



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00276

(22) Data de depozit: 21/05/2020

(41) Data publicării cererii:

29/11/2021

BOPI nr. 11/2021

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• LUNGU MAGDALENA VALENTINA,
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7P, SC. 7,
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• ION IOANA, STR.LILIACULUI NR. 7B,
SAȚ PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;
• TĂLPEANU DORINEL,
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI,
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• MARIN MIHAI, STR.ZBOINA NEAGRĂ,
NR.9, BL.117, SC.1, ET.3, AP.19,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• MARINEȘCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI, NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• SBĂRCEA BEATRICE GABRIELA,
BD.THEODOR PALLADY NR.30C, BL.T2,
ET.5, AP.57, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;

• LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• GODEANU PETRIȘOR,
STR.MIHAIL SEBASTIAN, NR.137, BL.V79,
SC.2, AP.42, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• BARBU ALEXANDRA CĂTĂLINA,
ȘOS.COLENTINA, NR.56, BL.100, SC.A,
ET.8, AP.37, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **MATERIALE DE CONTACT ELECTRIC PE BAZĂ
DE WOLFRAM-CUPRU-OXID DE GRAFENĂ ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale de contact electric pe bază de wolfram - cupru - oxid de grafenă W-Cu-GO și la un procedeu de obținere a acestora, materialele fiind folosite pentru realizarea contactelor electrice de arc cum sunt inelele de protecție și vârfulurile de contact, destinate echipării unei game largi de aparate de comutație de medie și înaltă tensiune. Materialele conform invenției au următorul conținut exprimat în procente masice: 75...80% W și 20...25% Cu, aditivat cu 0,5% GO și se prezintă sub formă de semifabricate cilindrice cu diametrul cuprins între 20...60 mm și înălțimea de 3...10 mm. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) dozarea în proporție stoichiometrică a pulberii de W cu particule microcristaline poliedrice având diametrul mediu Fisher de 4,2 μm și densitatea aparentă de 3,55 g/cm³, a pulberii de Cu cu granulația < 63 μm și densitatea aparentă de 1,6 g/cm³ și a pulberii de GO compusă din GO multistrat având dimensiunea laterală de 5...15 nm și înălțimea de

10...15 nm cu un conținut masic de 73...75% C, 23...24% O și 1,3...1, 7% N și densitatea aparentă de 0,24 g/cm³,

b) o cantitate cuprinsă între 500...1000 g din pulberile compozite de W-Cu-GO se introduc într-o soluție de alcool etilic p.a. cu volumul de 450...900 ml și se omogenizează la temperatura camerei cu un agitator mecanic cu turația de 300...350 rpm, timp de 2...3 ore, după care se usucă timp de 6...8 h într-o etuvă vidată, la temperatura de 80...90°C,

c) după uscarea pulberii de W-Cu-GO se introduc în stare negranulată într-o matrită de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 20,8...60,8 mm, utilizând folii de grafit cu grosimea de 0,4 mm, apoi se presează uniaxial și se sinterizează într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie în vid, rezultând la final semifabricate cilindrice sinterizate cu o densitate cuprinsă între 13,59...14,41 g/cm³ și duritatea indentată de 3,23...4,08 GPa.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



MATERIALE DE CONTACT ELECTRIC PE BAZĂ DE WOLFRAM-CUPRU-OXID DE GRAFENĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la materiale de contact electric pe bază de wolfram-cupru-oxid de grafenă (W-Cu-GO) cu proprietăți fizico-mecanice performante și procedeu de obținere a acestora pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact) destinate echipării unei game largi de aparate de comutație de medie și înaltă tensiune cu funcționare în ulei mineral electroizolant sau hexafluorură de sulf (SF_6), cum ar fi întreruptoarele de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF_6 .

Materialele de contact electric pe bază de W-Cu-GO, conform invenției, sunt obținute din pulberi compozite de W-Cu-GO, având un conținut masic de 75-80 % W și 20-25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, care se omogenizează pe cale umedă într-o soluție de alcool etilic, apoi se usucă și se consolidează rapid printr-un procedeu modern al metalurgiei pulberilor, de sinterizare în plasmă de scânteie, sub formă de semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, cu proprietăți fizico-mecanice performante, care se prelucrează mecanic pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact) destinate echipării întreruptoarelor de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF_6 .

