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

(11) EP 1 023 959 A2

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.08.2000 Patentblatt 2000/31

(51) Int. Cl.[7]: **B22F 1/00**, H01H 11/04

(21) Anmeldenummer: **00101609.6**

(22) Anmeldetag: **28.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.01.1999 DE 19903619**

(71) Anmelder: **Louis Renner GmbH**
85207 Dachau (DE)

(72) Erfinder:
- **Renner, Gerd, Dipl.-Ing.**
  85221 Dachau (DE)
- **Siefken, Udo, Dr., Dipl.-Chem.**
  81541 München (DE)

(74) Vertreter: **VOSSIUS & PARTNER**
Siebertstrasse 4
81675 München (DE)

(54) **Pulvermetallurgisch hergestellter Verbundwerkstoff und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein pulvermetallurgisch hergestellter Verbundwerkstoff, umfassend eine Matrix aus einem Metall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C und einem in dieser Matrix eingebetteten körnigen Zusatz aus mindestens zwei Refraktärkomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Refraktärkomponenten in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen vorliegen. In einer Ausführungsform hat ein bzw. eine erste Gruppe an Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt von 1.500 bis 2.400°C und eine zweite bzw. eine zweite Gruppe an Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt von über 2.400° C. Die Herstellung des Verbundwerkstoffes erfolgt dadurch, daß man ein pulverförmiges Gemisch der Refraktärkomponenten durch Erhitzen in einen Mischkristall oder eine intermetallische Phase umwandelt und das daraus durch Abkühlen und Zerkleinern gewonnene Pulver auf pulvermetallurgischem Weg mit einer Metallmatrix mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C verbindet. Der Verbundwerkstoff der Erfindung eignet sich als Schaltkontakt für Vakuumschaltkammern.

EP 1 023 959 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft pulvermetallurgisch hergestellte Verbundwerkstoffe, umfassend eine Matrix, in die ein körniger Zusatz eingebettet ist, der aus mindestens zwei Refraktärkomponenten, die als Mischkristalle oder intermetallische Phasen vorliegen, besteht. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Kontaktwerkstoffe, bevorzugt in elektrischen Vakuumschaltkammern.

[0002] Vakuumkontaktauflagen bilden das Herzstück in Schaltkammern bei elektrischen Vakuumschaltern und bestehen nach dem Stand der Technik im allgemeinen aus einer lichtbogenbeständigen, körnigen Komponente (Refraktärmetalle, wie beispielsweise W, Mo oder Cr), eingebettet in einer niedrig schmelzenden Metallmatrix mit hoher Leitfähigkeit (z. B. Ag, Cu oder deren Legierungen). An die Eigenschaften der Kontaktwerkstoffe werden hohe und zum Teil gegensätzliche Anforderungen gestellt, wie

- geringer Materialabbrand,
- ausreichendes Schaltvermögen,
- geringe Schweißneigung,
- niedriger elektrischer Widerstand,
- gute Durchschlagfestigkeit (Spannungsfestigkeit),
- niedriger Abreißstrom.

[0003] Für Vakuumleistungsschalter in der Mittelspannung im Bereich > 12 kV bis ca. 30 kV und höher haben sich CuCr-Verbundwerkstoffe als besonders brauchbar erwiesen. CuCr-Werkstoffe besitzen sehr gute Stromunterbrechungseigenschaften und eine gute Spannungsfestigkeit (dielektrische Wiederverfestigung). Bei der in diesem Leistungsbereich geforderten geringen Anzahl von 10.000 Schaltspielen ist die Abbrandfestigkeit von CuCr-Werkstoffen ausreichend.

[0004] Im Niederspannungsbereich < 1.000 V gewinnt die Verwendung von Vakuumschützen zunehmend an Bedeutung. Die in diesem Bereich eingesetzten Schütze müssen 1.000.000 und mehr Schaltspielen Stand halten, und der Abreißstrom soll auf möglichst niedrigem Niveau liegen. An die hier eingesetzten Vakuumwerkstoffe werden infolgedessen zusätzliche Hauptanforderungen gestellt.

[0005] Leistungsfähige Werkstoffe für diesen Bereich sind W/Cu, WC/Ag, WC/Cu in reiner Form oder mit weiteren Zusätzen. Hierbei bewirkt besonders die Matrixkomponente Ag ein gutes Stromabreißverhalten, während die hochschmelzende Komponente W bzw. WC den Abbrand unter Lichtbogeneinwirkung minimiert.

[0006] Für die verbleibende Lücke zwischen 1.000 und 12.000 V ist es wegen der gegensätzlichen Eigenschaften der reinen Refraktärkomponenten W und Cr schwierig, Kontaktwerkstoffe zu konzipieren, die den stetig steigenden Anforderungen an Schaltkammern für Vakuumschütze gerecht werden:

- Bei zunehmender Spannung findet die Verwendung einer reinen Wolframkomponente ihre Begrenzung durch erhöhte Neigung zur Elektronenemission. Diese ist der Refraktärnatur des Wolframs (Smp 3.410 ° C) zuzuschreiben. Die Spannungsfestigkeit im Vakuum wird hierdurch geschwächt.
- Bei niedrigen Spannungen findet umgekehrt die Verwendung einer reinen Cr-Refraktär-Komponente ihre Begrenzung durch die mangelhafte Abbrandfestigkeit, die sich durch die aufsummierte Abbrandrate bei hohen Schaltspielen ergibt.

[0007] Es wäre nun denkbar, durch eine Mischung der beiden unterschiedlich schmelzenden Metallanteile Cr und W eine Refraktärkomponente quasi synthetisch einzustellen, die je nach gewünschtem Spannungsbereich ein optimales Profil für Schmelzpunkt (d.h. für die Schalteigenschaft die Abbrandfestigkeit) und Elektronenemission (d.h. Spannungsfestigkeit) ergäbe. Im schaltenden elektrischen Kontakt sollten sich so die negativen Eigenschaften der bisher Verwendung findenen Kontaktwerkstoffe (bei Cr auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes die hohe Abbrandrate, bei W auf Grund des hohen Schmelzpunktes die hohe Elektronenemission bzw. die geringe Spannungsfestigkeit) neutralisieren lassen.

[0008] Ein Versuch in dieser Richtung ist in EP-A-0 083 245 beschrieben, das u.a. eine CuCrW-Legierung offenbart, die in an sich bekannter Weise auf pulvermetallurgischem Wege durch Pressen der Metallpulvermischung sowie Sintern in fester oder flüssiger Cu-Phase hergestellt wird. Ziel dieser Druckschrift ist die Herstellung eines möglichst feinkörnigen Verbundes. Dies soll durch die Entstehung einer vollständigen festen Lösung der Refraktärmetalle ineinander auf Grund der in einem kubischen System kristallisierenden Metalle W und Cr bewirkt werden.

[0009] Um die Brauchbarkeit dieser Lehre zu prüfen, wurden nach den Angaben der Druckschrift Verbunde aus CuCrW hergestellt. Nach dem Sintern in flüssiger Cu-Phase finden sich die W-Körner in ursprünglicher Form und Größe ummantelt von Cr. Die W-Cr-Partikel sind eingebettet in der Cu-Matrix (Figur 1). Ein Mischkristall aus W und Cr der in der Druckschrift postulierten Art konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Dies ist aus metallkundlicher Sicht nicht überraschend, da bei der für dieses Verfahren anzunehmenden Schmelztemperatur von 1.100 bis 1.200°C (oberhalb Cu-Liquidus) keine Umsetzung von Wolfram mit Chrom zu erwarten ist.

