



Doctoral Thesis

Anisotropic Interpenetrating Metallic Structure by Freeze-casting for Contact Applications

Author(s):

Röthlisberger, André

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010722987> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23496

Anisotropic Interpenetrating Metallic Structure by Freeze-casting for Contact Applications

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

André Alfred Röthlisberger

MSc ETH Mat.-Wiss., ETH Zürich

born on 15.05.1986

citizen of Langnau i. E.

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner

Prof. Dr. John Banhart, co-examiner

Prof. Dr. André Studart, co-examiner

2016

Summary

Whenever two electrical contacts are separated an electric arc will form. This is a physical necessity which cannot be avoided by any scientific or engineering approach. As a result of this arcing, the material involved will take damage due to ion bombardment and the introduced heating combined with the Joule heating from the very high local current densities. The material melts, displaces, is sputtered and evaporates in the process. This effect of material removal by arcing is called arc erosion. Different materials show varying sensitivity to arc erosion. As a general rule of thumb, the higher the melting point and the better the electrical and thermal conductivity of a material are, the higher is the arc erosion resistance of that material. The damage in these materials used for electrical contacts, called contact materials, is increased with the power level used in the electrical circuit that is switched. In house-hold electricity networks the damage remains therefore small and easy to manage. In the power transmission grid all around the globe the network voltages are steadily increasing, imposing ever growing challenges to protective equipment such as circuit breakers, which are used to switch off and on high voltage transmission lines in fault case such as short circuits or overvoltages. Even the strongest materials used in state of the art arcing contacts comprising of an interpenetrating tungsten-copper network composite are hitting their application limits. New materials and design possibilities for contact applications at the highest power levels are therefore called for. This work comprises the identification and thorough characterization of new interpenetrating tungsten-copper composites with an anisotropic structure by directional, aqueous freeze-casting for such contact applications.

Aqueous freeze-casting is a process used in the ceramic industry to produce ceramic foams with a defined degree of porosity by dispersing a ceramic precursor in water, freezing the water/ceramic slurry, freeze-drying the solid body to remove the ice phase and finally sintering the resulting porous green body. The pore architecture as a result is a direct replica of the ice phase since during ice solidification the ceramic particles are rejected by the growing ice dendrites and are collected in the interdendritic space. By the application of a temperature gradient, the water solidifies in lamellar sheets along the temperature gradient due to preferred crystallographic growth directions. By the introduction of a temperature gradient during freezing and through applying a chemical reduction step by the use of pure hydrogen gas prior sintering, anisotropic metallic tungsten foams with dense foam walls were created from tungsten trioxide slurries. The challenges to overcome during synthesis were the high density inherent to tungsten and the extreme melting point, making the particles prone to sedimentation

during slurry formation and freezing as well as making sintering of the tungsten green bodies difficult. The first problem was solved by using tungsten oxide nanoparticles reducing the sedimentation velocity significantly due to reduced density and lower particle size, both defining the sedimentation speed. As pressure assisted sintering methods that are standard to achieve densely sintered tungsten in powder metallurgy are not applicable as they would destroy the foam structure, a new concept was introduced and added to the directional freeze-casting method to improve sintering. Co-freeze-casting and co-reducing a second ceramic constituent, nickel oxide, at very low mass fraction of 0.51 wt.% increased the sinter ability of tungsten by orders of magnitude. This results in dense tungsten foam walls at 1400 °C, while not adversely affecting the open porosity of the entire foam. The solid fraction in the initial slurry as well as the freezing temperature were identified to determine the final foam porosity and wall thickness yielding a tool for the full control over the foam composition and microstructure.

