstellung des Verbundwerkstoffes CrCu kommen
aufgrund der Mischungslücke im System Cr-Cu für den ge-
wünschten Konzentrationsbereich von etwa 40 bis 60 %
Cr-Gehalt nur pulvermetallurgische Verfahren in Be-
tracht. Am gebräuchlichsten ist das Herstellen von
30 Preßkörpern aus Cr-Pulver oder CrCu-Pulvermischungen,
deren Poren nach der Sinterung mit flüssigem Cu aufge-
füllt werden. Derartige Sintertränkverfahren sowie auch
die übrigen bekannten pulvermetallurgischen Verfahren
sind wegen der Oxidationsneigung des Chroms schwierig
35 zu beherrschen. Insbesondere besteht die Gefahr, durch

schlechte Benetzbarkeit einzelner Kornflächen oder Passivschichtbildung Poren- oder Tränkfehler zu erhalten. Auch wenn diese nur in der Größenordnung von 5 bis 50 μm liegen, kann durch sie eine Beeinträchtigung des Schaltverhaltens bewirkt werden. In der Praxis ergibt sich daraus eine gewisse Streubreite im Ausschaltvermögen.

Bei anderen bekannten Verfahren werden z.B. poröse Rohlinge durch Pressen oder Schütten von Metallpulver hergestellt, die entweder aus reinem Cr-Pulver bestehen oder bei denen zum Erzielen einer flüssigen Phase beim Sintern ein oder mehrere weitere Pulverzusätze dem Cr-Pulver zugemischt werden. Das anschließende Sintern im Hochvakuum oder reinem Schutzgas bei Temperaturen von 1573 K bis 1773 K führt zu einer gewünschten Ausbildung von Sinterbrücken zwischen den Pulverkörnern, so daß ein Anstieg der Gerüstfestigkeit erfolgt, der eine problemlose Handhabung der porösen Sinterrohlinge nach dem Sinterprozeß erlaubt. In einem weiteren Arbeitsgang werden die Rohlinge dann in Tränkformen eingelegt oder auf Tränkunterlagen aufgelegt, erhalten als Auf- oder Unterlage eine dem Porenvolumen entsprechende Menge an Tränkmetall, in diesem Fall Kupfer, und werden wiederum im Hochvakuum oder reinem Schutzgas über die Schmelztemperatur des Tränkmetalls erhitzt. Hierbei tritt durch Kapillarkräfte eine Infiltration des porösen Gerüsts ein.

Mit den vorstehend beschriebenen Tränkverfahren zur Herstellung der Cr-Cu-Verbundwerkstoffe lassen sich jedoch trotz sorgfältigster Arbeitsweise keine völlig fehlerfreien Tränkungen erzielen: Dafür sind im wesentlichen drei Gründe verantwortlich:

Beim Umchargieren der Öfen zwischen Sinter- und Tränkprozeß kommt es bei den stark getteraktiven Cr-Gerüsten zu einer Neubelegung der Gerüstoberfläche mit dünnen Oxid- bzw. chemisorbierten Gashäuten, die die Benetzung mit dem flüssigen Tränkmetall erschweren. Aus thermodynamischen Gründen treten diese Oxidationsprozesse bereits unterhalb von etwa 1000 K selbst im Hochvakuum und in reinem Schutzgas auf, da sich in wirtschaftlich anwendbaren Öfen keine Sauerstoffpartialdrücke unter 10^{-10} mb erzielen lassen. Als Resultat dieser Erscheinung treten Tränkfehler auf, die sich in Form von Mikrolunkern und Poren äußern.

Durch den Sinterprozeß und die damit verbundene Ausbildung von Sinterbrücken werden schlecht zugängliche Porenbereiche erhalten, die von flüssigem Tränkmetall gar nicht oder nur unvollkommen erreicht werden. Damit ist auch die Möglichkeit, reduzierende Substanzen wie z.B. Kohlenstoff über die flüssige Tränkmetallphase an das Gerüstmetall zu bringen, eingeschränkt, so daß in diesen Restporenbereichen, die von der Sinterbrückenbildung herrühren, Restoxide vorhanden sind, die das Schaltvermögen des Werkstoffes beeinträchtigen.

