



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 667 039 A5

⑤ Int. Cl. 4: B 32 B 15/04
B 32 B 31/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2676/85

⑦ Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Baden

㉒ Anmeldungsdatum: 24.06.1985

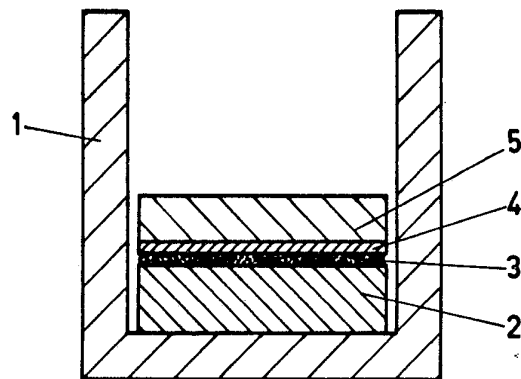
㉔ Patent erteilt: 15.09.1988

⑦ Erfinder:
Gessinger, Gernot, Dr., Birmenstorf AG
Sebalj, Renata, Rütihof-Baden

④ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1988

⑤ Verfahren zum Verbinden von kohlefaserverstärktem Graphit mit einem metallischen Trägerwerkstoff.

⑤ Kohlefaserverstärktes Graphit (2) wird mit einem metallischen Trägerwerkstoff verbunden mittels eines Hochtemperaturlotes (4) auf Cu- oder Ag-Basis, welches mindestens ein karbidbildendes Element, ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf in der Höhe von 1 bis 10 Gew.-% enthält, wobei das Lot aufgedampft, durch Eintauchen in eine Schmelze, in Pulver- oder Folienform auf den Graphit (2) aufgebracht wird. Bevorzugte Lote sind solche auf Cu-Basis mit 1 Gew.-% Cr, oder mit 10 Gew.-% Sn + 3 Gew.-% Ti, oder mit 20 Gew.-% Sn + 10 Gew.-% Ti. Bei grossen Unterschieden im Wärmeausdehnungskoeffizienten zusätzlich thermomechanische Sicherung durch Aufschumpfen des Trägerwerkstoffes.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Verbinden von kohlefaserverstärktem Graphit (2, 8) mit einem metallischen Trägerwerkstoff (5, 6), gekennzeichnet durch Löten mittels eines Hochtemperaturlotes (4) unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum, wobei ein Lot auf Cu- und/oder Ag-Basis verwendet wird, mindestens eines der karbidbildenden Elemente Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf in einem Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% enthält und dass das Lot (4) in geschmolzener, Pulver-, Folien oder Filmform oder durch Aufdampfen auf die zu verbindende Oberfläche des kohlefaserverstärkten Graphits (2, 8) aufgebracht, der metallische Trägerwerkstoff (5, 6) gegen letzteren angepresst und das Ganze in einem induktiv beheizten Ofen auf Löttemperatur gebracht und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verbesserung der Benetzbarkeit des kohlefaserverstärkten Graphits (2, 8) auf dessen mit dem metallischen Trägerwerkstoff (5, 6) zu verbindende Fläche vor dem Löten ein karbidbildendes Element in Form eines in einer organischen Flüssigkeit aufgeschlammten Pulvers (3) aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hochtemperaturlot (4) durch Eintauchen des Werkstücks aus kohlefaserverstärktem Graphit (8) in eine Schmelze des Lotes (4) auf letzteren aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Trägerwerkstoff (5) aus Molybdän besteht und das Hochtemperaturlot (4) aus 99 Gew.-% Cu und 1 Gew.-% Cr oder aus 87 Gew.-% Cu, 10 Gew.-% Sn und 3 Gew.-% Ti besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Trägerwerkstoff (6) aus einem niedriglegierten Stahl mit 0,3% C, 2,5 Gew.-% Cr und weiteren Zusätzen an Mo und V besteht und das Hochtemperaturlot aus 70 Gew.-% Cu, 20 Gew.-% Sn und 10 Gew.-% Ti besteht.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung geht von einem Verfahren zum Verbinden von kohlefaserverstärktem Graphit mit einem metallischen Trägerwerkstoff nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 aus.

