

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 097 769 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.05.2001 Patentblatt 2001/19

(51) Int. Cl.⁷: **B22F 1/00**, C22C 5/06,
B22F 9/04, H01H 1/02,
C22C 1/10

(21) Anmeldenummer: **00123511.8**

(22) Anmeldetag: **27.10.2000**

(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

(72) Erfinder:
• **Grundmann, Uta
53225 Bonn (DE)**
• **Heilmaier, Martin
01217 Dresden (DE)**
• **Schultz, Ludwig
01474 Pappritz (DE)**

(30) Priorität: **04.11.1999 DE 19953780**

(71) Anmelder:
**Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V.
01069 Dresden (DE)**

(74) Vertreter: **Rauschenbach, Dieter
Institut für Festkörper- und
Werkstofforschung Dresden e.V.,
Postfach 27 01 16
01171 Dresden (DE)**

(54) **Verfahren zu Herstellung von Halbzeug und Formkörpern aus partikelverstärkten Silberwerkstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeug und Formkörpern aus partikelverstärkten Silberbasiswerkstoffen auf pulvermetallurgischem Weg über mechanisches Legieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung so zu gestalten, dass der mittlere Durchmesser der in dem Matrixwerkstoff verteilten festigkeitssteigernden Partikel unter 100 nm liegt. Dabei sollen gleichzeitig ein geringer Gasgehalt und eine hohe Pulverausbeute gewährleistet werden.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass Silber- oder Silberlegierungspulver als Matrixwerkstoff und pulverförmige, die Festigkeit des Matrixwerkstoffs steigernde Partikel gemeinsam einem intensiven Mahlprozess bei Temperaturen unterhalb von -10°C unterworfen werden. Danach wird dieses Pulver in an sich bekannter Weise mittels Pressen und Sintern zu Halbzeug oder Formkörpern verarbeitet.

Die mit dem Verfahren herstellbaren Produkte sind beispielsweise in der Elektrotechnik als Kontaktmaterialien verwendbar.

EP 1 097 769 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeug und Formkörpern aus partikelverstärkten Silberbasiswerkstoffen auf pulvermetallurgischem Weg über mechanisches Legieren. Die mit dem Verfahren herstellbaren Produkte sind beispielsweise in der Elektrotechnik als Kontaktmaterialien verwendbar.

[0002] Durch geringe Volumengehalte an harten keramischen Partikeln (z.B. Oxide, Karbide, Nitride) lässt sich die Festigkeit einer duktilen Matrix wirksam erhöhen, ohne dass deren thermische und elektrische Eigenschaften weitgehend beeinträchtigt werden. Voraussetzung dafür ist die homogene Verteilung der Partikel und ihre Teilchengrößenverteilung im Nanometerbereich.

[0003] Die Anwendung des mechanischen Legierens auf herkömmlich durch Mischen von Silber- und Oxid-Pulver hergestellte Kontaktwerkstoffe, beispielsweise Ag mit 5 bis 15 Gew.% SnO₂, ermöglicht deren Verbesserung durch geringere Verschweißneigung und Erhöhung der Lebensdauer (JP 07173555 A). Auf diese Weise hergestellte Legierungen zeichnen sich gegenüber stromlos abgeschiedenen bzw. gemischten und anschließend kompaktierten Pulvern bei gleicher Leitfähigkeit durch die feinste Oxidverteilung (Durchmesser < 1 µm) und höchste Härte aus (B.J. Joshi et. al., Effect of Powder Processing Technique on Structure and Properties of Silver-Tin Oxide Electrical Contact Material, Electrical Materials, Proceedings, Vol.3, Powder Metallurgy World Congress Granada/Spain, 1998 und JP 07173555 A).

[0004] Durch mechanisches Legieren ist es darüber hinaus möglich, Silber durch Partikel mit einer in der Matrix unlöslichen Kationenkomponente (des jeweilig verwendeten Oxids, Karbids bzw. Nitrids) zu verstärken. Im Gegensatz dazu neigen in-situ gebildete Teilchen wegen der erhöhten Diffusivität und Löslichkeit der angesprochenen Kationenkomponente unabhängig von ihrer thermodynamischen Stabilität stärker zur Vergrößerung bei hohen Beanspruchungs- und Konsolidierungstemperaturen.

[0005] Bei mechanischem Legieren ergibt sich der Mahlfortschritt aus wiederholtem Aufbrechen und Kaltverschweißen der Pulverteilchen. Mit Abnahme des Oxidgehaltes unter 10 Vol.% steigt jedoch die Tendenz, dass die Oxide lediglich von der weichen Matrix eingehüllt werden, wodurch deren weitere Zerkleinerung behindert wird (DE 44 18 600 C2). Außerdem besteht bei solchen Legierungssystemen die Gefahr, dass die im Verhältnis zur Schmelztemperatur von Silber auftretende starke Temperaturerhöhung zum Anhaften des Pulvers an Mahlbecherwand und Kugeln und somit zu einer geringen Pulverausbeute führt.