In a second step these tungsten foams were melt-infiltrated by molten copper to yield tungsten-copper composites. Copper wets the tungsten walls successfully as the added nickel sintering additive also increases wettability. Anisotropic, interpenetrating tungsten-copper composites are created, since the open porosity and the tungsten cell walls are fully interpenetrating by the formation of tungsten wall bridges during ice solidification and because of the copper filling the open porosity upon melt-infiltration. As the copper mimics the open porosity that in turn is a direct replica of the ice phase, the solidification conditions of the water during freezing directly define the tungsten-copper composite architecture. By adjusting the solidification parameters slurry solid fraction and freeze-casting temperature, any composition and tungsten/copper structural wavelength can be introduced, rendering full control over the final composite. Due to its directionality, the tungsten-copper composite exhibits decreased electrical resistivity than their counterparts synthesized by traditional powder metallurgy – even at increased tungsten content. Additionally, the new composites show a similar mechanical performance under compressive loading as their powder metallurgical counterparts improving the overall properties. Introducing the directionality into the composites increases the design possibilities for next generation arcing contacts.

Predicting arc erosion is a topic of ongoing scientific and industrial research. Conducting arcing experiments at extreme conditions in the hundreds of kilo-volts and kilo-ampere range is very difficult and cost intensive. Numerical modeling of the arcing process and its resulting arc erosion in the arcing contacts is therefore of high interest. In the last part of this work, two

numerical models are presented to investigate arc erosion. In a first model, laboratory arcing experiment data on thin film geometries are successfully used to establish a model based on arc power density to calculate the transient evolution of the temperature profile within the tungsten-copper thin film electrode including phase transitions and temperature dependent materials properties. The predicted area of eroded thin film is compared to the laboratory experiments yielding good agreement. In the second model, a magneto hydrodynamic calculation of a real gas sulfur hexafluoride arc during the arc extinction phase is conducted in a simplified, 2-D axial symmetric circuit breaker assembly. The compressible Navier-Stokes equations were solved using a k - ϵ turbulence model and the temperature within the arc was calculated due to electromagnetic heating. Both models can be used for future more in-depth numerical analysis to predict the temperatures in a breaker assembly and in the arcing contacts.

To conclude, anisotropic tungsten foams are created by the freeze-casting method using water as solvent and a temperature gradient. By melt-infiltration with liquid copper these foams are transformed into tungsten-copper composites exhibiting the identical anisotropic architecture as the initial foams. Compared to composites fabricated via traditional powder metallurgy, the freeze-cast composites show lower electrical resistivity at comparable mechanical strength due to the introduced directionality. The composite architecture and composition are controlled by the freezing conditions during foam formation offering full control over the final composite structure making these composites interesting candidates for future contact applications.

Zusammenfassung

Wann immer zwei Elektroden voneinander getrennt werden, wird aus physikalischen Gründen ein elektrischer Lichtbogen entstehen. Dies kann durch keinen wissenschaftlichen oder ingenieur-technischen Ansatz vermieden werden. Als Folge dieses Lichtbogens wird das involvierte Material durch Bombardierung mit Ionen und der daraus folgende Erhitzung in Kombination mit der Joule'schen Erwärmung von lokalisierten, sehr hohen Stromdichten geschädigt. Das Material schmilzt auf, verformt sich, wird abgetragen und verdampft. Dieser Effekt des Materialabtrags wird Lichtbogenerosion genannt. Verschiedene Materialien zeigen unterschiedliche Anfälligkeit gegen Lichtbogenerosion. Als eine Faustregel gilt, dass ein höherer Schmelzpunkt und bessere elektrische sowie thermische Leitfähigkeit eines Materials den Widerstand gegen Lichtbogenerosion erhöhen. Der Schaden in den Materialien, welche für elektrische Kontakte verwendet werden, auch Kontaktwerkstoffe genannt, nimmt mit erhöhter Leistung des elektrischen Schaltkreises, welcher geschaltet werden muss, zu. Elektrische Netze im Haushalt haben niedrige Leistungen, die Schäden sind eher gering und können gut gehandhabt werden. In Hochspannungsübertragungsnetzen überall auf der Welt werden die Netzwerkspannungen stetig erhöht, was immer grössere Herausforderungen an Schutzanlagen wie Leistungsschalter stellt. Diese Leistungsschalter müssen den Strom zuverlässig schalten wenn Kurzschlüsse oder Überspannungen im Netz entstehen. Auch die stärksten Werkstoffe in der Form von interpenetrierenden Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffen erreichen dabei ihre Grenzen. Neue Materialien und Design Möglichkeiten für Kontaktanwendungen bei höchsten Leistungen müssen daher erschlossen werden. Diese Arbeit beinhaltet die Erforschung und fundierte Charakterisierung eines neuen interpenetrierenden Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffes mit einer anisotropen Struktur durch das direktionale, wässrige Gefrierguss Verfahren.

