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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 593 878 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93113617.0**

(51) Int. Cl.5: **C23C 4/12**

(22) Anmeldetag: **26.08.93**

(30) Priorität: **20.10.92 DE 4235303**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.94 Patentblatt 94/17

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

(71) Anmelder: **WIELAND-WERKE AG**
Postfach 4240,
Graf-Arco-Strasse 34
D-89079 Ulm(DE)

(72) Erfinder: **Stock, Dieter, Dr.-Ing.**
Unter Den Eichen 9
D-89165 Regglisweiler(DE)
Erfinder: **Watson, W. Gary**
85 Spring Street
Cheshire, CT 06410(US)

(54) Rotationssymmetrisches Halbzeug mit über den Ouerschnitt variierenden Eigenschaften.

(57) Die Erfindung betrifft ein Halbzeug, insbes. aus Kupfer oder Kupferlegierungen, das aus einer rotationssymmetrischen Vorform (1) durch Warm- und Kaltumformschritte hergestellt wird. Die Vorform (1) selbst wird durch Sprühkompaktieren hergestellt und besteht aus einem Kern (9) und mindestens einer darumliegenden Außenschicht (10), die mittels modifizierender Zusätze unter Ausbildung einer fließenden Grenze unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Bei den modifizierenden Zusätzen handelt es sich um in der Metallmatrix nichtlösliche Partikel, die entweder in den Kern (9) oder in die Außenschicht (10) eingebracht werden, oder es handelt sich um verschiedenartige, nichtlösliche Partikel, die sowohl in den Kern (9) als auch in die Außenschicht (10) eingebracht werden.

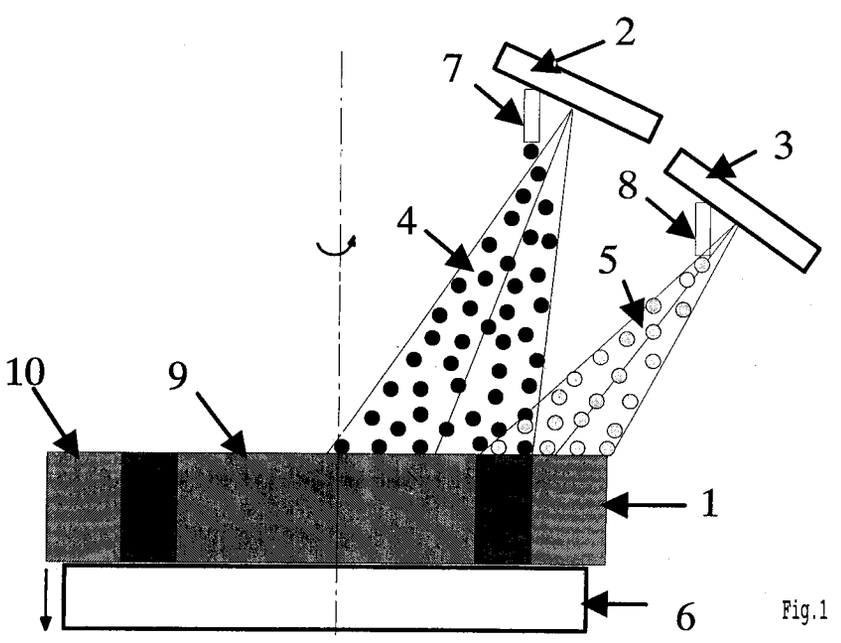

Fig.1

EP 0 593 878 A1

Die Erfindung betrifft ein rotationssymmetrisches Halbzeug, insbesondere aus Kupfer oder Kupferlegierungen, mit über den Querschnitt variierenden Eigenschaften nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 2.

Aus dem Stand der Technik (etwa nach der DE-OS 4.105.420) sind für das Halbzeug nötige Vorformen mit einer veränderlichen Legierungszusammensetzung und daraus resultierenden, unterschiedlichen Eigenschaften bekannt. Die Herstellung kann nach dem sogenannten Verfahren des "Sprühkompaktierens" erfolgen (vgl. bspw. GB-PS 1.379.261 und GB-PS 1.472.939), bei dem eine Metallschmelze durch einen Gasstrahl in einer geeigneten Düse in Tröpfchen zerlegt und die Tröpfchen auf einer Unterlage wieder zu einem massiven Körper gesammelt werden.