Der direkten Verwendung von Graphit als Werkstoff stehen in vielen Fällen seine ungenügenden mechanischen Eigenschaften entgegen. Daher werden zahlreiche Graphit/Metall-Verbundwerkstoffe und -Konstruktionen vorgeschlagen. Es ist bekannt, Graphit mit einem metallischen Trägermaterial durch Löten mittels eines Hochtemperaturlotes unter Vakuum zu verbinden. Dabei ist auf den Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Graphit und dem Trägermetall zu achten, um die Wärmespannungen im Betrieb möglichst klein halten zu können. Es eignen sich daher nur ganz bestimmte Metalle als Trägerwerkstoffe. Unter diesen hat sich vorab Molybdän als Grundwerkstoff bewährt. Als Hochtemperaturlote werden meistens solche auf Cu- oder Ag-Basis verwendet (vgl. z.B. DE-A-2 527 325 und DE-A-2 527 326).

Kohlefaserverstärkter Graphit wird seiner ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wegen mehr und mehr in der Technik, speziell in der Hochtemperaturtechnik verwendet. Er muss jedoch gegen Oxydation geschützt werden und verlangt an den Kraftübertragungsstellen entsprechende Halterungen und Fassungen. Es besteht daher ein grosses Bedürfnis nach geeigneten Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit Metallen, Verbundwerkstoffen und Verbundkonstruktionen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Verbinden von kohlefaserverstärktem Graphit mit einem metallischen Trägerwerkstoff anzugeben, welches sich durch Einfachheit, Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit auszeichnet und die Herstellung temperaturwechselbeständiger Verbundwerkstoffe und -Konstruktionen gewährleistet.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 einen Schnitt (Aufriss) durch eine Vorrichtung und die zu verbindenden Bauelement,

Fig. 2 einen Längsschnitt durch eine aus mehreren Bauelementen zusammengesetzte Hilfsdüse für einen SF₆-Schalter.

In Fig. 1 ist schematisch ein Schnitt (Aufriss) durch eine Vorrichtung zum Löten und durch die zu verbindenden Bauelemente dargestellt. 1 ist ein Schutzriegel aus gesintertem Al₂O₃. Auf dessen Boden befindet sich ein kohlefaserverstärktes Graphitplättchen 2. Auf der Oberfläche von 2 sind Cr-Partikel 3 in Form einer Paste oder eines Pulvers aufgetragen. Auf diese Schicht ist die eigentliche Lotfolie 4, z.B. eine Cu/Sn/Ti-Legierung mit 10 Gew.-% Sn und 3 Gew.-% Ti, Rest Cu, gelegt. 5 ist ein mit den Graphitplättchen 2 zu verbindendes Molybdänplättchen. Letzteres kann, falls notwendig, zusätzlich mit einem Gewicht belastet sein (nicht gezeichnet).

Fig. 2 stellt den Längsschnitt durch eine aus mehreren Bauelementen zusammengesetzte rotationssymmetrische Hilfsdüse für einen elektrischen SF₆-Schalter dar. 6 ist eine mit einem Gewinde 11 versehene, abgesetzte Hülse aus Stahl: Im vorliegenden Beispiel ein niedriglegierter Stahl mit ca. 0,3 Gew.-% C, 2,5 Gew.-% Cr sowie weiteren geringen Zusätzen an Mo und V. 7 ist ein konischer Einsatz aus Graphit, 8 eine kohlefaserverstärkte Graphitkappe. Letztere ist mittels eines Graphitklebers 9 stirnseitig auf den konischen Einsatz 7 aufgeleimt. 10 ist ein Ring aus einer W/Cu-Legierung (z.B. 80 Gew.-% W, 20 Gew.-% Cu), welcher als Abschluss dient. Dieser Ring 10 ist mittels Gewinde 11 auf der Hülse 6 aus Stahl aufgeschraubt. Die gelöteten Flächen zwischen den Bauteilen 7 und 8 aus Graphit einerseits und der Hülse 6 aus Stahl andererseits sind mit dem Bezugszeichen 12 versehen.

Ausführungsbeispiel 1:

Siehe Fig. 1.

