

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 724 021 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.03.2005 Patentblatt 2005/13

(51) Int Cl.7: **C22C 29/12**, C22C 32/00,
B22F 1/00

(21) Anmeldenummer: **95113512.8**

(22) Anmeldetag: **29.08.1995**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Cermets**

Process for preparing an electro-conductive cermet

Procédé de préparation d'un cermet électroconducteur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

(30) Priorität: **25.01.1995 DE 19502129**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.1996 Patentblatt 1996/31

(73) Patentinhaber: **W.C. Heraeus GmbH**
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Lupton, David Francis, Dr.**
D-63571 Gelnhausen (DE)
• **Schielke, Jörg**
D-63486 Bruchköbel (DE)

• **Graf, Hans-Joachim**
D-68199 Mannheim (DE)
• **Reckziegel, Arno, Dr.**
D-60325 Frankfurt (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-89/01706 WO-A-93/17969
GB-A- 1 046 330 US-A- 3 623 849
US-A- 3 901 717 US-A- 4 183 746
US-A- 4 234 338

EP 0 724 021 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Cermets mit einem Edelmetallanteil von weniger als 35 Vol.-% durch Mischen von Pulvern einer hochtemperaturfesten Keramik und eines Edelmetalls, Formen eines Grünkörpers aus dem Pulvergemisch und Sintern des Grünkörpers unter Bildung einer dichten keramischen Phase und ein zusammenhängendes Netzwerk aus metallischer Phase aufweisenden Cermets. Mit dem Begriff "Edelmetall" sind hier Gold, Silber, und die Gruppe der Platinmetalle Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium gemeint.

[0002] Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Cermets mit einem Edelmetallanteil von weniger als 35 Vol.-% durch Mischen von Pulvern einer hochtemperaturfesten Keramik und eines Edelmetalls, Bilden eines Grünkörpers und Sintern des Grünkörpers zu einem ein zusammenhängendes Netzwerk aus metallischer Phase aufweisenden Cermets.

[0003] Als Cermets werden innige Gemische von keramischen und metallischen Bestandteilen bezeichnet. Sie verbinden die Korrosionsbeständigkeit und die Härte von Keramik mit der elektrischen Leitfähigkeit und der Festigkeit von Metallen. Sie werden beispielsweise für die elektrischen Durchführungen bei Entladungslampen, in Zündkerzen oder für die Herstellung von Sensorelementen in elektrischen Massendurchflußmessern eingesetzt.

[0004] Ein gattungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines derartigen Cermets ist aus der DE-A1 26 58 647 bekannt. Darin wird vorgeschlagen, zunächst eine Dispersion aus Aluminiumoxidpulver unter Zugabe von Chromnitrat, das einen Haftvermittler zwischen der keramischen Phase und der Metallphase bilden soll, herzustellen. Nach Eindampfen der Dispersion werden die erzeugten Einzelpartikel mit einem Überzug aus Edelmetall, beispielsweise Platin versehen, indem sie einer Lösung von Chlorplatinsäure oder Tetramin-Platinchlorid unter Anwesenheit eines Reduktionsmittels ausgesetzt werden, aus der dann Platin auf den gestellten Grünkörper bei ca. 1400 °C wird ein Cermet mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf dem erzeugten, zusammenhängenden, skelettartigen Gefüge der metallischen Phase. Der Volumenanteil an Platinmetall beträgt bei dem bekannten Cermet beispielsweise etwa 12,5 %.

[0005] Mit diesem Verfahren gelingt es, Cermets mit guter elektrischer Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedrigem Platingehalt herzustellen. Es hat sich aber gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit derartiger Cermets mit geringem Edelmetallgehalt nach dem Sintern bei höheren Temperaturen, etwa oberhalb 1500 °C, rapide abnimmt. Für einige Verwendungszwecke werden jedoch Cermets mit hoher Festigkeit oder mit einem gasdichten Gefüge benötigt. Die Herstellung einer festen und dichten Keramikphase auf der Basis hochtemperaturfester

Werkstoffe, wie Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, erfordert aber Sintertemperaturen von mindestens 1500 °C. Es hat sich gezeigt, daß die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit beim Sintern bei hohen Temperaturen durch einen höheren Gehalt an Edelmetall, beispielsweise 40 Vol.-%, vermieden werden kann. Der höhere Edelmetallgehalt ist jedoch zwangsläufig mit höheren Materialkosten für das Cermet verbunden.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das die Herstellung von Cermets auf Basis hochtemperaturfester Werkstoffe mit guter elektrischer Leitfähigkeit und hoher Dichte bei gleichzeitig geringem Edelmetallanteil ermöglicht.