Se cunoaște faptul că materialele de contact pe bază de W-Cu se obțin prin tehnici ale metalurgiei pulberilor, deoarece W și Cu prezintă diferențe semnificative între proprietățile fizico-mecanice. W este un element refractar, în timp ce Cu este un element moale, maleabil și ductil. La temperatura de 20°C , densitatea W ($19,32 \text{ g/cm}^3$) este de circa 2,2 ori mai mare decât cea a Cu ($8,96 \text{ g/cm}^3$), coeficientul de dilatare termică a Cu ($16,6 \times 10^{-6}/\text{K}$) este de circa 3,7 ori mai mare decât cel al W ($4,5 \times 10^{-6}/\text{K}$), conductivitatea termică a Cu ($403 \text{ W}/(\text{mK})$) este de circa 2,3 ori mai mare decât cea a W ($174 \text{ W}/(\text{mK})$), conductivitatea electrică a Cu ($59,8 \text{ MS}/\text{m}$) este de circa 3,3 ori mai mare decât cea a W ($18,2 \text{ MS}/\text{m}$), modulul de elasticitate al W (411 GPa) este de circa 2,8 ori mai mare decât cel al Cu (145 GPa), iar rezistența mecanică a W (550 MPa) este de circa 4,6 ori mai mare decât cea a Cu (120 MPa). De asemenea, temperatura de topire a W (3410°C) este de circa 3,2 ori mai mare decât cea a Cu (1083°C), structura cristalină a W este cubică cu volum centrat (CVC), iar cea a Cu este cubică cu fețe centrate (CFC). Conform diagramei de faze în sistemul W-Cu, materialele compozite pe bază de W-Cu nu prezintă solubilitate reciprocă a componentelor sistemului în stare solidă, solubilitatea W în Cu lichid este neglijabilă ($<10^{-3} \%$ atomice), nu se formează compuși intermetalici, iar udabilitatea W de către Cu lichid este neglijabilă în condiții standard și redusă în vid ultra înalt [1], [2].

Avantajul major al tehnicilor metalurgiei pulberilor constă în obținerea de materiale compozite prin combinarea și păstrarea proprietăților componentelor individuale. Astfel, materialele compozite pe bază de W-Cu pot să prezinte atât rezistență mare la eroziunea arcului electric, rezistență mare la șoc termic și mecanic și coeficient scăzut de dilatare termică (datorită W), cât și conductivitate termică și electrică bună (datorită Cu), proprietăți care variază funcție de compoziția chimică a materialelor W-Cu.

Proprietățile materialelor de contact pe bază de W-Cu sunt influențate de conținutul elementelor componente, proprietățile pulberilor inițiale și a celor compozite (puritatea, dimensiunea și forma particulelor) care depind de metoda de sintetizare, precum și de metodele de consolidare și densificare a pulberilor compozite prin tehnicile metalurgiei pulberilor.

Pulberile compozite pe bază de W-Cu se pot produce prin metode mecanice (omogenizare mecanică sau aliere mecanică și măcinarea în mori cu energie înaltă), metode chimice și cele termo-chimice. Metodele de sinteză chimică pe cale umedă includ metode de co-precipitare, poliol, sinteză hidrotermală, sol-gel, sinteza prin combustie la temperatură joasă, etc. [2]. Metodele mecanice sunt utilizate mai des, deoarece permit obținerea mai facilă a unor cantități mai mari de pulberi compozite, la prețuri de cost mai reduse.

Se cunoaște faptul că metodele de realizare a pulberilor compozite și a materialelor de contact electric pe bază de W-Cu variază semnificativ între producători [1-16]. Ca urmare, materialele de contact prezintă valori diferite ale proprietăților fizico-mecanice, care conduc la valori diferite ale proprietăților funcționale, cum ar fi rezistența la eroziunea arcului electric, rezistența la șoc termic și mecanic, rezistența de contact și rezistența la sudură în serviciu.

În scopul obținerii de materiale de contact pe bază de W-Cu sunt cunoscute următoarele procedee clasice ale metalurgiei pulberilor [1-6]:

- presarea de compacte (schelete) poroase pe bază de W, sinterizarea acestora în stare solidă la temperaturi de până la 2200°C și infiltrarea scheletelor poroase de W cu o anumită cantitate de Cu topit la temperaturi de 1150-1400°C în atmosferă controlată, preferabil în hidrogen;

- sinterizarea activată în stare solidă la temperaturi de sinterizare mai mici decât temperatura de topire a Cu (1083°C), când în compozitele pe bază de W-Cu se introduc cantități mici (de regulă 0,5-1 % masice) de elemente de adaos, cum ar fi elemente de tranziție (uzual Ni, Co, Fe, etc.);

- sinterizarea cu fază lichidă a compactelor presate din pulberi compozite pe bază de W-Cu la temperaturi de sinterizare mai mari decât temperatura de topire a Cu (1083°C) în atmosferă controlată preferabil în hidrogen;