Ein kohlefaserverstärktes Graphitplättchen 2 wurde mittels eines Hochtemperaturlotes mit einem Molybdänplättchen 5 verbunden. Das kohlefaserverstärkte Graphitplättchen 2 hatte 30 × 40 mm Seitenlänge und 10 mm Dicke. Es wurde flach auf den Boden eines Schutzriegels 1 aus Al₂O₃ gelegt und mit einer Paste, bestehend aus einer Aufschlammung von Cr-Partikeln 3 in Toluol bedeckt. Die Cr-Partikel 3 hatten eine Korngrösse von weniger als 40 µm. Hierauf wurde das Ganze getrocknet, um das Lösungsmittel auszutreiben.

Die Pulverschicht der Cr-Partikel 3 mass durchschnittlich ca. 0,25 mm. Nun wurde eine Lotfolie 4 mit den Abmessungen 30 × 40 mm und einer Dicke von 0,3 mm auf die Pulverschicht gelegt und mit einem Molybdänplättchen 5 von 30 × 40 × 8 mm belastet. Das Hochtemperaturlot hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Sn = 10 Gew.-%
Ti = 3 Gew.-%
Cu = Rest

Die Lotfolie 4 wurde durch Vakuumschmelzen der Komponenten und Warmwalzen hergestellt. Nun wurde das Ganze in einen Vakuumschmelzofen eingebracht und induktiv auf eine Temperatur von 950° C erhitzt und während 5 min auf dieser Temperatur gehalten. Nach der Abkühlung wurde das Verbund-Werkstück einer Zugprobe unterworfen, welche eine ausgezeichnete Haftfestigkeit ergab.

Das Belegen des kohlefaserverstärkten Graphitplättchens 2 mit Cr-Partikeln 3 dient zur Erhöhung der Benetzbarkeit desselben durch das Hochtemperaturlot. Es können dafür ganz allgemein karbidbildende Elemente wie Cr, Ti etc. verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 2:

Siehe Fig. 2.

Es wurde eine rotationssymmetrische Hilfsdüse für einen elektrischen SF₆-Schalter unter anderem durch Löten von kohlefaserverstärktem Graphit und Stahl hergestellt. Zunächst wurde aus einem

Rundstab eine kohlefaserverstärkte Graphitkappe 8 herausgedreht. Dann wurde dieses Bauteil auf seiner äusseren Mantelfläche mit einer Lotschicht überzogen. Dabei wurde wie folgt verfahren: Im Vakuumofen wurde eine Schmelze der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Sn = 20 Gew.-%
Ti = 10 Gew.-%
Cu = Rest

Zwecks Halterung und Abdeckung der Innenfläche wurde in die Graphitkappe 8 ein auf deren Innenseite genau passendes, oben mit einer Aufhängevorrichtung versehenes gewöhnliches Graphitstück von unten eingeschoben. Das Ganze wurde nun im oberen Teil der Induktionsspule des Vakuumofens vorgewärmt, in die Schmelze abgesenkt, dort bei einer Temperatur von 950° C während 10 min belassen und langsam wieder aus der Schmelze gezogen. Dabei wurde der Ofen vor dem Eintauchen des Bauteils in die Schmelze kurz mit Argon geflutet, wieder evakuiert und nach dem Herausnehmen und während des Abkühlens des Bauteils nochmals mit Argon geflutet.

Ein zylindrisches Werkstück aus gewöhnlichem Graphit (Marke V 263 der Fa. Steinemann, Otelfingen, Schweiz) mit dem Aussendurchmesser und der Länge des Mantels des konischen Einsatzes 7 wurde nach dem oben beschriebenen Tauchverfahren auf seiner Mantelfläche mit Hochtemperaturlot belegt. Nachher wurde das Material im Kern herausgedreht und ein Bauelement gemäss konischem Einsatz 7 gefertigt. Der halbe Öffnungswinkel der innenliegenden Kegelfläche betrug 2030. Nun wurden die Stücke 7 und 8 an ihren Stirnseiten mittels Graphitkleber 9 zusammengeklebt und die vorgefertigte Hülse 6 aus Stahl auf den konischen Einsatz 7 aus Graphit und die kohlefaserverstärkte Graphitkappe 8 aufgeschraubt. Der Stahl enthielt neben 0,3 Gew.-% C und 2,5 Gew.-% Cr noch geringe Mengen von Mo und V. Durch das Aufschrumpfen wird eine grössere Sicherheit bei stark unterschiedlichen Ausdeh-