[0010] Röntgenfluoreszenzanalysen des nach Maßgabe der Druckschrift hergestellten Werkstoffes Cu 71 % / Cr 24 % / W 5 % ergaben bis zur Nachweisgrenze Unlösbarkeit des Wolframs in der umgebenden Matrix aus Cr und Cu. Die Summenanalyse über eine Cr-Fläche von 10 x 14 μm^2 zeigt reines Cr, d.h. W liegt unter der Nachweisgrenze von <0,1 % (Figur 2). Umge-

kehrt konnte ebensowenig eine Diffusion von Cr in die W-Partikel nachgewiesen werden: eine Punktanalyse zeigt reines W, d.h. Cr liegt unter der Nachweisgrenze von < 0,1 % (Figur 3). Somit erscheint auf diesem Wege eine gegenseitige Durchdringung der Refraktärmetalle Cr und W, d.h. Mischkristallbildung nicht realisierbar. Eine Lehre, durch eine möglichst innige Mischung der Refraktärkomponenten Cr und W und unter Ausnutzung der unterschiedlichen Eigenschaften der beiden reinen Bestandteile zu verbesserten Schalteigenschaften zu gelangen, wird in dieser Druckschrift nicht gegeben.

[0011] EP-A-0 668 599 offenbart in ähnlicher Weise einen Kontaktwerkstoff aus CuCr mit einem zusätzlichen Hilfsbestandteil aus der Gruppe Wolfram, Molybdän, Tantal und Niob, der durch Diffusion der Refraktärbestandteile in flüssiger Kupferphase und anschließendes Abschrecken als feinkörnige Verteilung der lichtbogenbeständigen Komponenten in der Cu-Matrix erzeugt wird.

Für einen Werkstoff CuCrW wird eine wechselseitige Diffusion von Cr und W, sowie ein lichtbogenbeständiges Korn aus Cr und W beschrieben. Die Erfindung zielt im wesentlichen auf eine feinkörnige Verteilung der einzelnen Refraktärkomponenten in der Metallmatrix ab. Die Entstehung von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen der Refraktäranteile untereinander wird nicht beschrieben.

[0012] Die speziellen Anforderungen an Werkstoffe für Vakuumschütze zur Verwendung im Spannungsbereich zwischen 1.000 und 12.000 V werden somit durch die beschriebenen Gemische aus Cr und W in Cu-Matrix nicht gelöst.

[0013] Eine Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, einen Verbundwerkstoff umfassend eine niedrigschmelzende, stromführende Matrix aus beispielsweise Cu oder Ag und einen körnigen Zusatz aus Refraktärkomponenten bereitzustellen, der den genannten Anforderungen an Vakuumleistungsschalter und Vakuumschütze genügt, also sowohl hohe Spannungsfestigkeit und damit geringe Elektronenemission, als auch ausgezeichnete Abbrandfestigkeit aufweist und sich damit zur Verwendung insbesondere im Spannungsbereich von 1.000 bis 12.000 V eignet.

[0014] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung solcher Verbundwerkstoffe, das in wirtschaftlicher Weise durchgeführt werden kann.

[0015] Schließlich ist Aufgabe der Erfindung, einen Verbundwerkstoff für die Verwendung als Kontaktwerkstoff, bevorzugt als Schaltkontakt für Vakuumschaltkammern im Spannungsbereich von 1.000 - 12.000V, bereitzustellen.

[0016] Diese Aufgaben wurden durch den überraschenden Befund gelöst, daß ein Werkstoff mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten wird, wenn der Refraktäranteil nicht mehr aus Partikeln einer oder mehrerer Refraktärkomponenten besteht, sondern wenn Mischkristalle oder intermetallische Phasen aus mindestens zwei Refraktärkomponenten vorliegen, wobei diese in einer bevorzugten Ausführungsform deutlich unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen. Dabei ist aus metallkundlicher Sicht bei bestimmten Gewichtsverhältnissen die Bildung einer α-Phase, bestehend aus der reinen oder hochkonzentrierten Refraktärkomponente, nicht immer zu vermeiden. Entscheidend ist jedoch, daß es jedenfalls auch zur Bildung von Mischkristallen bzw. intermetallischen Phasen der eingesetzten Refraktärkomponenten kommt, was zu deutlich verbesserten Eigenschaften (z.B. geringe Elektronenemission) des Verbundwerkstoffes führt. Vorzugsweise sollten Zusammensetzungen gewählt werden, die die Bildung von α-Phasen ausschließen.

[0017] Erfindungsgemäß werden die gewünschten Werkstoffeigenschaften nicht, wie im Stand der Technik üblich, durch gemeinsames Sintern, Einlegieren von zusätzlichen Komponenten in der niedrig schmelzenden Matrix oder durch Abmischung verschiedener hochschmelzender Pulverkomponenten eingestellt, sondern werden durch vorlegierte Refraktärkomponenten (vorliegend in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen) modifiziert.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist somit ein pulvermetallurgisch hergestellter Verbundwerkstoff, umfassend eine Matrix aus einem Metall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C und einem in dieser Matrix eingebetteten körnigen Zusatz aus mindestens zwei Refraktärkomponenten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Refraktärkomponenten in Form von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen vorliegen.

[0019] Bevorzugte Ausführungformen des Verbundwerkstoffes der Erfindung sind Gegenstand der Ansprüche 2 - 8. Besonders bevorzugt ist darunter ein Verbundwerkstoff, in dem ein bzw. eine erste Gruppe an Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt von 1.500 bis 2.400°C und ein zweites bzw. eine zweite Gruppe an Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt von über 2.400°C aufweist.

[0020] Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung des genannten Verbundwerkstoffes zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein pulverförmiges Gemisch von mindestens zwei Refraktärkomponenten durch Erhitzen in einen Mischkristall oder eine intermetallische Phase umwandelt und das daraus durch Abkühlen und Zerkleinern gewonnene Pulver auf pulvermetallurgischem Weg mit einem Matrixmetall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C verbindet.

[0021] Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 10 und 11.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des genannten Verbundwerkstoffes als elektrischer Kontaktwerkstoff, bevorzugt als Schaltkontakt für Vakuumschaltkammern, insbesondere im Spannungsbereich von 1.000 bis 12.000 V.

[0023] In der beiliegenden Zeichnung zeigt:

Figur 1: ein Schliffbild eines Cu Cr W-Verbundes gemäß EP-A-0 083 245;

Figur 2: eine Röntgenfluoreszenz-Summenanalyse von Cr aus dem Cu Cr W-Verbund gemäß EP-A-0 083 245;

Figur 3: eine Röntgenfluoreszenz-Punktanalyse von W aus dem Cu Cr W-Verbund gemäß EP-A-0 083 245;

Figur 4: ein Schliffbild von Cr W 70/30-Mischkristallen aus Beispiel 1;

Figur 5: ein Schliffbild von Cr W 70/30-Mischkristallen mit dendritischer Unterstruktur aus Beispiel 1;

Figur 6: eine Röntgenfluoreszenz-Summenanalyse von Cr und W aus CrW 70/30-Mischkristallen aus Beispiel 1;

Figur 7: eine Verteilungsanalyse für W aus Cr W 70/30-Mischkristallen aus Beispiel 1; die weißen Punkte bezeichnen W, die großen schwarzen Flecken sind Poren im Schmelzkuchen;

Figur 8: eine Röntgenfluoreszenz-Summenanalyse von Cr und W aus CrW 70/30-Mischkristallen mit chromreicher Unterstruktur aus Beispiel 1;

Figur 9: ein Schliffbild von Cr W-Mischkristallen in Cu-Matrix aus Beispiel 2;

Figur 10: eine Röntgenfluoreszenz-Summenanalyse einer intermetallischen Cr_2Ta-Phase aus Beispiel 3;

Figur 11: eine REM-Aufnahme von Cr_2Ta-Körnern in Cr-Matrix aus Beispiel 3;

Figur 12: ein Schliffbild von Cr W C 70/28.2/1.8-Mischkarbid mit dendritischer Unterstruktur aus Beispiel 4;

Figur 13: ein Schliffbild von Cr W C 61/28/11 Mischkarbid aus Beispiel 4

[0024] Nachstehend wird nun die Erfindung im einzelnen erläutert.

[0025] Der pulvermetalurgisch hergestellte Verbundwerkstoff der vorliegenden Erfindung umfaßt eine Matrix aus einem Metall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200 °C, in der ein körniger Zusatz aus mindestens zwei Refraktärkomponenten eingebettet ist, wobei die Refraktärkomponenten Mischkristalle oder intermetallische Phasen voneinander umfassen.