Procedeul care constă în presarea, sinterizarea și infiltrarea scheletelor poroase de W cu topitură de Cu este cel mai des utilizat procedeu pentru realizarea pe scară largă de materiale de contact pe bază de W-Cu, având un conținut masic de 50-85 % W, restul % Cu. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că este un procedeu de durată mare și energofag, sinterizarea având loc la temperaturi înalte, timpul de menținere pe palierul de sinterizare fiind de câteva ore, iar vitezele de creștere și răcire a temperaturii sunt scăzute (maxim 10-15°C/min), care conduc la durate mari de procesare, de peste 8 h. Folosirea gazelor de lucru în timpul proceselor de sinterizare și infiltrare (hidrogen, azot, argon) contribuie la creșterea prețului de cost al materialelor de contact. De asemenea, obținerea compozitelor cu microstructură omogenă și densitate înaltă este dificilă, mai ales în cazul compozitelor cu un conținut ridicat de W, iar microstructura materialelor de contact poate fi neomogenă datorită insolubilității reciproce dintre W și Cu și a unghiului mare de contact dintre Cu lichid și W. În plus, în timpul infiltrării la temperaturi înalte poate avea loc scurgerea Cu lichid din scheletele de W și segregarea unei cantități de Cu pe suprafețele de contact ale materialelor compozite, care necesită prelucrări mecanice ulterioare.

Avantajul procedurii de sinterizare activată în stare solidă constă în faptul că elementele de adaos de tip elemente de tranziție (uzual Ni, Co, Fe, etc.) îmbunătățesc sinterabilitatea, prin reducerea energiei de activare a sinterizării și permit folosirea unor temperaturi de sinterizare mai mici decât în cazul sinterizării neactivate. Deși elementele de tranziție contribuie la creșterea densității, astfel încât se pot obține densități relative mai mari decât 95-97 % din densitatea teoretică, precum și la creșterea durității, dezavantajul constă în înrăutățirea conductivității electrice și termice a compozitelor, care conduc la scăderea performanțelor funcționale.

Sinterizarea cu fază lichidă se realizează în trei etape principale, care constau în (1) rearanjarea particulelor, (2) aducere în stare lichidă, difuzia și precipitarea Cu și (3) sinterizarea în stare solidă a W. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că se pot realiza materiale de contact pe bază de W-Cu, având doar un conținut redus de Cu de 5-15 % volumetrică [1].

În timpul proceselor clasice de sinterizare în fază solidă sau lichidă are loc creșterea dimensiunii particulelor compozitelor pe bază de W-Cu datorită apariției gradientilor mari de temperatură, de peste 10°C, care contribuie la contracții semnificative ale compozitelor, apariția defectelor (fisuri, deformări), o densificare mai

scăzută (densitatea relativă de 90-95 % din densitatea teoretică) și microstructuri neomogene, care înrăutățesc proprietățile compozitelor.

Procedeele moderne ale metalurgiei pulberilor de realizare materiale de contact pe bază de W-Cu includ: (i) presarea izostatică la rece urmată de sinterizare și infiltrare, (ii) presarea izostatică la cald, (iii) sinterizarea cu microunde, (iv) sinterizarea cu laser, (v) sinterizarea la presiune ultra înaltă, (vi) extrudarea la cald, (vii) extrudarea hidrostatică la cald, (viii) sinterizarea în plasmă de scânteie (sinterizarea asistată de câmp electric) [7-14].

Avantajele procedeelelor moderne, cum ar fi sinterizarea în plasmă de scânteie și sinterizarea cu microunde constau în faptul că se pot realiza materiale de contact pe bază de W-Cu cu microstructură omogenă, densitate înaltă și duritate mare, într-un mod controlat și rapid în tot volumul materialului procesat, cu presiuni de presare mai mici, temperaturi de sinterizare inferioare și viteze mai mari de încălzire și de răcire decât cele utilizate în procedeele clasice, dar selectarea parametrilor de procesare este de mare importanță pentru obținerea de materiale performante.

Dezavantajul procedeelelor moderne constă în faptul că obținerea de materiale de contact pe bază de W-Cu se face în general pe scară mică, la nivel de laborator, pentru compozite sinterizate de dimensiuni mici, deoarece necesită echipamente specifice, etape tehnologice complexe și uneori costuri financiare mai mari decât costurile aferente procedeelelor clasice.