[0007] Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein Edelmetallpulver eingesetzt wird, das bei Sintertemperatur unter Bildung der metallischen Phase eine Volumenzunahme, eine Volumenabnahme oder keine Volumenänderung aufweist, dass ein Keramikpulver eingesetzt wird, das bei Sintertemperatur unter Bildung der keramischen Phase eine Volumenabnahme aufweist, und dass in dem Fall, dass das Edelmetallpulver eine Volumenabnahme aufweist, die Volumenabnahme des Keramikpulvers größer ist als die Volumenabnahme des Edelmetallpulvers.

Unter dem Begriff "Edelmetall" werden dabei Gold, Silber, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin verstanden.

Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit beim Sintern von Grünkörpern mit geringem Edelmetallgehalt bei hohen Temperaturen wäre, daß die metallische Phase sich beim Erhitzen unter Verkleinerung ihrer Oberfläche und Verringerung der Oberflächenenergie zusammenzieht. Dadurch können beispielsweise feine Verästelungen des zusammenhängenden metallischen Gefüges getrennt werden. Als Folge davon nimmt die Leitfähigkeit des Cermets ab. Dies wird vermieden, indem für die Bildung des Grünkörpers ein Edelmetallpulver mit geringer Sinteraktivität eingesetzt wird. Die das Sintern der metallischen Phase bewirkenden Transportvorgänge, die unter Abrundung kleiner Radien zu einer Oberflächenverkleinerung der metallischen Phase führen, laufen dadurch nicht oder nur in geringem Umfang ab. Im Grünkörper realisierte feine Strukturen des Edelmetalls bleiben auch nach dem Sintern bei hohen Temperaturen erhalten; feine Verästelungen der metallischen Phase werden nicht unterbrochen. Die Verringerung der Sinteraktivität des Edelmetalls ist über eine Vielzahl bekannter Maßnahmen, wie beispielsweise durch kristallwachstumshemmende Zusätze, durch eine enge Korngrößenverteilung des Edelmetallpulvers, durch eine Morphologie der einzelnen Körner des Pulvers, die eine geringe Oberflächenenergie beinhaltet, oder durch eine geringe spezifische Oberfläche des Pulvers insgesamt, zu erreichen. Vorteilhafterweise weist das eingesetzte keramische Pulver eine hohe Sinteraktivität auf.

[0008] Dadurch, daß die Volumenabnahme der metallischen Phase beim Dichtsintern des Grünkörpers geringer ist als diejenige der vom Keramikpulver gebildeten keramischen Phase, nimmt im Verlauf des Dichtsinterns das im schrumpfenden Grünkörper der metallischen Phase zur Verfügung stehende relative Volumen ab. Die keramische Phase schrumpft sozusagen auf das Edelmetallpulver-Gerüst auf. Dabei können sogar im Grünkörper voneinander getrennt vorliegende edelmetallhaltige Bereiche miteinander verbunden werden. Das Auftrennen feiner Verästelungen edelmetallhaltiger Bereiche wird verhindert. Die elektrische Leitfähigkeit des dichtgesinterten Cermets ist daher höher als die des Grünkörpers. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je mehr sich die Volumenabnahme von keramischer und metallischer Phase unterscheiden. Zur Erzeugung einer möglichst großen Differenz zwischen den jeweiligen Volumenabnahmen beim Sintern kann ein Edelmetallpulver mit sehr kleiner Volumenabnahme und/oder ein Keramikpulver mit sehr großer Volumenabnahme ausgewählt werden.

[0009] Die Volumenabnahme der für die Bildung des Grünkörpers eingesetzten Pulver wird mittels Dilatometermessungen ermittelt. Hierzu werden entsprechende Dilatometer-Proben durch Kaltpressen von Edelmetall- und Keramikpulver hergestellt. Bei diesen Messungen wird unter gewissen Umständen beim Edelmetallpulver sogar eine Volumenzunahme beim Erhitzen beobachtet. Die Volumenzunahme läßt sich beispielsweise durch Relaxationsvorgänge der vorverfestigten Proben erklären. Im Hinblick hierauf ist unter der im Hauptanspruch als "klein" bezeichneten Volumenabnahme beim Sintern der Edelmetallpulver auch eine Volumenzunahme zu verstehen.