[0026] Als Matrix des Verbundwerkstoffs eignen sich verhältnismäßig niedrigschmelzende Metalle mit guter elektrischer Leitfähigkeit, wie sie üblicherweise für Vakuumkontaktauflagen verwendet werden. Bevorzugt als Matrixmaterial sind Cu, Ag oder Al. Es können auch Legierungen dieser Metalle eingesetzt werden, ohne daß die Mengenverhältnisse kritisch sind.

[0027] Beispiele für Refraktärkomponenten, die sich zur Verwendung in dem Verbundwerkstoff der Erfindung eignen, sind die Metalle der Gruppen V b nämlich V, Nb und Ta, sowie Vl b des Periodensystems, nämlich Cr, Mo und W. Neben den Metallen in elementarer Form können auch Nitride, Carbide, Silicide oder Boride dieser Metalle (nachstehend als "Hartstoffe" bezeichnet) sowie Gemische davon oder Gemische der Hartstoffe mit den Metallen eingesetzt werden. Die Verwendung der genannten Hartstoffe kann die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes, beispielsweise dessen Gewicht, positiv beeinflussen. Bevorzugt als Refraktärkomponenten sind die Metalle Cr und W.

[0028] Das Mengenverhältnis der verwendenten Refraktärmetalle oder Hartstoffe ist nicht kritisch, solange gewährleistet ist, daß durch Erhitzen dieser Komponenten ein Mischkristall oder eine intermetallische Phase erhalten wird. Innerhalb der dadurch bestimmten Grenzen können die Mengenverhältnisse der Metalle oder Hartstoffe in weiten Bereichen schwanken. Es liegt auch innerhalb des Bereiches der Erfindung, wenn das Mengenverhältnis derart ist, daß nur zum Teil Mischkristalle oder intermetallische Phasen entstehen, während eine überschüssige Metallkomponente teilweise als Reinstoff verbleibt.

[0029] Vorzugsweise besteht der Refraktäranteil zu mindestens 1, bevorzugt mindestens 5, stärker bevorzugt mindestens 10 und insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% aus Mischkristallen und intermetallischen Phasen. Besonders bevorzugt liegt der Refraktäranteil zu mehr als 90% und insbesondere vollständig als Mischkristall bzw. intermetallische Phase vor.

[0030] Unter dem Begriff "Mischkristalle" sind homogene feste Lösungen der Refraktärmetalle bzw. Hartstoffe zu verstehen, deren Plätze im Kristallgitter durch die Atome der verschiedenen Metalle besetzt sind. Die Hartstoffe bildenden Atome mit kleinem Radius, können dabei auf Zwischengitterplätzen des metallischen Wirtgitters eingelagert sein; vgl. Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage 1998, S. 2705.

[0031] "Intermetallische Phasen" sind chemische Verbindungen aus zwei oder mehr metallischen Elementen, deren Struktur sich von jener der Metalle deutlich unterscheidet. Neben Phasen mit stöchiometrischer Zusammensetzung entsprechend den vorhandenen Valenzen gibt es auch solche, bei denen diese exakte Zusammensetzung nur einen Sonderfall in einem breiten Homogenitätsbereich darstellt. Spezielle Beispiele der intermetallischen Phasen sind die Laves-Phasen, Hume-Rothery-Phasen und Zintl-Phasen; vgl. Römpp Lexikon Chemie, 10. Auflage 1998, S. 1943.

[0032] Der Anteil der Refraktärkomponenten an der Gesamtmasse des Verbundwerkstoffes ist nicht besonders kritisch, beträgt jedoch in der Regel 15 bis 80, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil der Matrixmetalle in der Regel 20 bis 85, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Verbundwerkstoff der Erfindung mindestens eine Refraktärkomponente mit einem Schmelzpunkt in dem verhältnismäßig niedrigen Bereich von 1.500 bis

2.400 °C und mindestens eine zweite Refraktärkomponente mit einem verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt in dem Bereich von über 2.400°C. Beispiele für Refraktärkomponenten mit einem Schmelzpunkt im erstgenannten Bereich sind Cr und Nb, während Beispiele für die verwendbaren Refraktäkomponenten mit einem Schmelzpunkt über 2.400°C die Metalle Ta, Mo und W sind. Bevorzugtes Metall mit niedrigerem Schmelzpunkt ist Cr, bevorzugtes Metall mit einem höheren Schmelzpunkt is W. Auch in dieser Ausführungsform ist das Mengenverhältnis der Refraktärkomponenten vorzugsweise derart, daß beim Erhitzen zumindest zu einem erheblichen Teil ein Mischkristall oder eine intermetallische Phase entsteht.

[0034] Unter praktischen Gesichtspunkten, ist es wünschenswert, die jeweiligen Mengen der Refraktärkomponenten so auszuwählen, daß sie mit vertretbarem aparativem Aufwand zusammengeschmolzen werden können. Demgemäß sind Gemische aus 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Gew-% der niedriger schmelzenden Refraktärkomponente, z.B. Chrom und 10 bis 90, vorzugsweise 30-70 Gew.-% der höher schmelzenden Refraktärkomponente, z.B. Wolfram. Insbesondere eignet sich ein Gemisch aus etwa 70 Gew.-% Cr und 30 Gew.-% W. Insbesondere werden die Mengen der Refraktärkomponenten derart ausgewählt, daß sich die höher schmelzende Refraktärkomponente in Verbindung mit der niedriger schmelzenden Refraktärkomponente vollständig unter Bildung von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen auflöst.

[0035] Als erster Schrift zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes werden vollständig oder nahezu vollständig homogene Mischkristalle oder intermetallische Phasen dadurch erzeugt, daß mindestens zwei Refraktärkomponenten als Pulver innig gemischt und mit einem geeigneten Verfahren, das eine hohe Energiedichte im Schmelzvolumen erzeugen kann, schnell aufgeschmolzen, homogenisiert und ohne nennenswerte Entmischungen rasch wieder abgekühlt werden. Die Abkühlungsgeschwindigkeit sollte größer als 100K/min sein, da das polygonale Gefüge ansonsten zur Entmischung neigt. Der erkaltete Schmelzkuchen wird dann auf geeignete Weise zerkleinert und ein Mischkristallpulver gemäß der benötigten Korngröße abgesiebt. Das erhaltene Mischkristallpulver wird auf pulvermetallurgischem Wege nach einer der folgenden Möglichkeiten zusammen mit einem niedrigschmelzenden, gut elektrisch leitfähigem Matrixmetall zu dem gewünschten Verbundwerkstoff weiterverarbeitet:

- Sintern in fester Phase:
  Ein Metallpulver der niedrig schmelzenden Matrix und das erhaltene Mischkristallpulver werden gemischt, gepreßt und unterhalb des Schmelzpunktes des Matrixmetalls, bevorzugt unter Hochvakuum gesintert.
- Sintern in flüssiger Phase:
  Das erhaltene Mischkristallpulver wird gepreßt und bevorzugt unter Hochvakuum mit dem geschmolzenen Matrixmetall getränkt.

[0036] Die aus dem Sinterverfahren erhaltenen Formkörper sind, bedingt durch die bevorzugte Hochvakuumbehandlung im Vergleich zu konventionell unter Schutzgas gesinterten Teilen gasarm, d.h. sie enthalten verringerte Restgasanteile an O_2, N_2 oder H_2. Diese Rohlinge werden durch spangebende Endbearbeitung in Form von Scheiben, Ringen oder dergleichen zu geeigneten Kontaktstücken, die Verwendung in Vakuumschaltkammern finden, weiterverarbeitet.