Durch die versteifende Wirkung fester Sinterbrücken wird die Möglichkeit des Gerüstmaterials zur Deformation beträchtlich verringert. Wird das mit Cu oder Legierungen davon imprägnierte Cr-Gerüst von der Infiltrationstemperatur des flüssigen Tränkmetalls abgekühlt, so tritt wegen der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen zwischen Cr und Cu ein Volumendefizit auf, das durch einen gemeinsamen gleichmäßigen Schrumpf von Gerüst- und Tränkmetall nicht aufgefangen werden kann. Diese bekannte Erscheinung kann ebenfalls zu Fehlstellen und im Lichtmikroskop unsichtbaren Mikroporositäten führen, die die Qualität des Werkstoffes für Hochleistungsschaltaufgaben verschlechtern können.

-4- VPA 82 P 3215 E kb

- Es ist versucht worden, diese Störungen zu vermeiden. So kann z.B. Cr-Pulver und Cu-Pulver gemischt werden, dadurch unterbleibt eine direkte Berührung der Cr-Körner weitgehend und es bilden sich im anschließenden Sinter-
- 5 prozeß keine oder nur vereinzelte deformationsbehindernde Sinterbrücken aus. Obwohl dieser Fertigungsprozeß die sterische Behinderung der Cr-Partikel aufhebt, kann mit einem derartigen Werkstoff keine ausreichende Schaltleistung erzielt werden. Ursache dafür
- 10 ist die Wechselwirkung zwischen dem üblicherweise mit etwa 500 ppm sauerstoffverunreinigtem Cu-Pulver und dem getteraktiven Cr-Pulver. Bereits unterhalb 1273 K, d.h. also 1000°C, wird dabei bei einsetzender Cu_2O -Dissoziation das oxidationsfreudige Cr-Pulver aufoxidiert.
- 15 Wegen der hohen Oxidationswärme des Cr kommt es zur Ausbildung stabiler Oberflächenoxide, die durch eine normale Vakuumentgasung nicht mehr entfernt werden können.
- 20 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, einen hochwertigen Kontaktwerkstoff aus Chrom und Kupfer herzustellen, der den Anforderungen von Vakuum-
- 25 Mittelspannungs-Leistungsschaltern bis 36 kV Betriebsspannung und Ausschaltströmen oberhalb 30 kA genügt, und bei dem die vorerwähnten Fehlerquellen sowie zusätzlich die Verwendung von Cu-Pulver mit hohem Sauerstoffgehalt vermieden werden.
- 30 Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Cr-Pulver in eine entgaste Form geschüttet wird, daß auf das Cr-Pulver ein Stück aus sauerstoffarmen Kupfer gelegt wird, daß anschließend die Form mit einem porösen Deckel verschlossen wird, daß dann die Form in
- 35 einem Hochvakuumofen bei Raumtemperatur entgast

wird, bis ein Druck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist, daß danach die Ofentemperatur auf eine möglichst hohe Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer erhöht wird, daß diese Ofentemperatur solange
5 konstant gehalten wird, bis ein konstanter Ofeninnendruck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist, und daß anschließend ohne Zwischenabkühlen die Ofentemperatur weiter erhöht wird bis zu einem Endwert von 100 K bis 200 K oberhalb der Schmelztemperatur des Kupfers und
10 diese Temperatur solange beibehalten wird, bis die in der Cr-Pulvermischung enthaltene Porosität vollständig vom flüssigen Kupfer ausgefüllt ist.

Die Ofentemperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes
15 von Kupfer kann bei einer technischen Durchführung bei $1273 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ liegen. Bei dieser Temperatur wird der Ofen etwa eine Stunde konstant gehalten, wobei vorzugsweise ein Ofeninnendruck im Bereich von 10^{-5} mb erreicht wird. Die Haltezeit bei der Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer liegt vorzugsweise
20 bei 20 bis 30 Minuten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann alumino-thermisch oder elektrolytisch hergestelltes Chrom
25 verwendet werden. Im ersten Fall sollte das Cr-Pulver eine Teilchengrößenverteilung von $50 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ haben, vorzugsweise aber mit Anteilen von mindestens $150 \mu\text{m}$; im zweiten Fall kann die Teilchengröße darunter und zwar im Bereich ab $25 \mu\text{m}$ liegen.