[0010] Das Edelmetallpulver weist eine geringere Sinteraktivität auf als das Keramikpulver. Der Vergleich der Sinteraktivitäten von Edelmetallpulver und Keramikpulver erfolgt durch Erhitzen von kalt vorgepreßten Proben der jeweiligen Pulver unter Beobachtung des Kornwachstums. Dasjenige Pulver hat die höhere Sinteraktivität, bei dem das Kornwachstum bei der niedrigeren Temperatur einsetzt.

[0011] Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn Edelmetallpulver mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren, von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von weniger als $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, eingesetzt wird. Bei einem solchen Pulver ist die Sinteraktivität aufgrund der geringen Oberflächenenergie besonders niedrig. Mit einem derartigen Pulver hergestellte Strukturen und Netzwerke im Grünkörper bleiben daher auch beim Sintern bei Temperaturen oberhalb 1500°C erhalten.

[0012] Als vorteilhaft hat es sich auch erwiesen, Edelmetallpulver einzusetzen, von dem 50 Gew.-% eine Korngröße von weniger als $20 \mu\text{m}$, vorzugsweise von weniger als $15 \mu\text{m}$, und von dem 10 Gew.-% eine Korngröße von mindestens $2 \mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $4 \mu\text{m}$, aufweisen. Ein derartiges Pulver weist eine relativ

enge Korngrößenverteilung und eine für eine langsames Sintern günstige mittlere Korngröße auf. Sehr kleine Körner werden möglichst vermieden, da sie aufgrund ihrer kleinen Radien eine hohe Oberflächenenergie und damit eine hohe Sinteraktivität aufweisen. Sehr große Ausgangskörner neben kleineren Körnern können ein verstärktes Kornwachstum, ein sogenanntes Riesenkorngwachstum, erfahren, bei dem die Bereiche um die "Riesenkörner" an Edelmetall verarmen. Diese Edelmetallverarmung kann zu Trennungen in der filligranen, metallischen Netzwerkstruktur führen. Eine enge Korngrößenverteilung vermindert die Sintergeschwindigkeit zusätzlich.

[0013] Es wird ein Verfahren bevorzugt, bei dem ein Keramikpulver eingesetzt wird, dessen spezifische Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren, um mindestens den Faktor 20 größer ist als die spezifische Oberfläche des Edelmetallpulvers. Die spezifische Oberfläche ist ein Maß für die Sinteraktivität. Bei einem Keramikpulver mit relativ großer spezifischer Oberfläche im Vergleich zum Edelmetallpulver ist eine höhere Sinteraktivität zu erwarten. Damit ist eine frühe Volumenabnahme der keramischen Phase gewährleistet.

[0014] In dieser Hinsicht hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, ein Keramikpulver mit einer mittleren Korngröße, die um mindestens das zehnfache kleiner ist als diejenige des Edelmetallpulvers einzusetzen, wobei mindestens 90 Gew.-% des Keramikpulvers eine Korngröße von maximal $5 \mu\text{m}$ aufweisen.

[0015] Als besonders günstig hat sich der Einsatz von Edelmetallpulver erwiesen, bei dem die Volumenabnahme der metallischen Phase beim Dichtsintern des Grünkörpers um mindestens 5%, vorzugsweise um 10% geringer ist als die der keramischen Phase. Da es nur auf die Differenz der spezifischen Volumenschrumpfungen ankommt, kann die Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe statt auf das Edelmetallpulver auch auf das Keramikpulver abgestellt sein. Wie eingangs bereits erläutert, kann unter gewissen Umständen die beim Edelmetallpulver zu beobachtende Volumenschrumpfung Null oder sogar negativ sein.

[0016] Vorteilhafterweise wird ein Keramikpulver eingesetzt, bei dem die Volumenabnahme der keramischen Phase bei einer niedrigeren Temperatur einsetzt als die Volumenabnahme bei der metallischen Phase. Dadurch ist sichergestellt, daß der metallischen Phase zu keinem Zeitpunkt während des Dichtsinterns ein relatives Volumen innerhalb des Grünkörpers zur Verfügung steht, das größer wäre als ihr relatives Anfangsvolumen. Das Aufreißen feiner Verästelungen der metallischen Phase wird so verhindert.

[0017] Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der als Edelmetallpulver Platinpulver eingesetzt wird, bei der die hochtemperaturfeste Keramik Aluminiumoxid enthält, und bei der bei Temperaturen zwischen 1500°C und 1750°C , vorzugsweise knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Platin gesintert wird. Dabei wird ein besonders dichtes Cermet erzeugt. Es

hat sich gezeigt, daß mit einem derartigen Verfahren, auch bei Platin-Anteilen bis herab zu 25 Vol.-%, dicht-gesinterte Cermets mit einer sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit herstellbar sind. Die bevorzugten Sinter-temperaturen liegen um 1700 °C.