[0037] Der Verbundwerkstoff der Vorliegenden Erfindung findet als Kontaktwerkstoff beispielsweise in Vakuumschaltkammern Verwendung. Besonders eignen sich die Verbundwerkstoffe der Erfindung zur Verwendung im Spannungsbereich von 1.000 bis 12.000 V und hier sind es wiederum die Verbundwerkstoffe aus mindestens jeweils einer Refraktärkomponente mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 1.500 bis 2.400 °C und mindestens einer Refraktärkomponente mit einem Schmelzpunkt von über 2.400 °C, die Mischkristalle oder intermetallische Phasen dieser Refraktärkomponenten mit Schmelzpunkten in jeweils einem der genannten Bereiche aufweisen.

[0038] Die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele erläutern einige bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung:

Beispiel 1:

[0039] 70 Gew.-% Cr-Metallpulver (Cr: ≥ 99,8 Gew.-%)
sowie 30 Gew.-% W-Metallpulver (W: ≥ 99,95 Gew.-%) werden gemischt, gepreßt und unter Vakuum oder Schutzgas erschmolzen. Die Schmelze wird abgeschreckt und so rasch wie möglich zum Erstarren gebracht (Abkühlungsgeschwindigkeit > 100 K/min). Die erhaltenen Mischkristalle aus W und Cr sind nahezu homogen in der Zusammensetzung und zeigen nur schwache Inhomogenitäten bezüglich der gegenseitigen Verteilung der Einzelkomponenten. Die erstarrte Schmelze zeigt eine einheitlich ausgebildete polygonale Kornstruktur (Figur 4). Die ursprünglich eingesetzten Metallkörnungen W bzw. Cr haben sich in der Schmelze vollständig aufgelöst und sind im Schmelzkuchen nicht mehr nachzuweisen.

[0040] Bei langsamer Abkühlung (Abkühlungsgeschwindigkeit < 100 K/min.) neigt das einheitliche polygonale Gefüge zu Entmischungen, es bildet sich eine dendritische Unterstruktur (Figur 5).

[0041] Durch Rasterelektronenmikroskopie lassen sich diese Ergebnisse wie folgt bestätigen:

[0042] Die Summenanalyse über eine größere Fläche von 0,5 x 0,7 mm^2 definiert das Gewichtsverhältnis Cr/W wie 70/30 entsprechend der Einwaage (Figur 6).

Eine Verteilungsanalyse W in Cr zeigt eine im wesentlichen gleichmäßige Verteilung von W in Cr (Figur 7). Diese Fläche entspricht der eines einheitlichen polygonalen Gefüges wie in Figur 4.

[0043] Eine festgestellte maximale Abweichung von dieser idealen Zusammensetzung zeigt die Summenanalyse über einen kleinen Bereich 20 x 28 μm^2 an einer als Dendrit ausgebildeten Unterstruktur mit Cr = 54 und W = 46 Gew.-% (Figur 8). Diese Fläche entspricht einem Ausschnitt Mischkristall mit Unterstruktur wie in Figur 5.

[0044] Anschließend wird der Schmelzkuchen vorgebrochen und vermahlen. Das erhaltene Mischkristallpulver wird auf ≤ 160 µm gesiebt und in fester Phase gesintert. Dazu werden 75 Gew.-% Cu-Metallpulver und 25 Gew.-% des erhaltenen CrW-Mischkristallpulvers gemischt, gepreßt und unterhalb des Schmelzpunktes von Kupfer unter Hochvakuum gesintert.

Beispiel 2:

[0045] Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben ein CrW-Mischkristallpulver hergestellt, auf ≤ 160 µm gesiebt und in flüssiger Phase gesintert. Dazu wird das erhaltene CrW-Mischkristallpulver in der Weise gepreßt und unter Hochvakuum mit flüssigem Kupfer getränkt, daß ein Formstück in der Zusammensetzung Cu 60 Gew.-% Cr/W 40 Gew.-% erhalten wird (Figur 9).

Beispiel 3:

[0046] 65 Gew.-% Cr-Metallpulver (Cr ≥ 99,8 Gew.-%) sowie 35 Gew.-% Tantalmetallpulver (Ta ≥ 99,9 Gew.-%) werden gepreßt und unter Vakuum oder Schutzgas erschmolzen.

[0047] Die Analyse des erhaltenen Schmelzkuchens zeigt polygonale, primär ausgeschiedene Körner der intermetallischen Phase Cr_2Ta in der Zusammensetzung CrTa 37/63 Gew-% (entsprechend 67 At.-% Cr und 33 At.-% Ta) (vgl. Figur 10). Diese sind von einer Matrix aus Cr-Metall umgeben (Figur 11). Dieses Versuchsergebnis folgt aus der vorgewählten Zusammensetzung des Grünlings aus den Metallkomponenten Cr und Ta nahe der eutektischen Zusammensetzung mit ≈ 34 Gew.-% Tantal. (vgl. Massalski *et al.,* Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Vol. 2, S. 1339).

[0048] Eine Ta-reichere Ausgangszusammensetzung bis hin zu einer Zusammensetzung mit 63 - 66 Gew.-% Ta erhöht den Anteil der Cr_2Ta-Phase zu Lasten der Cr-Phase bis hin zu reinem Cr_2-Ta.

[0049] Der Schmelzkuchen wird, wie in Beispiel 1 oder 2 ausgeführt, zerkleinert und mit Cu oder Ag auf pulvermetallurgischem Wege zu einem Metallverbund weiterverarbeitet.

Beispiel 4:

[0050] 70 Gew.-% Cr-Metallpulver sowie 30 Gew.-% WC-Pulver werden gemischt, gepreßt und unter Vakuum oder Schutzgas erschmolzen. Das hochschmelzende WC geht hierbei vollständig in der sich zuerst bildenden Cr-Schmelze in Lösung. Der Schmelzkuchen erstarrt zu einem CrW-Mischkarbid mit der nominellen Zusammensetzung Cr 70/W 28,2/C 1,8 Gew.-%. Die metallographische Analyse zeigt je nach Führung des Erstarrungs- und Abkühlvorganges lokale Inhomogenitäten in Form von kleineren oder größeren Dendriten (Figur 12). Die höherschmelzende Refraktärkomponente WC hat sich vollständig in dem neuen Mischkarbid aufgelöst.

[0051] Der Kohlenstoffanteil im Mischkarbid kann erhöht werden, wenn das reine Cr-Metall durch das verhältnismäßig niedrigschmelzende Cr_3C_2 (Smp. 1.850°C) ersetzt wird. Das entspricht der Bedingung aus Anspruch 3. Der Schmelzkuchen erstarrt dann mit einer nominellen Zusammensetzung von 61 Gew.-% Cr, 28 Gew.-% W und 11 Gew.-% C (Figur 13). Auch hier haben sich wiederum die ursprünglichen Karbide vollständig zu Gunsten eines neuen Mischkarbids aufgelöst.

[0052] Der Schmelzkuchen wird, wie in Beispiel 1 oder 2 ausgeführt, zerkleinert und mit Cu oder Ag auf pulvermetallurgischem Wege zu einem Metallverbund weiterverarbeitet.

[0053] In ähnlicher, aber nicht einschränkender Weise können an Stelle der hier verwendeten Refraktärkomponenten Carbide wie VC, NbC, TaC, TiC, Nitride wie TiN und TaN, Silicide wie Ta_2Si und V_3Si und Boride wie TiB_2 eingesetzt werden.

Beispiel 5:

[0054] Wie in Beispiel 4 ausgeführt werden weitere Schmelzkuchen in den Zusammensetzungen CrNb 50/50 Gew.-% sowie CrMo 70/30 Gew.-% gemischt, gepreßt, erschmolzen, anschließend zerkleinert, abgesiebt und zu den jeweiligen Verbunden mit Cu bzw. Ag weiterverarbeitet.

Patentansprüche

1. Pulvermetallurgisch hergestellter Verbundwerkstoff, umfassend eine Matrix aus einem Metall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C und einem in dieser Matrix eingebetteten körnigen Zusatz aus mindestens zwei Refraktärkomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Refraktärkomponenten Mischkristalle oder intermetallische Phasen voneinander umfassen.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Refraktärkomponenten 15 - 80, vorzugsweise 25 - 50 Gew.-%, und der Anteil der Matrix 20 - 85, vorzugsweise 50 - 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Verbundwerkstoffes, beträgt.

3. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine bzw. eine erste Gruppe der Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt im Bereich von 1.500 bis 2.400° C und eine zweite bzw. eine zweite Gruppe der Refraktärkomponenten einen Schmelzpunkt über 2.400° C aufweisen.

4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die höher schmelzende Refraktärkomponente sich in Verbindung mit der niedriger schmelzenden Refraktärkomponente vollständig in Form von der Bildung von Mischkristallen oder intermetallischen Phasen auflöst.

5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus mindestens einem der Metalle Cu, Ag und Al besteht.

6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Refraktärkomponenten aus Metallen der Gruppen V b, (V, Nb, Ta) und Vl b (Cr, Mo, W) des Periodensystems sowie deren Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden und Gemischen davon ausgewählt sind.

7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die niedriger schmelzende Refraktärkomponente in einer Menge von 10 - 90, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Refraktärkomponenten vorliegt.

8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine niedriger schmelzende Refraktärkomponente Cr und eine höher schmelzende Refraktärkomponente W ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein pulverförmiges Gemisch von mindestens zwei Refraktärkomponenten durch Erhitzen in einen Mischkristall oder eine intermetallische Phase umwandelt und das daraus durch Abkühlen und Zerkleinern gewonnene Pulver auf pulvermetallurgischem Weg mit einem Matrixmetall mit einem Schmelzpunkt von höchstens 1.200° C verbindet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch eines bzw. einer ersten Gruppe an Refraktärkomponenten mit einem Schmelzpunkt von 1.500 bis 2.400°C und eines zweiten bzw. einer zweiten Gruppe an Refraktärkomponenten mit einem Schmelzpunkt von über 2.400° C einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung unter Schutzgas oder Hochvakuum erfolgt.

12. Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als elektrischer Kontaktwerkstoff.

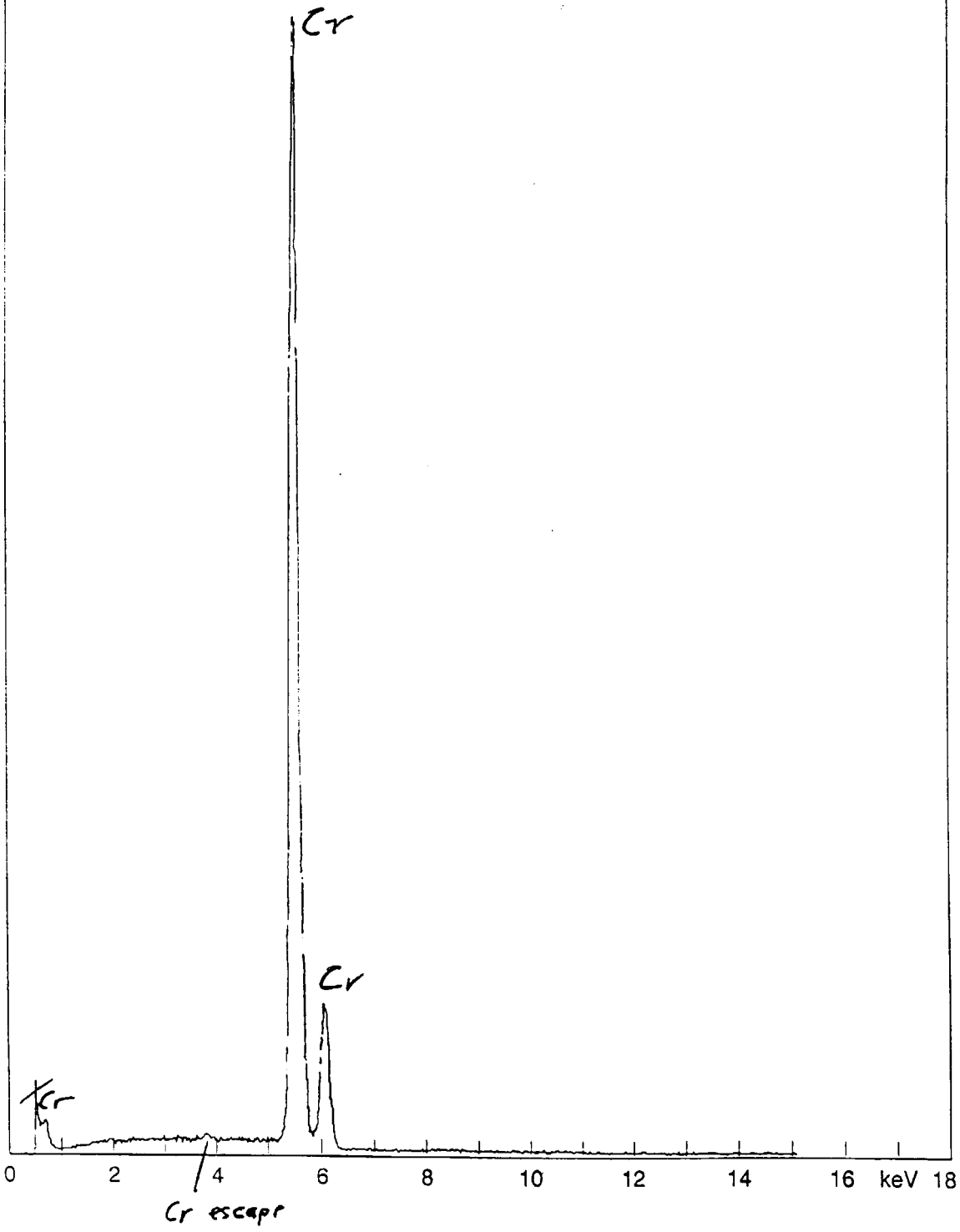
13. Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Schaltkontakt für Vakuumschaltkammern.

14. Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 13 im Spannungsbereich von 1.000 bis 12.000 V.