nungskoeffizienten der zu verbindenden Werkstoffe erzielt. Das Ganze wurde hierauf in einen Vakuumofen eingesetzt und bei 950° C während 10 min gelötet. Nach dem Abkühlen wurde noch ein Ring 10 aus einer W/Cu-Legierung (80 Gew.-% W, 20 Gew.-% Cu) mittels Gewinde 11 auf die Hülse 6 aufgeschraubt. Die gelöteten Flächen 12 dieser Verbundkonstruktion sind durch fette Linien hervorgehoben.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Ganz allgemein kann das Verfahren zum Verbinden von kohlefaserverstärktem Graphit mit einem metallischen Trägerwerkstoff mittels Hochtemperaturlot auf alle dazu geeigneten Werkstoffe angewendet werden. Als Hochtemperaturlote werden solche auf Cu- und/oder Ag-Basis mit mindestens einem karbidbildenden Element, ausgewählt aus der Gruppe Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf in einer Höhe von 1 bis 10 Gew.-% verwendet. Das Lot kann in geschmolzener Form durch Eintauchen in eine Schmelze, in Pulver-, Folien- oder Filmform oder durch Aufdampfen auf den kohlefaserverstärkten Graphit aufgebracht werden. Während des Lötvorgangs wird der Trägerwerkstoff durch Gravitation, Federkraft oder thermomechanische Kräfte (z.B. Schrumpfen) gegen die Lotfläche gepresst. Sowohl zum Aufbringen der Lotschicht wie zur Durchführung des Lötprozesses kann vorteilhafterweise ein Vakuum(Schmelz-) Ofen benutzt werden.

Zur Verbesserung der Benetzbarkeit des kohlefaserverstärkten Graphits wird vorzugsweise auf die zu lötende Fläche vor dem Löten eine Schicht aus Partikeln eines karbidbildenden Elements (Cr, Ti) in Pulver-, Pasten- oder anderer Form, z.B. Aufschlammung in einem Alkohol (Toluol, Äthanol etc.) aufgebracht.

Ausser den in den Beispielen angegebenen Loten eignet sich ferner ein Lot folgender Zusammensetzung:

Cr = 1 Gew.-%
Cu = Rest.

FIG.1

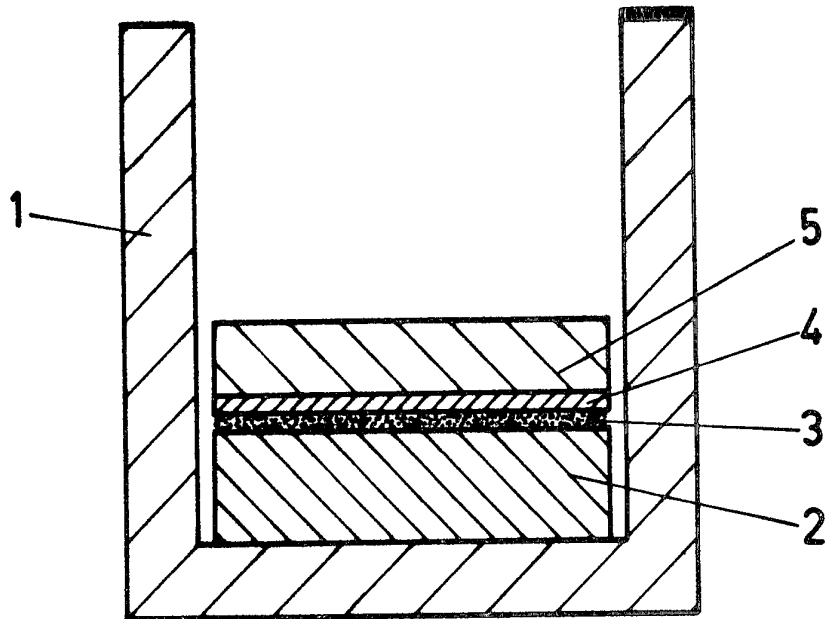


FIG.2