Dieses Verfahren wird ursprünglich in der Keramikindustrie verwendet um poröse keramische Schäume mit einer definierten Porosität herzustellen. Dabei wird ein keramisches Ausgangspulver in Wasser dispergiert, die Wasser/Keramik Suspension gefroren, der Festkörper gefriergetrocknet um das Eis zu sublimieren und schliesslich der resultierende Grünkörper gesintert. Die Porenarchitektur wird dabei ein direktes Replikat der Eis Phase, weil die keramischen Partikel während der Erstarrung des Eises von der Erstarrungsfront in den Raum zwischen die wachsenden Eisdendriten gedrückt werden. Durch das Anbringen eines Temperaturgradienten gefriert das Wasser aufgrund des bevorzugten Wachstums entlang gewisser kristallographischer Richtungen in lamellaren Schichten in Richtung des Gradienten.

Durch das Nutzen dieses Temperaturgradienten während des Gefrierens und durch das Einbringen einer chemischen Reduktion mittels Wasserstoffgases vor dem Sintern werden anisotrope Wolframschäume mit dichten Schaumwänden von Wolframoxidsuspensionen hergestellt. Die Schwierigkeiten, die während der Synthese überwunden werden müssen, sind die hohe Dichte und der extrem hohe Schmelzpunkt von Wolfram. Die Partikel neigen zur Sedimentation in der Suspension und das Sintern des Grünkörpers wird schwierig gestaltet. Das erste Problem wird durch das Verwenden von Wolframoxid Nanopartikeln gelöst, da diese eine geringere Dichte und kleinste Partikelgrösse aufweisen, was die Sedimentationsgeschwindigkeit deutlich reduziert. Da Druck unterstützte Methoden, wie sie in der traditionellen Pulvermetallurgie verwendet werden, um Wolfram dicht zu sintern, nicht angewendet werden können, weil sie die Schäume zerstören würden, wird ein neues Konzept zum direktionalen Gefrierguss Verfahren zugefügt. Co-gefrieren und co-reduzieren einer zweiten keramischen Komponente, Nickeloxid, bei einem sehr kleinen Gewichtsanteil von 0.51 Gew.-%, führt zu einer Erhöhung der Sinterfähigkeit von Wolfram um ein paar Grössenordnungen. Dies resultiert in dichten Wolframschaumwänden schon bei 1400 °C, ohne dabei die offene Porosität des Schaumes nachteilig zu beeinflussen. Der Anteil an Festphase in der Suspension sowie die Gefriertemperatur sind als Hauptursache identifiziert, welche die finale Schaumporosität und die Wandstärke definieren. Dies erlaubt die vollständige Kontrolle der Schaumzusammensetzung und seines Gefüges.

In einem zweiten Schritt werden diese Wolframschäume mit flüssigem Kupfer schmelzinfiltiert um Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffe herzustellen. Kupfer benetzt die Wolframphase erfolgreich, weil das zugefügte Nickel auch die Benetzung erleichtert. Anisotrope, interpenetrierende Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffe entstehen, weil die offene Porosität und die Wolframwände durch das Ausbilden von Wolframbrücken zwischen den Wänden während des Erstarrungsprozesses komplett interpenetrierend sind und das Kupfer schliesslich die Poren während der Schmelzinfiltration füllt. Da das Kupfer die Porenstruktur imitiert, welche selber ein Replikat der Eisphase ist, wird die Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffarchitektur durch die Erstarrungsbedingungen des Wassers während des Gefrierens bestimmt. Durch Justierung der Erstarrungsparameter „Festkörperanteil in der Suspension“ und „Gefriergusstemperatur“ können jegliche Zusammensetzung und Wolfram/Kupfer Strukturwellenlänge eingebracht werden, was eine komplette Kontrolle über den finalen Verbundwerkstoff ermöglicht. Wegen der Direktionalität verfügt der Wolfram-Kupfer Verbund sogar bei erhöhtem Wolframanteil über einen niedrigeren spezifischen