Figur 1

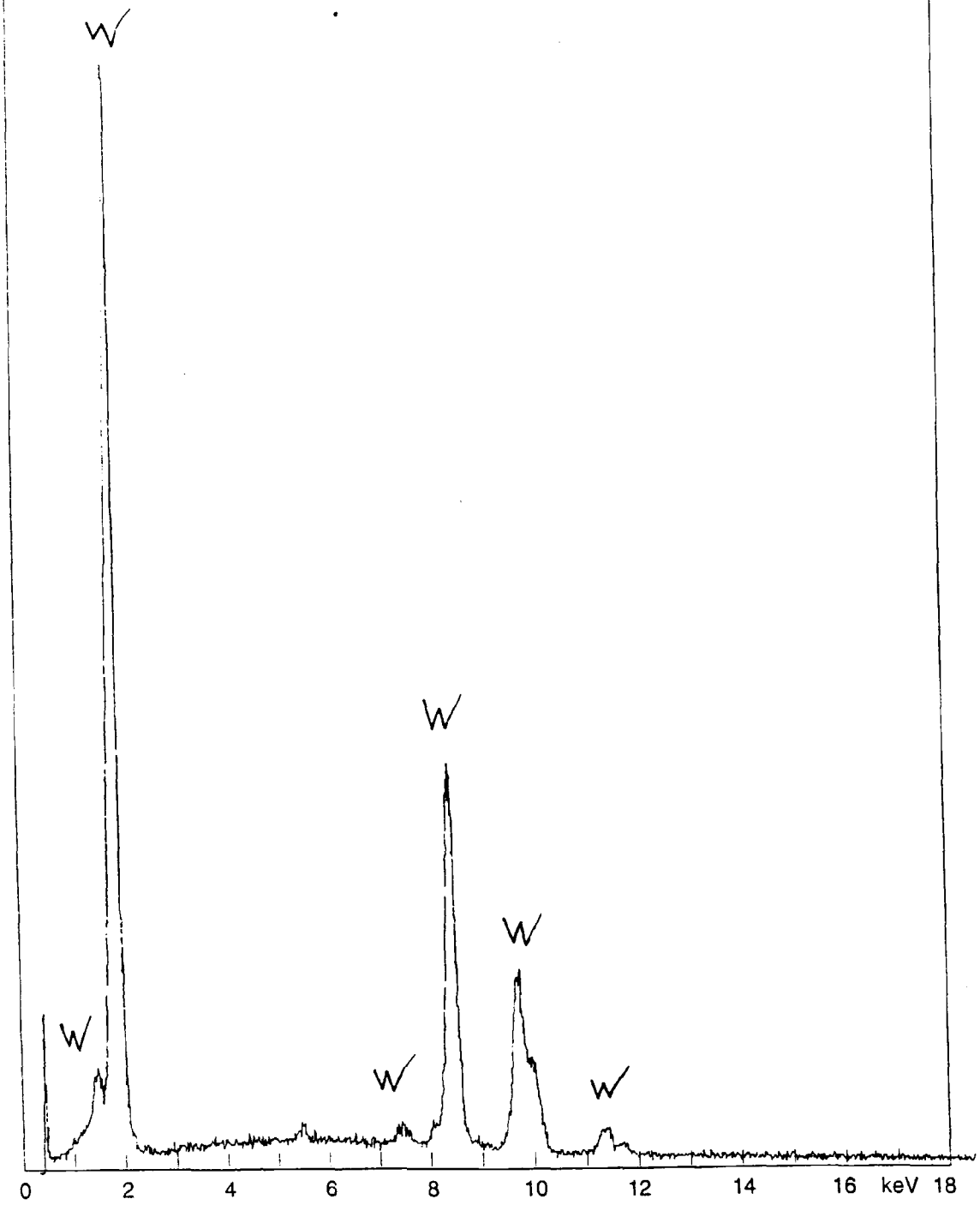
Figur 2

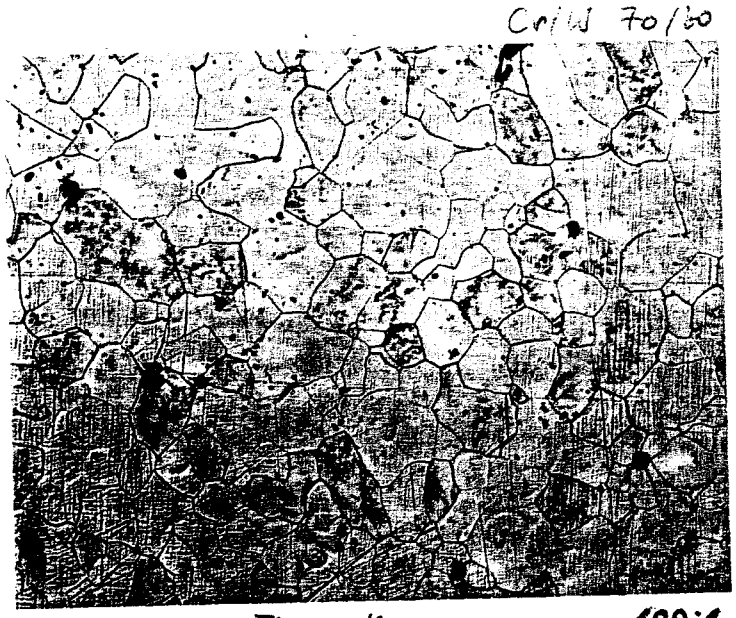
Im REM dunkles, graues 50-µm-Korn, Summenanalyse über 10 µm x 14 µm x 1,155 (Korrekturfaktor), 30 kV