Nach der DE-OS 4.105.420 wird die anfängliche Vorform aus einer Legierung ohne vorhandene modifizierende Zusätze hergestellt, indem die Metallschmelze auf einen rotierenden Hohldorn versprüht wird. Die späteren Abschnitte der Vorform erhalten einen modifizierten Legierungsgehalt, indem später in die Metallschmelze modifizierende Zusätze eingebracht und mit der Schmelze versprüht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Bandbreite der möglichen rotationssymmetrischen Vorformen und die Möglichkeit der verschiedenen Eigenschaftskombinationen des Halbzeugs zu vergrößern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Vorform aus einem Kern und mindestens einer darumliegenden Außenschicht besteht und daß es sich bei den modifizierenden Zusätzen um in der Metallmatrix nichtlösliche Partikel handelt, die entweder in den Kern oder in die Außenschicht eingebracht sind.

Eine erfindungsgemäße Variante ist dadurch gekennzeichnet, daß die Vorform aus einem Kern und mindestens einer darumliegenden Außenschicht besteht und daß es sich bei den modifizierenden Zusätzen um in der Metallmatrix nichtlösliche Partikel handelt, wobei verschiedenartige Partikel sowohl in den Kern als auch in die Außenschicht eingebracht sind.

Es ist zwar beim Sprühkompaktieren bekannt, Dispersoidteilchen in den Tröpfchenstrahl einzubringen (vgl. bspw. EPS 0.198.606), jedoch nicht in Verbindung mit einem Mehrschichtaufbau.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird vorgeschlagen, daß als nichtlösliche Partikel metallische Partikel aus Molybdän, Niob, Wolfram, Blei oder dergleichen vorzusehen sind.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden als nichtlösliche Partikel nichtmetallische Oxid-, Karbid-, Borid-, Nitridteilchen oder dergleichen vorgesehen, insbesondere Partikel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumkarbid (SiC) oder Bornitrid (BN). Die Partikel sind vorzugsweise an den Korngrenzen abgelagert.

Für die Vorstufe der Herstellung der rotationssymmetrischen Vorform für das Halbzeug wird vorzugsweise das Verfahren des Sprühkompaktierens eingesetzt, bei dem Metallschmelze durch einen Gasstrahl in einer Düse zu Tröpfchen zerstäubt und die Tröpfchen auf einem rotierenden Substrat gesammelt werden. Erfindungsgemäß werden mindestens zwei gleichzeitig, unabhängig voneinander arbeitende Düsen derart angeordnet, daß sich deren Tröpfchenstrahlen überlappen und stirnseitig auf ein Substrat kreisförmigen Querschnitts gerichtet sind, wobei nichtlösliche Partikel entweder in den ersten oder zweiten Tröpfchenstrahl oder wobei verschiedenartige, nichtlösliche Partikel gleichzeitig in den ersten und zweiten Tröpfchenstrahl injiziert werden.

Vorzugsweise werden durch mindestens eine Düse gleichzeitig nichtlösliche Partikel sowie in der Metallmatrix merklich lösliche Partikel in den ersten bzw. zweiten Tröpfchenstrahl bzw. in beide Tröpfchenstrahlen injiziert (beispielsweise nichtlösliche Bleipartikel und lösliche Nickelpartikel in den Tröpfchenstrahl einer Kupferlegierung). Durch die nachfolgende Warmumformung der Vorform tritt Legierungsbildung mit den löslichen Partikeln ein, und es wird somit eine gezielte Eigenschaftsveränderung ermöglicht.

Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich bspw. folgende Kombinationen herstellen:

1. leitfähiger Kern (Kupfer), Außenschicht mit geringem Ausdehnungskoeffizienten (Kupfer-Niob),
2. duktiler Kern (Kupfer), hochfeste Außenschicht(Kupfer-Aluminiumoxid/Kupfer-Siliziumkarbid),
3. hochfester Kern (Kupfer-Aluminiumoxid/Kupfer-Siliziumkarbid), gutbearbeitbare Außenschicht (Kupfer-Bornitrid),
4. hochfester Kern (Kupfer-Aluminiumoxid/Kupfer-Siliziumkarbid), Außenschicht mit hoher elektrischer Leitfähigkeit (Kupfer),
5. bearbeitbarer Kern (Kupferlegierung-Bornitrid/Kupferlegierung-Blei/Kupferlegierung-Molybdänsulfid), verschleißfeste Außenschicht (Kupferlegierung-Aluminiumoxid/Kupferlegierung-Siliziumkarbid),
6. leitfähiger Kern (Kupferlegierung), korrosionsbeständige, verschleißfeste Außenschicht (Kupferlegierung-Nickel, Aluminiumoxid/Kupferlegierung-Nickel, Siliziumkarbid),
7. hochfester, leitfähiger Kern (Kupferlegierung-Aluminiumoxid/Kupferlegierung-Siliziumkarbid), Außenschicht mit guten Gleiteigenschaften (Kupferlegierung-Grafit/Kupferlegierung-Blei/Kupferlegierung-Molybdänsulfid).