elektrischen Widerstand als vergleichbare, durch traditionelle Pulvermetallurgie hergestellte Verbunde. Zusätzlich zeigen die neuen Verbunde ähnliche mechanische Eigenschaften unter Belastung in Kompression wie die pulvermetallurgischen Verbundwerkstoffe, was die ganzheitlichen Eigenschaften verbessert. Das Einbringen der direktionalen Struktur in die Verbundwerkstoffe erhöht daher die Designmöglichkeiten für Lichtbogen Kontakte der nächsten Generation.

Lichtbogenerosion vorherzusagen ist ein Feld von andauernder wissenschaftlicher und industrieller Forschung. Die Durchführung von Lichtbogenexperimenten bei extremen Bedingungen im Bereich hunderter Kilovolts und Kiloampères ist sehr schwierig und teuer, weshalb numerische Modellierung des Lichtbogenvorgangs und der daraus resultierenden Lichtbogenerosion sehr interessant sind. Im letzten Teil dieser Arbeit werden zwei numerische Modelle präsentiert um die Lichtbogenerosion zu erforschen. Im ersten Modell werden Daten von Lichtbogenexperimenten auf Dünnschichten im Labormassstab erfolgreich verwendet, um ein Modell zu entwickeln, welches basierend auf der Leistungsdichte des Lichtbogens die zeitlich abhängige Entstehung der Temperaturverteilung in der Wolfram-Kupfer Dünnschichtelektrode unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften berechnet. Die vorhergesagte Fläche der Lichtbogenerosion zeigt dabei eine gute Übereinstimmung mit den effektiven Resultaten des Laborexperimentes. Im zweiten Modell wird eine magneto-hydrodynamische Berechnung eines realen Schwefelhexafluorid Lichtbogens während des Löschvorganges in einer vereinfachten, 2-D axialsymmetrischen Leistungsschalteranordnung durchgeführt. Die kompressiblen Navier-Stokes Gleichungen werden dabei um ein $k-\epsilon$ Turbulenzmodell erweitert und gelöst, um die Temperaturverteilung im Lichtbogen basierend auf der elektromagnetischen Erwärmung zu berechnen. Beide Modelle können nun in Zukunft für detailliertere numerische Analysen verwendet werden, um die Temperatur in einem Leistungsschalter und seinen Lichtbogenkontakten vorherzusagen.

Zusammenfassend werden mit der Gefriergussmethode unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und mittels eines Temperaturgradienten anisotrope Wolframschäume hergestellt. Durch die Schmelzinfiltration mit flüssigem Kupfer können diese Schäume in Wolfram-Kupfer Verbundwerkstoffe transformiert werden, welche dieselbe anisotrope Architektur aufweisen wie die Schäume. Im Vergleich zu Verbundwerkstoffen, die mittels traditioneller Pulvermetallurgie hergestellt werden, zeigen die gefriergegossenen Verbunde aufgrund der Direktionalität einen tieferen spezifischen elektrischen Widerstand bei vergleichbarer mechanischer Festigkeit. Die Verbundwerkstoffarchitektur und die

Zusammensetzung werden über die Gefrierbedingungen während der Schaumsynthese kontrolliert, was eine vollständige Kontrolle über die finale Verbundwerkstoffstruktur ermöglicht und diese Verbunde zu interessanten Kandidaten für zukünftige Anwendungen in elektrischen Kontakten macht.