[0018] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im einzelnen

Figur 1 ein Binärbild eines Schliffes von einem handelsüblichen Cermet,

Figur 2 ein Binärbild eines Schliffes von einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cermets,

Figur 3 eine statistische Auswertung des in Figur 2 dargestellten Schliffbildes,

Figur 4 eine weitere statistische Auswertung des in Figur 2 dargestellten Schliffbildes,

Figur 5 ein weitere statistische Auswertung des in Figur 2 dargestellten Schliffbildes und

Figur 6 das Ergebnis einer dilatometrischen Messung bei einem für die Herstellung des erfindungsgemäßen Cermets eingesetzten Keramik-Pulver und bei einem Edelmetall-Pulver.

[0019] In den Binärbildern beider Schliffe gemäß den Figuren 1 und 2 ist die keramische Phase schwarz und die metallische Phase weiß wiedergegeben. Bei der keramischen Phase handelt es sich jeweils um Aluminiumoxid, bei der metallischen Phase um Platin.

[0020] Das Cermet nach dem Stand der Technik gemäß **Figur 1** enthält etwa 40 Vol.-% Platin. Die keramische Phase besteht im wesentlichen aus Al_2O_3 und ist dicht gesintert. Die Sintertemperatur dieses Cermets dürfte demnach oberhalb 1650 °C gelegen haben.

[0021] Auffällig an dem Schliffbild ist zunächst die breite Größenverteilung der Schnittflächen der metallischen Phase. Insbesondere sind einige sehr große Flächen zu erkennen. Diese großen zusammenhängenden Bereiche metallischer Phase weisen sehr viele Poren auf. Weiterhin ist ersichtlich, daß die einzelnen Bereiche metallischer Phase mit einer Vielzahl scharfer Kanten, bzw. sehr kleiner Radien versehen sind. Augenscheinlich wurde für die Herstellung dieses Cermets ein Pulver mit einer sehr hohen Sinteraktivität eingesetzt. Die hohe Sinteraktivität könnte beispielsweise auch zu der Konzentration an metallischer Phase in den genannten sehr großen Bereichen geführt haben. Diese Bereiche tragen zu der elektrischen Leitfähigkeit des Cermets nicht wesentlich bei. Im Gegenteil, sie verschlechtern bei einem gegebenen Platingehalt die Leitfähigkeit, da in ihnen das leitfähige Material konzentriert ist und dement-

sprechend an anderer Stelle fehlt. Weiterhin induziert die aus Figur 1 ersichtliche ungleichmäßige Verteilung der metallischen Phase wegen der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und Metall auch Spannungen innerhalb des Cermets und führt daher zu einer Festigkeitsverringern.

[0022] Das Cermet, dessen Schliffbild in Binärdarstellung in **Figur 2** gezeigt ist, hat einen Platingehalt von 30 Vol.-%; der Rest besteht im wesentlichen aus Aluminiumoxid. Der aus den Ausgangspulvern gemischte und geformte Grünkörper wurde bei 1700 °C dicht gesintert.

[0023] Im Vergleich zum Schliff von Figur 1 fällt bei dem Binärbild der Figur 2 die gleichmäßigere Verteilung von metallischer Phase in der keramischen Phase auf. Für eine hohe elektrische Leitfähigkeit hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Schnittflächen der metallischen Phase, wie in dem Schliffbild gemäß Figur 2 auch gezeigt, einer Fläche von höchstens 1000 μm^2 , vorzugsweise von weniger als 800 μm^2 aufweisen und wenn die Kurve der Flächenverteilung von ihrem Maximum zu größeren Werten hin sehr steil abfällt. Eine derartige enge Größenverteilung der Schnittflächen metallischer Bereiche in dem Schnittbild ist ein Hinweis auf eine homogene Verteilung und auf eine feinverästelte Struktur der metallischen Bereiche in dem Cermet.

[0024] Weiterhin ist aus einem Vergleich mit Figur 1 ersichtlich, daß die Bereiche mit metallischer Phase sich bei dem Cermet gemäß Figur 2 durch eine insgesamt etwas rundlichere Form und insbesondere durch abgerundete Ränder auszeichnen. Dies ist ein Anzeichen für eine geringe Sinteraktivität des Ausgangspulvers. Poren sind nur wenige zu erkennen.