30 Weiterhin hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine Arbeitsform aus Graphit zu verwenden, weil Kohlenstoff im flüssigen Kupfer in geringer Menge löslich ist und daher über einen Transport in der flüssigen Phase als
35 Reduktionsmittel für Cr-Oxidverunreinigungen Anwendung findet.

Besonders vorteilhaft bei der Erfindung ist, daß kein festigkeitssteigernder Sinterprozeß mit Ausbildung von stabilen Sinterbrücken durchgeführt, sondern daß unmittelbar von der in einer Form befindlichen Cr-

- 5 Pulverschüttung ausgegangen wird. Ohne Umchargieren des Ofens und zusätzliche Handhabung von Sinterrohlingen kann das Porenvolumen der Pulverschüttung vollständig mit flüssigem Kupfer aufgefüllt werden, so daß sich ein praktisch porenfreier Verbundwerkstoff ergibt.

10

Anhand nachfolgender Ausführungsbeispiele wird die Erfindung im einzelnen beschrieben:

- Bei Verwendung von aluminothermisch hergestelltem Chrom
15 mit einem maximalen Sauerstoffgehalt von 500 ppm wird das daraus erzeugte Cr-Pulver mit einer Teilchengröße mit Anteilen von mindestens 150 μm in eine vorher entgaste Graphitform eingefüllt. Der Tiegel besitzt z.B. einen Durchmesser von 85 mm und eine Länge von 250 mm
20 und wird bis zu einer Höhe von etwa 180 mm mit Cr-Pulver gefüllt. Auf das Cr-Pulver wird sauerstoffarmes Kupfer als massives Stück aufgelegt, das den restlichen Tiegelinhalt füllt. Der Tiegel wird mit einem porösen Graphitdeckel verschlossen und im Hochvakuumofen
25 zunächst solange bei Raumtemperatur entgast, bis ein Druck im Bereich von 10^{-5} mb, also besser als 10^{-4} mb erreicht ist. Anschließend wird mit dem Aufheizen begonnen, das immer dann unterbrochen wird, wenn der Druck auf über 10^{-4} mb ansteigt. Bei einer Temperatur
30 von etwa $1273 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$, also unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer ($T_{\text{Sm}} = 1356 \text{ K}$), ist die eigentliche Entgasungstemperatur erreicht, die für eine Stunde, mindestens jedoch aber bis wieder ein Ofeninnendruck besser als 10^{-4} mb erreicht ist, beibehalten
35 wird. Anschließend wird ohne Zwischenabkühlen die Temperatur weiter erhöht, bis zu einem Endwert, der 100 K

bis 200 K oberhalb des Schmelzpunktes von Kupfer liegt. Die Temperatur kann z.B. 1473 K sein, wobei bei dieser Temperatur nach etwa 30 Minuten ein praktisch vollständiges Ausfüllen der Poren in der Cr-Schüttung mit flüssigem Kupfer erreicht ist.

Bei einem anderen Ausführungsbeispiel wird elektrolytisch hergestelltes Chrom verwendet, das einen maximalen Sauerstoffgehalt von ebenfalls 500 ppm hat. Das daraus erzeugte Cr-Pulver kann aber in diesem Fall eine Teilchengrößenverteilung haben, die kleiner als bei aluminothermisch hergestelltem Chrom ist, beispielsweise mit Teilchengrößen ab 25 μm . Ansonsten werden die einzelnen Verfahrensteilschritte entsprechend dem ersten Beispiel durchgeführt.