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt

Figur 1 die Herstellung einer zylindrischen Vorform und

Figur 2 die Anlagerung der modifizierenden Zusätze an den Korngrenzen.

In Figur 1 ist schematisch eine Sprühkompaktiervorrichtung zur Herstellung einer zylindrischen Vorform 1 (Rundbolzen) dargestellt. Ein Schmelzevorrat (nicht dargestellt) wird zwei Düsen 2, 3 zugeführt. Aus diesen Düsen 2, 3 treten zwei sich überlappende Schmelzetröpfchenstrahlen 4, 5 aus, die stirnseitig auf ein rotierendes Substrat 6 kreisförmigen Querschnitts gerichtet sind. Auf dem Substrat 6 bzw. auf dem wachsenden Rundbolzen 1 (der in Pfeilrichtung abziehbar ist) werden die Tröpfchenstrahlen 4, 5 wieder konsolidiert und zu einem massiven Block 1 verfestigt. Zusätzliche Düsen, durch die Partikel in die Tröpfchenstrahlen 4, 5 injiziert werden können, sind durch Ziffer 7, 8 angedeutet. In Figur 1 ist ebenfalls angedeutet, daß gleichzeitig unterschiedliche Partikel (●, 0) in die Tröpfchenstrahlen 4, 5 injiziert werden. Die über den Radius des Rundbolzens 1 angedeutete Partikeldichte zeigt, daß ein Verbundbolzen 1 entsteht, welcher aus einem Kern 9 und einer Außenschicht 10 mit unterschiedlichen Eigenschaften besteht.
Ein besonderer Vorteil des geschilderten Verfahrens besteht darin, daß der Übergang des Kerns 9 zur Außenschicht 10 fließend erfolgt und in der Vorform 1 keine Trennfuge vorhanden ist, wie etwa bei älteren Verfahren nach dem Stand der Technik (bspw. Walzplattieren, pulvermetallurgische Herstellung). Hierdurch werden alle damit verbundenen Nachteile wie Bindefehler an der Trennfuge, hoher Aufwand für Qualitätssicherung usw. vermieden.

Zahlenbeispiel:

Nach dem beschriebenen Sprühkompaktierverfahren wurde ein Rundbolzen 1 von 300 mm Durchmesser hergestellt, dessen Kern 9 (Durchmesser: 220 mm) aus Kupfer und dessen Außenschicht 10 (Breite: 40 mm) aus Kupfer und Aluminiumoxid bestand.

Bei der Verdüsung wurde ein Gas-Metall-Verhältnis von 0,6 (innen) bzw. 0,4 (außen) gewählt.
Der Rundbolzen 1 wurde zu einer Stange von 62 mm Durchmesser verpreßt, wobei die Dicke der Außenschicht 10 3 mm und der Durchmesser des Kerns 9 56 mm betrug.

Figur 2 zeigt in 500facher Vergrößerung die Anlagerung von Aluminiumoxid-Teilchen an den Korngrenzen bei einer CuCrZr-Legierung, welche den Kern einer Vorform bildet.

Patentansprüche

1. Halbzeug, insbesondere aus Kupfer oder Kupferlegierungen, in Form von Stangen, Rohren, Drähten oder Profilen, hergestellt aus einer rotationssymmetrischen Vorform (1) durch Warm- und Kaltumformschritte,
wobei die Vorform (1) über den Querschnitt aus mindestens zwei Schichten (9, 10) aufgebaut ist, die mittels modifizierender Zusätze unter Ausbildung einer fließenden Grenze unterschiedliche Eigenschaften aufweisen,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorform (1) aus einem Kern (9) und mindestens einer darumliegenden Außenschicht (10) besteht und
daß es sich bei den modifizierenden Zusätzen um in der Metallmatrix nichtlösliche Partikel handelt, die entweder in den Kern (9) oder in die Außenschicht (10) eingebracht sind.

2. Halbzeug, insbesondere aus Kupfer oder Kupferlegierungen, in Form von Stangen, Rohren, Drähten oder Profilen, hergestellt aus einer rotationssymmetrischen Vorform (1) durch Warm- und Kaltumformschritte,
wobei die Vorform (1) über den Querschnitt aus mindestens zwei Schichten (9, 10) aufgebaut ist, die mittels modifizierender Zusätze unter Ausbildung einer fließenden Grenze unterschiedliche Eigenschaften aufweisen,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorform (1) aus einem Kern (9) und mindestens einer darumliegenden Außenschicht (10) besteht und
daß es sich bei den modifizierenden Zusätzen um in der Metallmatrix nichtlösliche Partikel handelt,
wobei verschiedenartige Partikel sowohl in den Kern (9) als auch in die Außenschicht (10) eingebracht sind.