Prin documentul RO 2017-01033 [12] sunt cunoscute materiale de contact electric pe bază de W-Cu și un procedeu de realizare a acestora prin sinterizarea în plasmă de scânteie a unor amestecuri mecanice de pulberi microcristaline pure de W, Cu și Ni, cu un conținut masic de 70-75 % W, restul fiind % Cu și 0-1 % Ni, care au fost omogenizate mecanic timp de 16 h, apoi introduse în stare negranulată într-o matriță de grafit, presate și sinterizate în vid de 10 kPa, la presiunea de presare de 60-70 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 1045-1055°C, viteza de creștere a temperaturii de 75-100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10-30 minute, viteza de răcire de 50-100°C/min, sub acțiunea a 12-24 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2-4 ms, pauză între impulsuri de 1-2 ms și pauză suplimentară de 6-12 ms, obținându-se semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 30-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, densitatea de 14,19-14,75 g/cm³, densitatea relativă de 96,5-99 %, duritatea Vickers HV1/15 de 279-354, modulul de elasticitate de 164-192 GPa și rezistivitatea electrică de 3,64-7,14 μΩ·cm, care prezintă prelucrabilitate mecanică bună pentru realizarea de contacte de arc cu

formă complexă de tip inele de protecție și vârfuri de contact destinate echipării unor întreruptoare de medie și înaltă tensiune, cu comutație în ulei sau gaz SF₆.

Folosirea grafenei sau derivaților acesteia, cum ar fi oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus (rGO) ca elemente de adaos în materialele de contact electric pe bază de W-Cu în vederea îmbunătățirii performanțelor acestora constituie preocupări recente ale specialiștilor din domeniu. În literatura de specialitate sunt doar câteva studii referitoare la obținerea de materiale de contact electric pe bază de W-Cu aditivate cu grafene, GO sau rGO și consolidate prin sinterizare și infiltrare sau prin sinterizare în plasmă de scânteie [13-16].

Prin articolul [15] sunt cunoscute materiale compozite pe bază de W-Cu aditivate cu grafene și un procedeu de realizare a acestora pornind de la pulberi compozite de W-Cu, având un conținut masic de 70 % W și 30 % Cu, aditivate cu 0,1 %, 0,5 % și 1 % masice de grafene, diametrul mediu al particulelor de W de 5-7 μm, diametrul particulelor de Cu de 48 μm și grafene multistrat cu un conținut de 95,89 % atomice C și 4,11 % atomice O, la care pulberile compozite de W-Cu au fost introduse într-o soluție de alcool etilic și omogenizate cu un agitator mecanic timp de 30 minute, iar cantitatea necesară de grafene a fost dispersată în alcool etilic și ultrasonată timp de 5 minute, după care suspensia de grafene a fost adăugată în suspensia de W-Cu și agitată timp de 20 minute, apoi șlamul de pulberi compozite de grafene/W-Cu a fost omogenizat într-o moară planetară de înaltă energie, cu bile din oțel inox cu diametrul de 0,5 mm, 2 mm și 5 mm, timp de 8 h cu 800 rpm, cu un raport masic de bile la pulberi de 5:1, după care șlamul rezultat a fost uscat în vid, la temperatura de 50°C, timp de 24 h, rezultând pulberile compozite de grafene/W-Cu, care au fost compactate sub formă cilindrică cu diametrul de 11 mm și înălțimea de 5 mm, cu un grad de compactare de 85 %, apoi au fost sinterizate și infiltrate în atmosferă de hidrogen, la temperatura de sinterizare de 1350°C, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 90 minute, obținându-se piese cilindrice sinterizate cu densitatea de minim 12,859 g/cm³, densitatea relativă de 97,2-98,4 % din densitatea teoretică, duritatea Brinell de maxim 208 și conductivitatea electrică de 22,2-26,7 MS/m. Testarea funcțională în vid a materialelor de contact W-Cu 70-30 aditivate cu 0,5 % grafene a relevat un comportament bun la stingerea arcului electric și rezistență mare la eroziunea arcului electric [16].

Prin articolul [13] sunt cunoscute materiale compozite pe bază de W-Cu aditivate cu 0,8 % masice de cupru acoperit cu un strat de grafene (Cu@Gr) și un procedeu de realizare a acestora, pornind de la pulberi compozite de W-Cu, având un conținut masic de 80 % W și 20 % Cu, aditivate cu 0,8 % masice de Cu@Gr, diametrul particulelor de