[0006] Organische Mahlhilfsmittel, die im allgemeinen die Verschweißneigung herabsetzen, werden durch den hohen Energieeintrag in CO₂ und H₂ zerlegt und in

das Pulver eingemahlen (US 5 322 666). Infolgedessen ist zur Reduzierung des Gasgehaltes des partikelverstärkten Silbers eine Entgasung bei hohen Temperaturen notwendig. Allerdings führt die Reduktion des losen Pulvers zur Inhomogenität der Dispersoidverteilung (JP 08283882). Bei Glühung kompaktierter Proben blähen diese dann wegen des hohen Gasgehaltes extrem auf.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Halbzeug und Formkörpern aus partikelverstärkten Silberbasiswerkstoffen auf pulvermetallurgischem Weg über mechanisches Legieren so zu gestalten, dass der mittlere Durchmesser der in dem Matrixwerkstoff verteilten festigkeitssteigernden Partikel unter 100 nm liegt. Dabei sollen gleichzeitig ein geringer Gasgehalt und eine hohe Pulverausbeute gewährleistet werden.

[0008] Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass Silber- oder Silberlegierungspulver als Matrixwerkstoff und pulverförmige, die Festigkeit des Matrixwerkstoffs steigernde Partikel gemeinsam einem intensiven Mahlprozess bei Temperaturen unterhalb von -10°C unterworfen werden. Danach wird dieses Pulver in an sich bekannter Weise mittels Pressen und Sintern zu Halbzeug oder Formkörpern verarbeitet.

[0009] Dabei werden gute Ergebnisse erreicht, wenn der Mahlprozess im Temperaturbereich von -195°C bis -45°C durchgeführt wird.

[0010] Um beim gesamten Mahlprozesses die gewünschten niedrigen Temperaturen zu gewährleisten, wird das Mahlgefäß während des Mahlprozesses oder zwischen den Mahlstufen gekühlt. Als Kühlmittel wird vorzugsweise flüssiger Stickstoff verwendet.

[0011] Der Mahlvorgang wird vorteilhaft solange ausgeführt, bis die festigkeitssteigernden Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von < 50 nm vorliegen.

[0012] Die Partikel können aus Karbiden, Boriden, Oxiden und/oder Nitriden bestehen.

[0013] Vorzugsweise können als Karbide SiC, WC, Mo₂C, VC, NbC, TaC und/oder TiC, als Boride ZrB₂, W₂B₅ und/oder TiB₂, als Oxide CaO, Cr₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ und/oder CeO₂ und als Nitride BN, Si₃N₄, ZrN, TiN und/oder CrN verwendet werden.

[0014] Zweckmäßigerweise sollten dem Silber- oder Silberlegierungspulver 1 bis 10 Vol.% der festigkeitssteigernden Partikel zugemischt werden.

[0015] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird infolge der angewandten Mahltemperaturen unterhalb von -10°C eine gewollte Versprödung des Silber- oder Silberlegierungspulvers bewirkt. Damit lassen sich im Gegensatz zu den in bekannter Weise durch mechanisches Legieren hergestellten Legierungen bei kurzer Gesamtmahldauer vorteilhaft sehr kleine Größen der festigkeitssteigernden Partikel erreichen. Die Durchführung des Mahlprozesses bei niedrigen Temperaturen ermöglicht bei relativ geringem Energieeintrag die homogene und sehr feine Verteilung von nanometergroßen Partikeln. Der Gasgehalt im Mahlgut verändert sich beim Mahlprozess kaum, wodurch ein vor der Kompak-

tierung durchzuführender Entgasungsschritt überflüssig wird.

[0016] Aus dem erfindungsgemäß hergestellten feinkörnigen partikelverstärkten Silberlegierungspulver lassen sich hochwertige Halbzeuge und Formkörper herstellen.

[0017] Die Erfindung ist nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

[0018] Ein mit Stahlkugeln, Silberpulver und 1 Vol.% CaO- Pulver beschickter Mahlbecher wurde in flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur am Deckel des Mahlbeckers von -165°C gekühlt. Danach wurde der gekühlte Mahlbecher mit Polystyrol zur Isolation gegen die Umgebungsluft ummantelt.

[0019] Der anschließende Mahlprozess wurde schrittweise alle 45 min unterbrochen und dann der Mahlbecher erneut auf -165°C gekühlt. Nach 15 h lagen die CaO-Partikel mit einer mittleren Größe von ≈ 7 nm homogen in der Silber-Matrix verteilt vor.

[0020] Das erhaltene Pulver wurde bei 350 °C in einer Heißpresse unter Vakuum und einem Druck von 250 MPa zu einer relativen Dichte von 98-99 % zu Formkörpern kompaktiert. Anschließend wurden die Formkörper bei 630 °C und 200 MPa gesintert.