3. Halbzeug nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß als nichtlösliche Partikel metallische Partikel aus Molybdän, Niob, Wolfram, Blei oder dergleichen vorgesehen sind.

4. Halbzeug nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß als nichtlösliche Partikel nichtmetallische Oxid-, Nitrid-, Karbid-, Boridteilchen oder dergleichen vorgesehen sind.

5. Halbzeug nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß Partikel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumkarbid (SiC) oder Bornitrid (BN) vorgesehen

sind.

6. Halbzeug nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Partikel an den Korngrenzen abgelagert sind.

7. Verfahren zur Herstellung der rotationssymmetrischen Vorform (1) für das Halbzeug nach den Ansprüchen 1 - 6 durch Sprühkompaktieren, bei dem Metallschmelze durch einen Gasstrahl in einer Düse zu Tröpfchen zerstäubt und die Tröpfchen auf einem rotierenden Substrat (6) gesammelt werden, dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens zwei gleichzeitig, unabhängig voneinander arbeitende Düsen (2, 3) derart angeordnet werden, daß sich deren Tröpfchenstrahlen (4, 5) überlappen und stirnseitig auf ein Substrat (6) kreisförmigen Querschnitts gerichtet sind,
wobei nichtlösliche Partikel entweder in den ersten oder zweiten Tröpfchenstrahl (4 oder 5) oder
wobei verschiedenartige, nichtlösliche Partikel gleichzeitig in den ersten und zweiten Tröpfchenstrahl (4, 5) injiziert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß durch mindestens eine Düse (2 oder 3) gleichzeitig nichtlösliche Partikel sowie in der Metallmatrix merklich lösliche Partikel in den ersten bzw. zweiten Tröpfchenstrahl (4 bzw. 5) bzw. in beide Tröpfchenstrahlen (4, 5) injiziert werden.