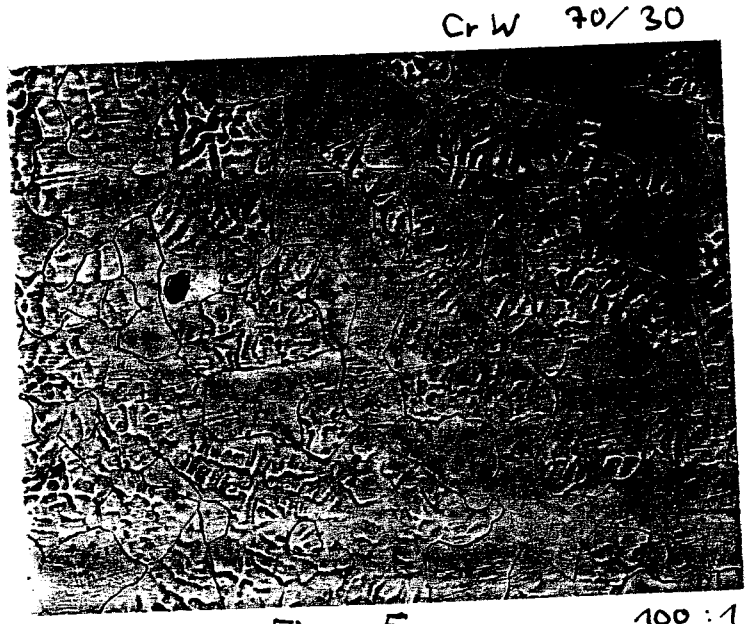
Figur 3

Ungeätzter Bereich, im REM helles 10-µm-Korn, Punktanalyse, 30kV





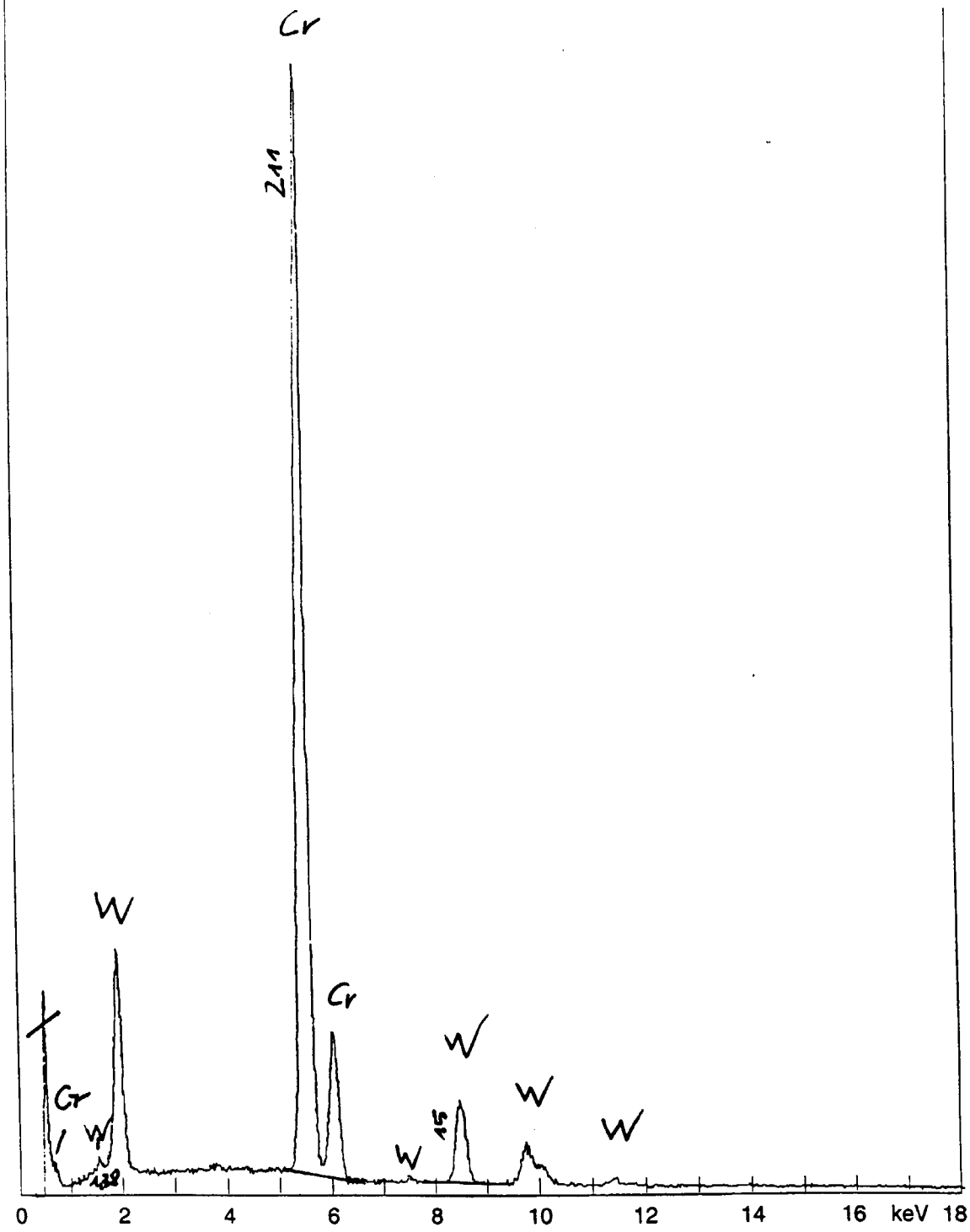
Figur 4 100:1

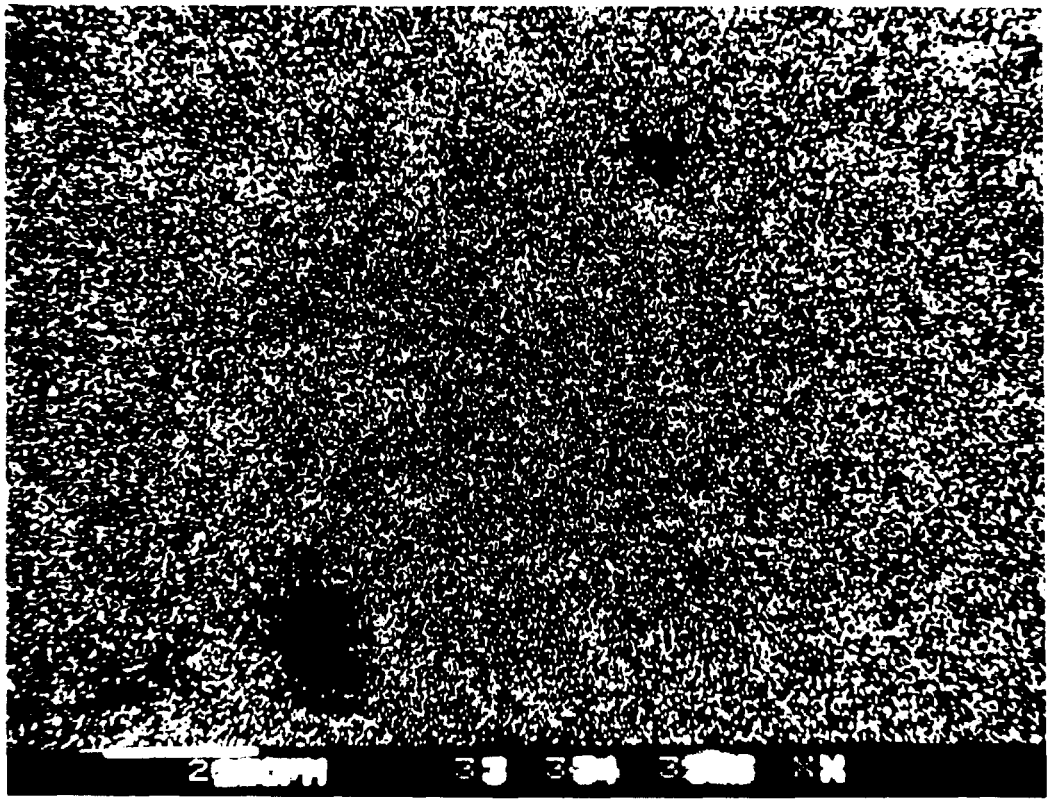


Figur 5 100 : 1

Figur 6

Summenanalyse über 0,5 mm x 0,7 mm x 1,155 (Korrekturfaktor), porenfreies Gebiet, 30 kV, Cr W 70/30