W de maxim 53 nm, diametrul mediu al particulelor de Cu de 5-7 μm și Cu@Gr obținute printr-o metodă de placare electrochimică, cu grosimea grafenei de 1,5 nm, la care pulberile compozite de W-Cu și Cu@Gr au fost omogenizate mecanic timp de 24 h, cu bile din agat cu diametrul de 2 mm, în atmosferă de argon, după care pulberile compozite Cu@Gr/W-Cu au fost compactate cu presiunea de presare de 600 MPa sub formă cilindrică cu diametrul de 11 mm și înălțimea de 4 mm, apoi au fost sinterizate în plasmă de scânteie într-o matriță de grafit, în atmosferă de argon, cu presiunea de presare de 30 MPa, temperaturi de sinterizare de 1280-1350°C cu gradient de temperatură de $\pm 5^\circ\text{C}$, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10 minute și viteza de creștere a temperaturii de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, obținându-se piese cilindrice sinterizate cu densitatea relativă de 99,1 % din densitatea teoretică, microduritatea Vickers HV_{0,5/10} de 278, conductivitatea electrică de 38,512 MS/m și conductivitatea termică de 264 W/(mK). Schema de impulsuri, viteza de răcire și presiunea gazului de lucru nu au fost precizate, deși sunt parametri importanți în procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie, care influențează caracteristicile tehnice ale materialelor de contact. De asemenea, caracteristicile funcționale ale materialelor de contact obținute nu au fost studiate.

Prin articolul [14] sunt cunoscute materiale compozite pe bază de W-Cu aditivate cu rGO și un procedeu de realizare a acestora pornind de la pulberi compozite de W-Cu, având un conținut masic de 80 % W și 20 % Cu, aditivate cu 2 % volumetric de rGO, diametrul mediu al particulelor de W de 20 μm , diametrul mediu al particulelor de Cu de 5-7 μm și fulgi de GO cu lungimea de 0,6-4,8 μm și grosimea de 2-7 nm, la care pulberile compozite de W-Cu au fost omogenizate mecanic timp de 10 h, cu viteza omogenizatorului de 300 rpm și un raport de bile la cantitatea de pulberi de 20:1, iar cantitatea necesară de GO a fost dispersată în 500 ml alcool etilic și ultrasonată timp de 30 minute, după care pulberile compozite de W-Cu au fost adăugate în suspensia de GO, apoi au fost agitate mecanic timp de 1 h la temperatura de 40°C , după care șlamul de GO/W-Cu a fost uscat la temperatura de 50°C , timp de 24 h și redus în atmosferă de hidrogen, la temperatura de 350°C , timp de 2 h, rezultând pulberile compozite de rGO/W-Cu care au fost sinterizate în plasmă de scânteie într-o matriță de grafit cu diametrul interior de 40 mm, în vid, cu presiunea de presare de 80 MPa, temperatura de sinterizare de 1050°C , timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10 minute și viteza de creștere a temperaturii de $100^\circ\text{C}/\text{min}$, obținându-se piese cilindrice sinterizate cu densitatea relativă de 98,8 % din densitatea teoretică, duritatea Vickers HV_{0,2/10} de 365, limita de curgere de 435 MPa și rezistența la întindere de 601 MPa. Schema de impulsuri, viteza de răcire și înălțimea piesei rezultate nu au fost precizate, deși sunt

factori importanți care influențează caracteristicile tehnice ale materialelor de contact. De asemenea, caracteristicile electrice și funcționale ale materialelor de contact obținute nu au fost studiate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO, prin consolidarea și densificarea rapidă a pulberilor compozite fine de W-Cu-GO, având un conținut masic de 75-80 % W și 20-25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, sub formă de semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, cu proprietăți fizico-mecanice performante, printr-un procedeu de sinterizare în plasmă de scânteie, pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact) necesare echipării unor întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.

Materialele de contact electric pe bază de W-Cu-GO și procedeu de obținere, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că sunt realizate din pulberi compozite fine de W-Cu-GO, având un conținut masic de 75-80 % W și 20-25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, constituite din pulbere de W cu particule microcristaline de formă poliedrică, diametrul mediu Fisher de 4,2 μm și densitatea aparentă de 3,55 g/cm³, pulbere de Cu având particule microcristaline de formă dendritică cu dimensiunea maximă de 63 μm și densitatea aparentă de 1,6 g/cm³ și pulbere de GO compusă din GO multistrat, cu dimensiunea laterală de 5-15 nm și înălțimea de 10-15 nm, cu un conținut masic de 73-75 % C, 23-24 % O și 1,3-1,7 % N și densitatea aparentă de 0,24 g/cm³, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, după care pulberile compozite de W-Cu-GO se introduc într-o cantitate de 500-1000 g într-o soluție de alcool etilic p.a. cu volum de 450-900 ml și se omogenizează la temperatura camerei cu un agitator mecanic cu turația de 300-350 rpm, timp de 2-3 h, după care se usucă într-o etuvă de vid, la temperatura de 80-90°C, timp de 6-8 h, apoi se introduc în stare negranulată într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 20,8-60,8 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial și se sinterizează rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală maximă de ieșire de 8 V, curent nominal maxim de ieșire de 8 kA, putere de încălzire maximă de 60 kW) generatoare de impulsuri în curent continuu, în vid de 80-120 hPa, cu presiunea de presare inițială de 1,8-15,9 MPa, crescută liniar cu 6-16 MPa/min până la cea finală de 50-65 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de 1040-1060°C, timp de 5-10 minute, sub acțiunea a 1-15 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 1-15 ms, pauză între impulsuri de 0-5 ms și pauză suplimentară