Nach vollständiger Porenfüllung wird der gemäß obigen Beispielen hergestellte Rohling unter Vakuum abgekühlt. Nach dem Erkalten kann der Cr-Cu-Verbundblock in Kontaktstücke der erforderlichen Geometrie zerlegt werden. Werden metallographische Anschliffe des Werkstoffes hergestellt, so ist erkennbar, daß der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verbundwerkstoff praktisch keine festigkeitssteigernden Sinterbrücken und praktisch keine Poren aufweist. Mit dem neuen Verfahren können somit reproduzierbar auf Cr-Cu-Basis Kontaktstücke erzeugt werden, welche geeignete Eigenschaften für Mittelspannungs-Vakuum-Leistungsschalter haben.

Bei dem auf Cr-Cu-Basis beschriebenen Ausführungsbeispielen sind in an sich bekannter Weise weitere Elemente als Zusätze verwendbar: Beispielsweise können einerseits durch Titan und Zirkon als Legierungsbestandteile zum Kupfer die Gettereigenschaften verbessert werden; andererseits können Eisen, Kobalt oder

-8-

VPA 82 P 3215 E kb

Nickel dem Cr-Pulver zugesetzt werden, um dadurch die Benetzungseigenschaften zu verbessern.

- Die Handhabung der genannten Zusätze bei Cr-Cu-Ver-
- 5 bundwerkstoffen ist im Zusammenhang mit der Erfindung beherrschbar und ändert nichts Grundsätzliches am beschriebenen Herstellungsverfahren.

9 Patentansprüche

10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Verbundwerkstoffes aus Chrom und Kupfer als Kontaktwerkstoff für Mittelspannungs-Vakuum-Leistungsschalter, g e k e n n z e i c h n e t durch folgende Verfahrensschritte:
- a) Cr-Pulver wird in eine entgaste Arbeitsform geschüttet,
 - b) auf das Cr-Pulver wird ein Stück aus sauerstoffarmem Kupfer gelegt,
 - c) anschließend wird die Arbeitsform mit einem porösen Deckel verschlossen,
 - d) dann wird die Arbeitsform in einem Hochvakuumofen bei Raumtemperatur entgast, bis ein Druck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist,
 - e) danach wird die Ofentemperatur auf eine möglichst hohe Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer erhöht,
 - f) diese Ofentemperatur wird solange konstant gehalten, bis ein konstanter Offeninnendruck von besser als 10^{-4} mb erreicht ist,
 - g) anschließend wird ohne Zwischenabkühlen die Ofentemperatur weiter erhöht bis zu einem Endwert von 100 K bis 200 K oberhalb der Schmelztemperatur des Kupfers und diese Temperatur solange beibehalten, bis die in der Cr-Pulverschüttung enthaltene Porosität vollständig vom flüssigen Kupfer ausgefüllt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Ofentemperatur bei Verfahrensschritt e) $1273 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Druck bei Verfahrensschritt d) und f) im Bereich von 10^{-5} mb liegt.

-10- VPA 82 P 3215 E kb

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltezeit bei Verfahrensschritt f) etwa eine Stunde ist.
5. 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbezeit bei Verfahrensschritt g) 20 bis 30 Minuten ist.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von aluminothermisch hergestelltem Chrom das daraus erzeugte Cr-Pulver eine Teilchengrößenverteilung zwischen 50 μm und 200 μm hat.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Cr-Pulver mit einer Teilchengröße mit Anteilen von mindestens 150 μm verwendet wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von elektrolytisch hergestelltem Chrom das daraus erzeugte Cr-Pulver eine Teilchengrößenverteilung zwischen 25 μm und 200 μm hat.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Arbeitsform aus Graphit verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099066

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 6620

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
X,Y	DE-A-2 521 504 (THE ENGLISH ELECTRIC CO.) * Ansprüche 1,3,4,10; Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 19 *	1-8	B 22 F 3/26 H 01 H 1/02														
Y	FR-A-1 513 972 (MALLORY) * Zusammenfassung, Punkt 3i *	3															
Y	GB-A-2 024 258 (MITSUBISHI) * Seite 2, Zeile 45 - Setie 3, Zeile 5 *	6-8															
Y	FR-A-2 251 898 (SIEMENS) * Seite 3, Beispiel 1 *	9															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)														
			B 22 F 3/26 H 01 H 1/02														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-10-1983	Prüfer SCHRUIERS H. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mchtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mchtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mchtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	