[0021] Die auf diese Weise hergestellten Formkörper weisen eine Streckgrenze $R_{p0,2}$ von 243 MPa und eine elektrische Leitfähigkeit von 59,9 MS/m auf.

[0022] Bei einer Erhöhung des CaO-Gehaltes in der Ausgangspulvermischung auf 3 Vol.% können Formkörper mit einer größeren Streckgrenze $R_{p0,2}$ von 375 MPa erhalten werden. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Formkörper ist dann mit 56,2 MS/m allerdings etwas niedriger als bei den Formkörpern mit nur 1 Vol.% CaO.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Halbzeug und Formkörpern aus partikelverstärkten Silberbasiswerkstoffen auf pulvermetallurgischem Wege über mechanisches Legieren, **dadurch gekennzeichnet**, dass Silber- oder Silberlegierungspulver als Matrixwerkstoff und pulverförmige, die Festigkeit des Matrixwerkstoffs steigernde Partikel gemeinsam einem intensiven Mahlprozess bei Temperaturen unterhalb von -10°C unterworfen werden, und dass danach dieses Pulver in an sich bekannter Weise mittels Pressen und Sintern zu Halbzeug oder Formkörpern verarbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Mahlprozess im Temperaturbereich von -195°C bis -45°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass während des Mahlprozesses und/oder zwischen den Mahlstufen das Mahlgefäß gekühlt wird, vorzugsweise mit flüssigem Stickstoff.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Mahlvorgang bis um Erreichen einer mittleren Teilchengröße von < 50 nm der festigkeitssteigernden Partikel ausgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als festigkeitssteigernden Partikel Karbide, Boride, Oxide und/oder Nitride verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Karbide SiC, WC, Mo₂C, VC, NbC, TaC und/oder TiC verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Boride ZrB₂, W₂B₅ und/oder TiB₂ verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Oxide CaO, Cr₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ und/oder CeO₂ verwendet sind.

9. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Nitride BN, Si₃N₄, ZrN, TiN und/oder CrN verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Silber- oder Silberlegierungspulver 1 bis 10 Vol.% der festigkeitssteigernden Partikel zugemischt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 3511

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C1.7)
Y	XU, J. (LOUISIANA STATE UNIVERSITY) ET AL: "Nanocrystalline Ag formed by low-temperature high-energy mechanical attrition." NANOSTRUCTURED MATERIALS (JAN.-FEB. 1997) 8, (1), 91-100, DIFFRACTION PATTERNS, PHOTOMICROGRAPHS, NUMERICAL DATA, GRAPHS, 22 REF. ISSN: 0965-9773, XPO02161023 *see abstract, introduction, experimental and conclusion ---	1-10	B22F1/00 C22C5/06 B22F9/04 H01H1/02 C22C1/10
Y	GRUNDMANN, U. (INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN) ET AL: "Deformation behaviour of oxide-dispersion-strengthened silver." MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A (1997) A234-236, 505-508, PHOTOMICROGRAPHS, GRAPHS, 11 REF.. SWITZERLAND CONFERENCE: 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE STRENGTH OF MATERIALS, PRAGUE, CZECH REPUBLIC, 25-29 AUG. 1997 ISSN: 0921-5093, XPO02161024 *abstract and experimental* ---	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C1.7) C22C B22F H01H
Y	"High temperature deformation behaviour of mechanically alloyed microcrystalline ODS silver." SCRIPTA MATERIALIA (1 JULY 1997) VOL.37, NO.1, P.103-9. 13 REFS. DOC. NO.: S1359-6462(97)00059-6 PUBLISHED BY: ELSEVIER FOR BOARD OF DIRECTORS OF ACTA METALL PRICE: CCCC 1359-6462/97/\$17.00+.00 CODEN: SCRMBU ISSN: 1359-6462 SICI: 1359-6462(19970701)3, XPO02161025 *experimental and conclusion* ---	1-10	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	21. Februar 2001	Badcock, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 3511

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 370 180 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND ; ISHIKAWAJIMA MASTER METAL KK (JP)) 30. Mai 1990 (1990-05-30) * Ansprüche 1-4 *	1-10	
A	US 4 090 874 A (KAUFMAN SYDNEY M) 23. Mai 1978 (1978-05-23) * Spalte 1, Zeile 18-23; Abbildung 1 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	21. Februar 2001	Badcock, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O: mündliche Offenbarung		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P: Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 3511

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-02-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0370180 A	30-05-1990	JP 2088706 A	28-03-1990
		DE 68910476 D	09-12-1993
		DE 68910476 T	11-05-1994
		US 4979685 A	25-12-1990
US 4090874 A	23-05-1978	CA 1061513 A	04-09-1979
		CA 1067255 A	04-12-1979
		DE 2625213 A	23-12-1976
		GB 1494887 A	14-12-1977
		JP 1051226 C	26-06-1981
		JP 52042405 A	02-04-1977
		JP 55043481 B	06-11-1980

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82