de 0-10 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit și se șlefuiesc suprafețele materialelor sinterizate, astfel încât la final rezultă semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, densitatea de 13,59-14,41 g/cm³, densitatea relativă de 97-99 % din densitatea teoretică, duritatea indentată de 3,23-4,08 GPa, duritatea Vickers HV0,03/10 de 297-378, modulul de elasticitate de 238-289 GPa, conductivitatea electrică de 14-23 MS/m și rezistivitatea electrică de 4,35-7,14 μΩ·cm, care se prelucrează mecanic la forma și dimensiunile dorite pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact), care prezintă un comportament funcțional bun, cu rezistență de contact de maxim 0,20 mΩ, în operarea în întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.

Procedeeul, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite consolidarea și densificare rapidă a pulberilor compozite fine de W-Cu-GO negranulate, fără a se produce creșteri semnificative ale dimensiunilor particulelor materialelor compozite sinterizate;
- este eficient prin realizarea unor consumuri energetice reduse, deoarece procesarea pulberilor compozite de W-Cu-GO se realizează în vid, la presiuni de presare, temperaturi de sinterizare și durate de procesare reduse substanțial față de procedeele clasice ale metalurgiei pulberilor;
- permite obținerea de materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO cu proprietăți fizico-mecanice superioare materialelor pe bază de W-Cu obținute prin procedee clasice ale metalurgiei pulberilor;
- permite realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact) cu caracteristici funcționale performante în exploatarea în întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Conform invenției, pentru obținerea de materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO prin procedeeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la pulberi compozite fine de W-Cu-GO, având un conținut masic de 75 % W și 25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, constituite din pulbere de W cu particule microcristaline de formă poliedrică, diametrul mediu Fisher de 4,2 μm și densitatea aparentă de 3,55 g/cm³, pulbere de Cu având particule microcristaline de formă dendritică cu dimensiunea maximă de 63 μm și densitatea aparentă de 1,6 g/cm³ și pulbere de GO compusă din GO multistrat, GO multistrat, cu dimensiunea laterală de 5-15 nm, și

înălțimea de 10-15 nm, cu un conținut masic de 73-75 % C, 23-24 % O și 1,3-1,7 % N și densitatea aparentă de $0,24 \text{ g/cm}^3$, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, după care pulberile compozite de W-Cu-GO se introduc într-o cantitate de 1000 g într-o soluție de alcool etilic p.a. cu volum de 900 ml și se omogenizează la temperatura camerei cu un agitator mecanic, cu turația de 300 rpm, timp de 3 h, după care se usucă într-o etuvă de vid, la temperatura de 80°C , timp de 8 h, apoi se introduc în stare negranulată într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 50,8 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial și se sinterizează într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală maximă de ieșire de 8 V, curent nominal maxim de ieșire de 8 kA, putere de încălzire maximă de 60 kW) generatoare de impulsuri în curent continuu, în vid de 110 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 MPa, crescută liniar cu 10 MPa/min până la cea finală de 60 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de $1050 \pm 5^\circ\text{C}$, timp de 10 minute, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit și se șlefuiesc suprafețele materialelor sinterizate astfel încât la final rezultă semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 50 mm și înălțimea de 6 mm, densitatea de $13,87 \text{ g/cm}^3$, densitatea relativă de 99 % din densitatea teoretică, duritatea indentată de 3,23-3,55 GPa, duritatea Vickers HV0,03/10 de 297-329, modulul de elasticitate de 238-254 GPa, conductivitatea electrică de 22,5-23 MS/m și rezistivitatea electrică de 4,35-4,44 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, care se prelucrează mecanic la forma și dimensiunile dorite pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție), care prezintă un comportament funcțional bun, cu rezistență de contact de 0,14-0,18 m Ω , în operarea în întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.