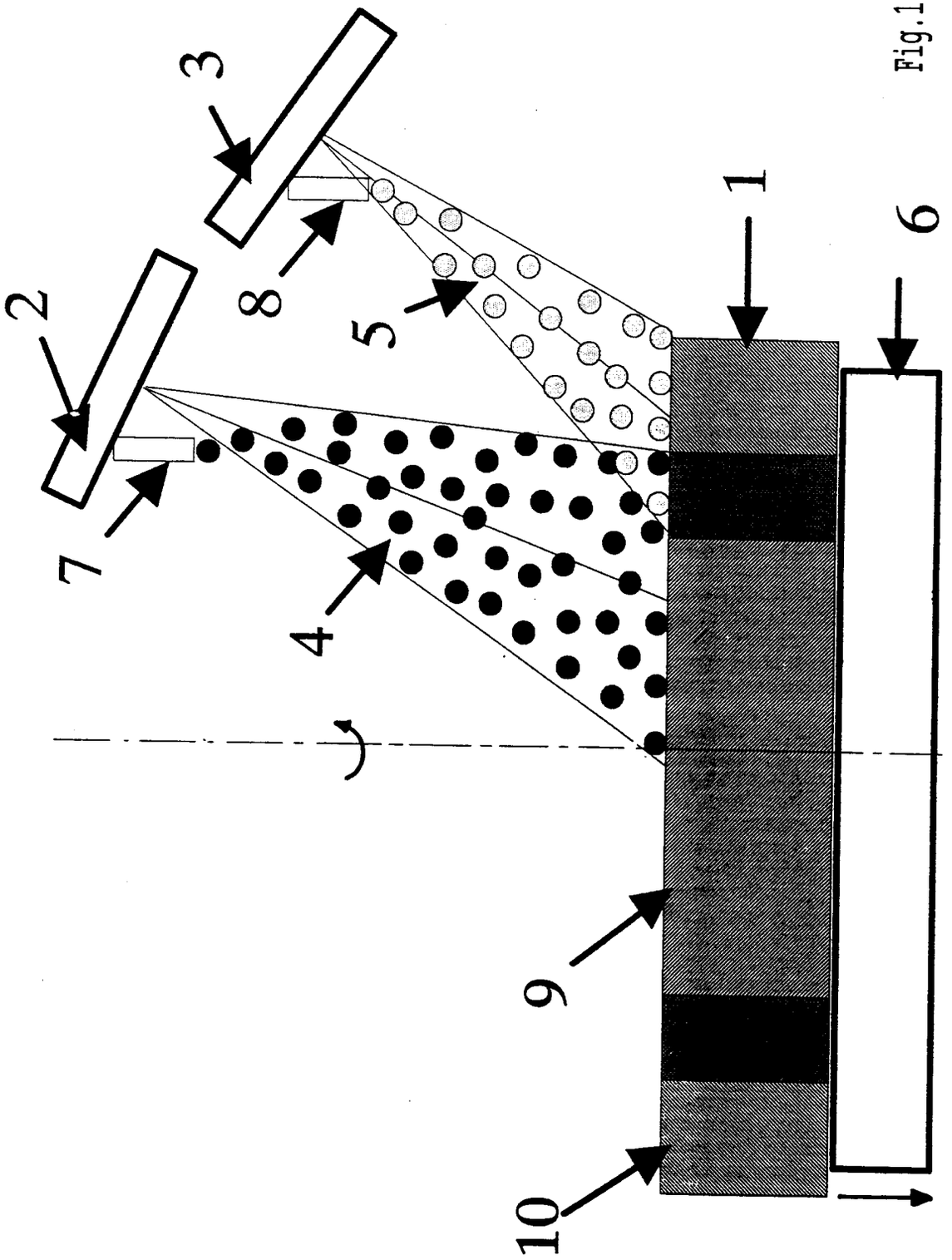

Fig.1

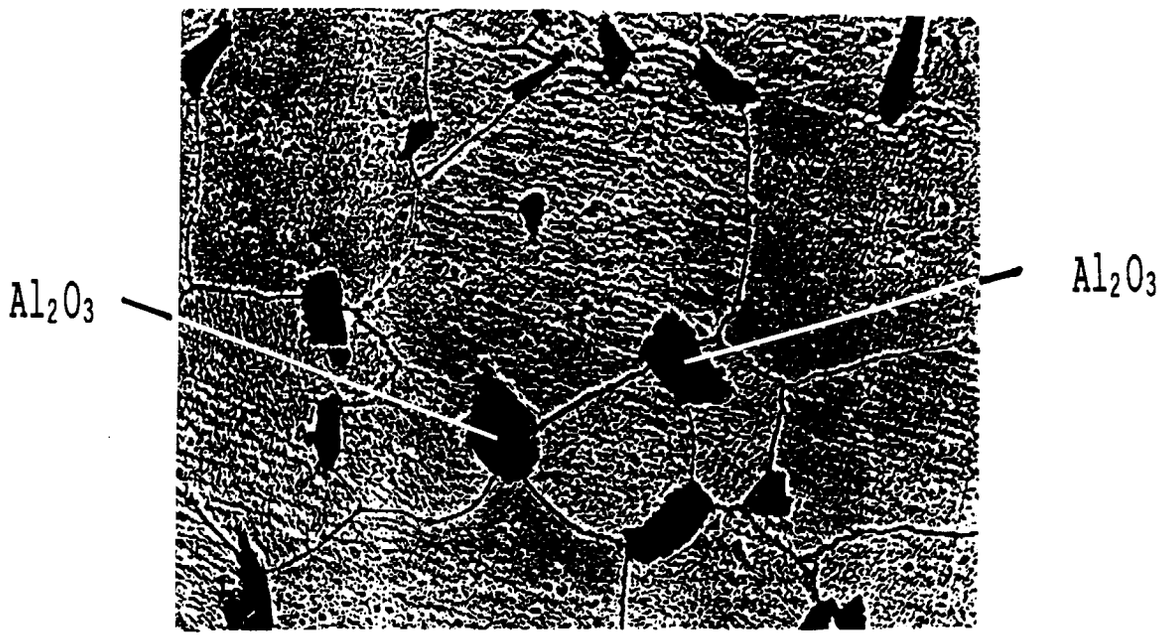

Fig.2

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 3617

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	WO-A-92 15721 (OSPREY METALS) * Seite 8, Zeile 15 - Seite 12, Zeile 3; Ansprüche 1-15; Abbildungen 1,2 *	1-8	C23C4/12
A	EP-A-0 270 265 (ALCAN INTERNATIONAL LTD) * Ansprüche 1-4; Abbildung 3 *	7,8	
A	US-A-4 681 772 (JOHN R. RAIRDEN III) * Ansprüche 1-6 *	7	
A	WO-A-92 04475 (OLIN CORPORATION)		

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
C23C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	29. Dezember 1993	Elsen, D

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)