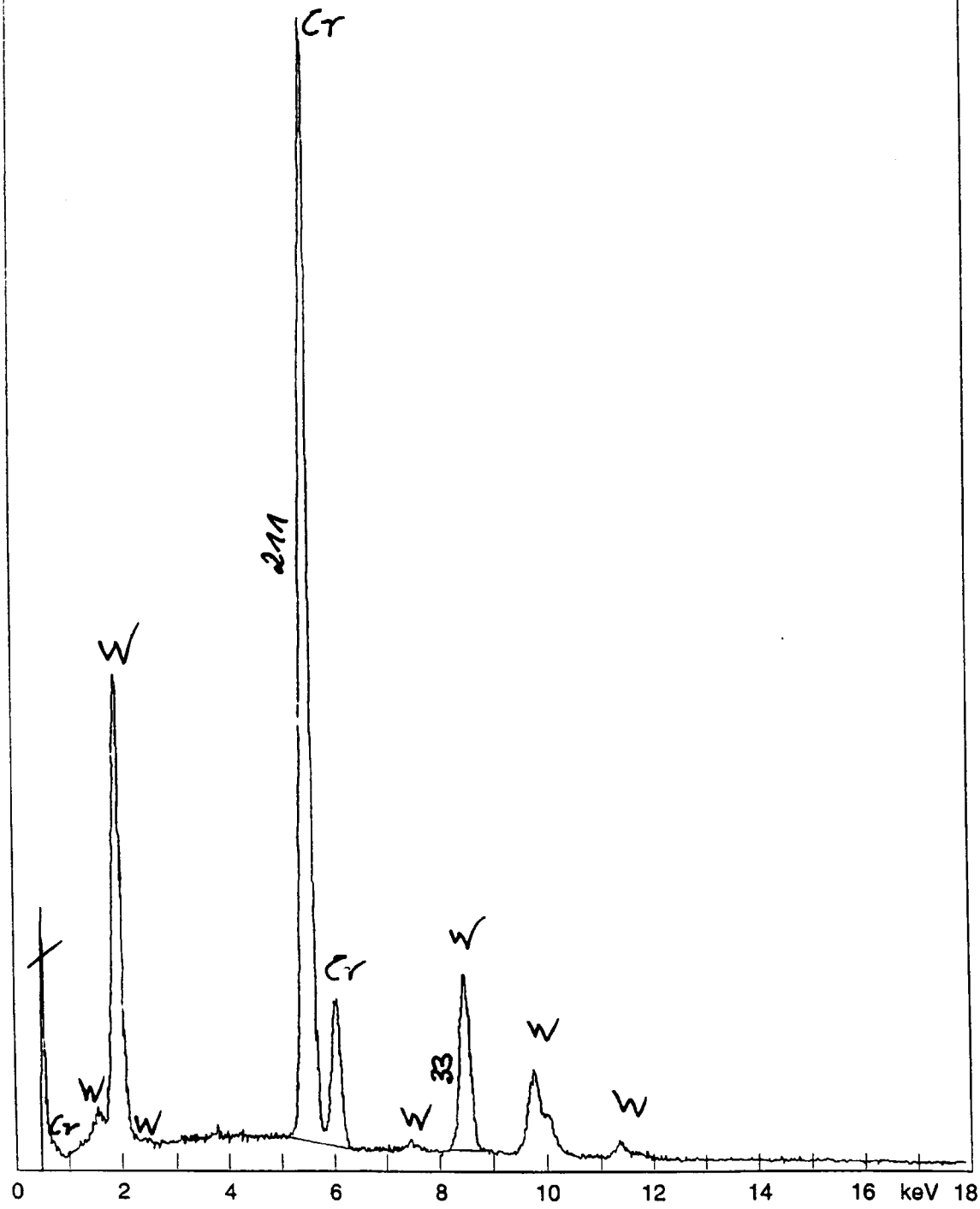




Figur 7

Figur 8

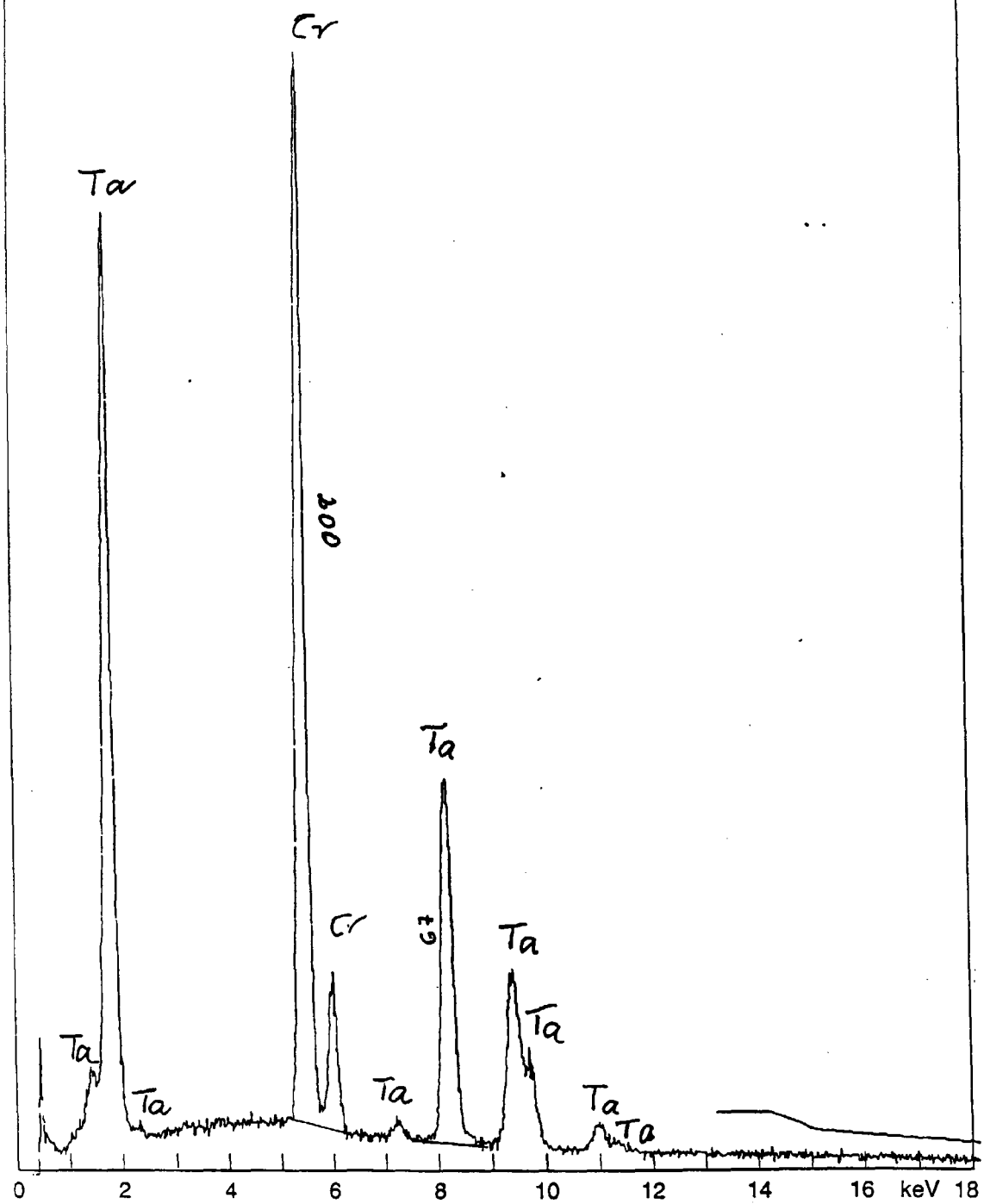
Im REM heller Dendriten-Kopf, Summenanalyse über 20 µm x 28 µm x 1,155 (Korrekturfaktor), 30kV, Cr W 70/30

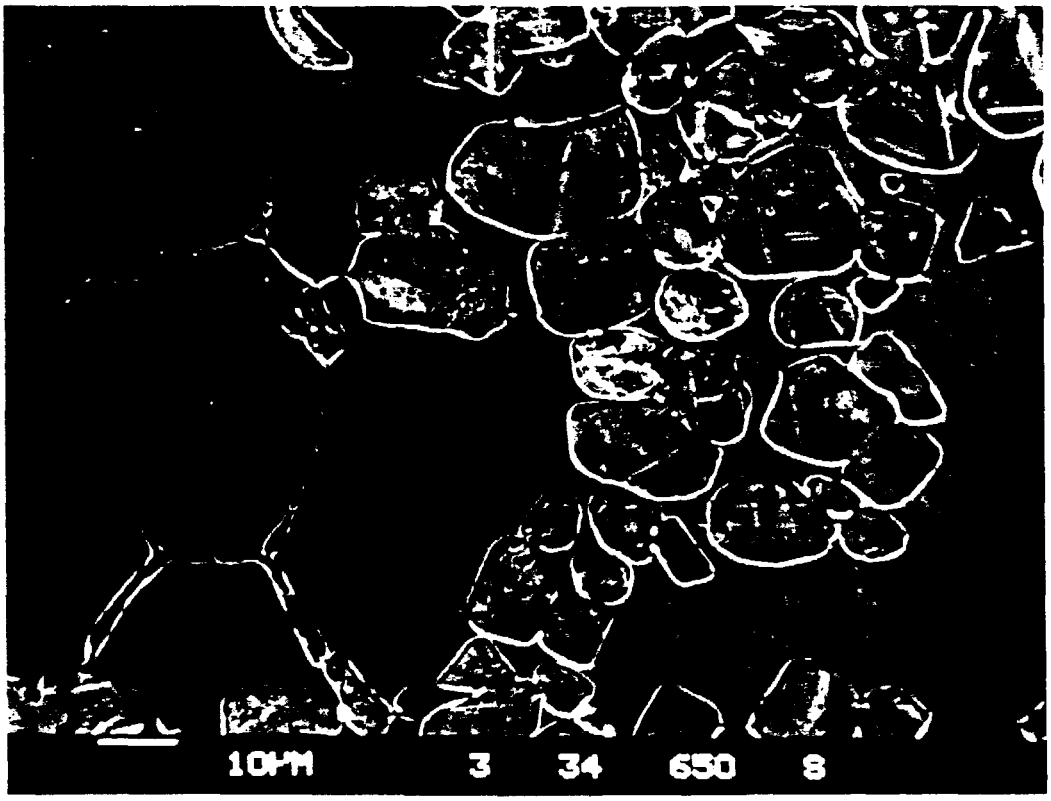


Figur 9 100:1

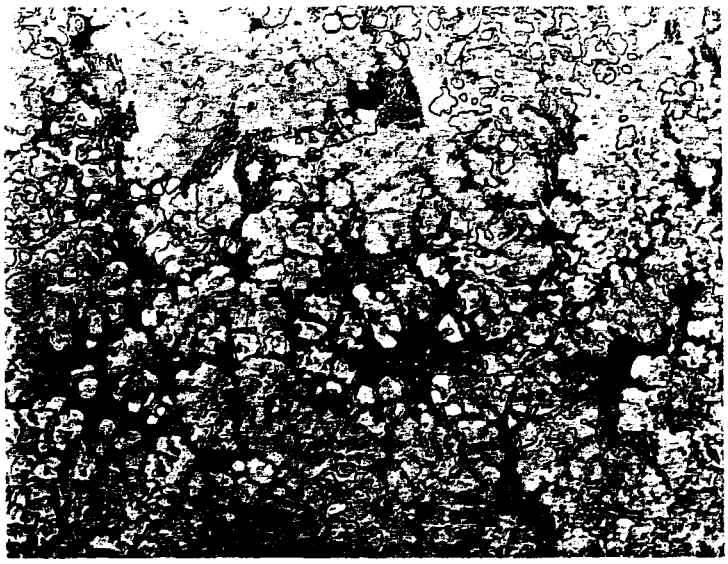
Figur 10

Rundes, primär erstarrtes 22-µm-Korn aus Fig. 11, Summenanalyse über 2 µm x 2,8 µm x 1,155 (Korrekturfaktor), 30 kV





Figur 11



Figur 12 100:1

Figur 13 200:1