Exemplul 2

Conform invenției, pentru obținerea de materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la pulberi compozite fine de W-Cu-GO, având un conținut masic de 80 % W și 20 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, constituite din pulbere de W cu particule microcristaline de formă poliedrică, diametrul mediu Fisher de 4,2 μm și densitatea aparentă de $3,55 \text{ g/cm}^3$, pulbere de Cu având particule microcristaline de formă dendritică cu dimensiunea maximă de 63 μm și densitatea aparentă de $1,6 \text{ g/cm}^3$ și pulbere de GO compusă din GO multistrat, GO multistrat, cu dimensiunea laterală de 5-15 nm și

înălțimea de 10-15 nm, cu un conținut masic de 73-75 % C, 23-24 % O și 1,3-1,7 % N și densitatea aparentă de $0,24 \text{ g/cm}^3$, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, după care pulberile compozite de W-Cu-GO se introduc într-o cantitate de 500 g într-o soluție de alcool etilic p.a. cu volum de 450 ml și se omogenizează la temperatura camerei cu un agitator mecanic, cu turația de 350 rpm, timp de 2 h, după care se usucă într-o etuvă de vid, la temperatura de 90°C , timp de 6 h, apoi se introduc în stare negranulată într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 20,8 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial și se sinterizează într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală maximă de ieșire de 8 V, curent nominal maxim de ieșire de 8 kA, putere de încălzire maximă de 60 kW) generatoare de impulsuri în curent continuu, în vid de 100 hPa, cu presiunea de presare inițială de 15,9 MPa, crescută liniar cu 9 MPa/min până la cea finală de 50 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de $1055\pm 5^\circ\text{C}$, timp de 5 minute, sub acțiunea a 2 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 5 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 1 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit și se șlefuiesc suprafețele materialelor sinterizate, astfel încât la final rezultă semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 10 mm, densitatea de $14,38 \text{ g/cm}^3$, densitatea relativă de 98,4 % din densitatea teoretică, duritatea indentată de 3,74-4,01 GPa, duritatea Vickers HV0,03/10 de 346-371, modulul de elasticitate de 270-285 GPa, conductivitatea electrică de 14-14,5 MS/m și rezistivitatea electrică de 6,90-7,14 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, care se prelucrează mecanic la forma și dimensiunile dorite pentru realizarea de contacte electrice de arc (vârfuri de contact), care prezintă un comportament funcțional bun, cu rezistență de contact de 0,16-0,20 m Ω , în operarea în întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.

Bibliografie

- [1] L.L. Dong, M. Ahangarkanib, W.G. Chen, Y.S. Zhang, Recent progress in development of tungsten-copper composites: Fabrication, modification and applications, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 75 (2018), pp. 30-42.
- [2] M.V. Lungu, Synthesis and processing techniques of tungsten copper composite powders for electrical contact materials (A Review), *Oriental Journal of Chemistry*, Vol. 35, No. 2 (2019), pp. 491-515.
- [3] ASTM B702-93(2019), Standard Specification for Copper-Tungsten Electrical Contact Material, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- [4] H. Ibrahim, A. Aziz, A. Rahmat, Enhanced liquid-phase sintering of W-Cu composites by liquid infiltration, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 43 (2014), pp. 222-226.
- [5] M.H. Maneshian, A. Simchi, Solid state and liquid phase sintering of mechanically activated W-20 wt.% Cu powder mixture, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463 (2008), pp. 153-159.
- [6] A. Ghaderi Hamidi, H. Arabi, S. Rastegari, Tungsten-copper composite production by activated sintering and infiltration, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 29 (2011), pp. 538-541.
- [7] Y. Yu, W. Zhang, H. Yu, Effect of Cu content and heat treatment on the properties and microstructure of W-Cu composites produced by hot extrusion with steel cup, *Advanced Powder Technology*, Vol. 26 (2015), pp. 1047-1052.
- [8] A. Mondal, A. Upadhyaya, D. Agrawal, Comparative study of densification and microstructural development in W-18Cu composites using microwave and conventional heating, *Materials Research Innovations*, Vol. 14 (2010), pp. 355-360.
- [9] Y. Zhou, Q.X. Sun, R. Liu, X.P. Wang, C.S. Liu, Q.F. Fang, Microstructure and properties of fine grained W-15 wt.% Cu composite sintered by microwave from the sol-gel prepared powders, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 547 (2013), pp. 18-22.
- [10] A. Elsayed, W. Li, O.A. El Kady, W.M. Daoush, E.A. Olevsky, R.M. German, Experimental investigations on the synthesis of W-Cu nanocomposite through spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 639 (2015), pp. 373-380.

- [11] D. Pohle, W. Rossner, K. Schachtschneider, C. Schuh, Method and device for producing contact elements for electrical switching contacts, US Patent Application, No. US 20160141124 A1, May 19, 2016.
- [12] M.V. Lungu, E. Enescu, M. Lucaci, C.D. Cîrstea, D. Tălpeanu, S. Mitrea, D. Pătroi, A. Brătulescu, M. Marin, P. Godeanu, Materiale compozite sinterizate pe bază de wolfram-cupru pentru realizarea de contacte electrice de arc și procedeu de obținere, Cerere de brevet de invenție nr. A/01033 din 06.12.2017.
- [13] W. Chen, L. Dong, J. Wang, Y. Zuo, S. Ren, Y. Fu, Synergistic enhancing effect for mechanical and electrical properties of tungsten copper composites using spark plasma infiltrating sintering of copper coated graphene, Scientific Reports, Vol. 7 (2017), 17836.
- [14] L.L. Dong, W.T. Huo, M. Ahangarkani, B. Zhang, Y.Q. Zhao, B. Zhang, Y.S. Zhang, Microstructural evaluation and mechanical properties of in-situ WC/W-Cu composites fabricated by RGOW-Cu spark plasma sintering reaction, Materials and Design, Vol. 160 (2018), pp. 1196-1207.
- [15] L. Dong, W. Chen, C. Zheng, N. Deng, Microstructure and properties characterization of tungsten-copper composite materials doped with graphene, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 695 (2017), pp. 1637-1646.
- [16] L.L. Dong, W.G. Chen, N. Deng, J. Song, J. Wang, Investigation on arc erosion behaviors and mechanism of W70Cu30 electrical contact materials adding graphene, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 696 (2017), pp. 923-930.

Revendicări

- 1) Materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO, având un conținut masic de 75-80 % W și 20-25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, sub formă de semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, cu proprietăți fizico-mecanice performante, pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact) destinate echipării întreruptoarelor de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din compacte cilindrice dense, presate din pulberi compozite fine de W-Cu-GO și consolidate rapid, în vid, prin sinterizare asistată de câmp electric, fără a se produce creșteri semnificative ale dimensiunilor particulelor materialelor compozite sinterizate;
- 2) Materiale compozite din W-Cu-GO, având un conținut masic de 75-80 % W și 20-25 % Cu, aditivate cu 0,5 % masice de GO, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** materialele compozite se realizează din pulberi compozite fine de W-Cu-GO, constituite din pulbere de W cu particule microcristaline de formă poliedrică, diametrul mediu Fisher de 4,2 μm și densitatea aparentă de 3,55 g/cm³, pulbere de Cu având particule microcristaline de formă dendritică cu dimensiunea maximă de 63 μm și densitatea aparentă de 1,6 g/cm³ și pulbere de GO compusă din GO multistrat, GO multistrat, cu dimensiunea laterală de 5-15 nm și înălțimea de 10-15 nm, cu un conținut masic de 73-75 % C, 23-24 % O și 1,3-1,7 % N și densitatea aparentă de 0,24 g/cm³, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, după care pulberile compozite de W-Cu-GO se introduc într-o cantitate de 500-1000 g într-o soluție de alcool etilic p.a. cu volum de 450-900 ml și se omogenizează la temperatura camerei cu un agitator mecanic, cu turația de 300-350 rpm, timp de 2-3 h, după care se usucă într-o etuvă de vid, la temperatura de 80-90°C, timp de 6-8 h;
- 3) Procedeu de obținere materiale de contact electric pe bază de W-Cu-GO, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** materialele compozite sinterizate se realizează prin sinterizarea în plasmă de scânteie a pulberilor compozite fine de W-Cu-GO, care după ce se omogenizează într-o soluție de alcool etilic p.a. și se usucă, se introduc în stare negranulată într-o matrită de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 20,8-60,8 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial și se sinterizează într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere

înalță (tensiune nominală maximă de ieșire de 8 V, curent nominal maxim de ieșire de 8 kA, putere de încălzire maximă de 60 kW) generatoare de impulsuri în curent continuu, în vid de 80-120 hPa, cu presiunea de presare inițială de 1,8-15,9 MPa, crescută liniar cu 6-16 MPa/min până la cea finală de 50-65 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de 1040-1060°C, timp de 5-10 minute, sub acțiunea a 1-15 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 1-15 ms, pauză între impulsuri de 0-5 ms și pauză suplimentară de 0-10 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit și se șlefuiesc suprafețele materialelor sinterizate, astfel încât la final rezultă semifabricate cilindrice sinterizate cu diametrul de 20-60 mm și înălțimea de 3-10 mm, densitatea de 13,59-14,41 g/cm³, densitatea relativă de 97-99 % din densitatea teoretică, duritatea indentată de 3,23-4,08 GPa, duritatea Vickers HV0,03/10 de 297-378, modulul de elasticitate de 238-289 GPa, conductivitatea electrică de 14-23 MS/m și rezistivitatea electrică de 4,35-7,14 μΩ·cm, care se prelucrează mecanic la forma și dimensiunile dorite pentru realizarea de contacte electrice de arc (inele de protecție și vârfuri de contact), care prezintă un comportament funcțional bun, cu rezistență de contact de maxim 0,20 mΩ, în operarea în întreruptoare de putere cu ulei puțin sau cu volum redus de gaz SF₆.