[0025] Die obenstehenden Ausführungen werden durch die in den Figuren 3 bis 5 dargestellten statistischen Bildanalysen untermauert:

[0026] In **Figur 3** ist das Ergebnis einer statistischen Bildanalyse über die Verteilung der metallischen Phase des in Figur 2 gezeigten Schliffbildes anhand eines Histogramms dargestellt. Auf der X-Achse des Histogramms ist in der Einheit μm die Länge der äußeren Begrenzungslinie der Bereiche mit metallischer Phase, in Längensklassen unterteilt, aufgetragen; die Y-Achse bezeichnet die absolute Häufigkeit der jeweiligen Längensklassen. Danach liegt das Maximum der Häufigkeit bei einer Umfangslänge von ca. 16 μm , wobei die Häufigkeitsverteilung in Richtung der kleineren Längen schnell und in Richtung der längeren Längen etwas langsamer abfällt. Insgesamt ist die Häufigkeitsverteilung jedoch relativ eng. Der Mittelwert der Häufigkeitskurve liegt bei 32 μm . Aus den Angaben unterhalb des dargestellten Diagramms sind die Häufigkeiten in den jeweiligen Längensklassen im einzelnen aufgelistet.

[0027] In der **Figur 4** ist, ebenfalls in Form eines Histogrammes, der Flächenanteil an metallischer Phase in insgesamt 9, statistisch ausgewählten Bildausschnitten dargestellt. Das Histogramm verdeutlicht eindrucksvoll, daß in allen ausgewählten Bildausschnitten der von metallischer Phase bedeckte Flächenanteil nahezu

konstant bei 29 % liegt. Auch dies ist ein Hinweis auf die gleichmäßige Verteilung der metallischen Phase.

[0028] Bei der Bildanalyse gemäß **Figur 5** ist eine weitere Häufigkeitsverteilung, ebenfalls in Form eines Histogramms, dargestellt. Hierbei bezeichnet die X-Achse den Abstand benachbarter Bereiche mit metallischer Phase in μm und die Y-Achse die absolute Häufigkeit der jeweiligen Abstands-Klassen. Danach liegt das Maximum der Häufigkeit bei einer Abstands-Klasse im Bereich von 289 bis 394 μm . Der mittlere Abstand wird mit 260 μm angegeben. Die Häufigkeitsverteilung fällt zu größeren Abständen hin steil und zu kürzeren Abständen hin etwas flacher ab. Insgesamt ist die Häufigkeitsverteilung jedoch sehr eng.

[0029] Die in den **Figuren 3 bis 5** dargestellten statistischen Bildanalysen belegen die gleichmäßige Verteilung der metallischen Phase bei dem erfindungsgemäßen Cermet.

[0030] In **Figur 6** ist das Ergebnis einer dilatometrischen Messung von zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Cermets eingesetztem Al_2O_3 -Pulvers und Platinpulvers dargestellt. Zur Durchführung der Dilatometer-Messung wurden aus den Pulvern durch Kaltpressen Preßlinge hergestellt. Die Länge des Al_2O_3 -Pulver-Preßlings betrug 39,31 mm, die des Platinpulver-Preßlings 23,48 mm.

[0031] Auf der x-Achse des in **Figur 6** gezeigten Diagramms ist die Zeit in Minuten, auf der linken y-Achse die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ und auf der rechten y-Achse die an den Preßlingen gemessenen Längenänderungen aufgetragen. In dem Diagramm ist eine erste schnelle Aufheizphase mit Phase 1, eine daran anschließende langsamere Aufheizphase mit Phase 2 und ein Bereich konstanter hoher Temperatur bei ca. 1600 $^{\circ}\text{C}$ mit Phase 3 bezeichnet. Der entsprechende Temperaturverlauf ist in dem Diagramm mit der Bezugsziffer 4 gekennzeichnet. Weiterhin sind in dem Diagramm die an dem Al_2O_3 -Pulver-Preßling gemessene Ausdehnungs-Meßkurve 5 und die an dem Platin-Preßling gemessene Ausdehnungs-Meßkurve 6 eingetragen.

[0032] Aus dem Verlauf der Ausdehnungs-Meßkurve ist ersichtlich, daß der Beginn der Volumenabnahme bei dem Al_2O_3 -Pulver-Preßling bei einer Temperatur von ca. 1400 $^{\circ}\text{C}$ liegt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Länge des Preßlings schnell ab, was auf ein rasches Sintern hindeutet. Insgesamt beträgt die irreversible Längenschrumpfung des Al_2O_3 -Preßlings 13,8 %.

[0033] Die Ausdehnungs-Meßkurve 5 des Platinpulver-Preßlings zeigt keine Abnahme der Länge mit zunehmender Temperatur. Es wurde im Gegenteil trotz Sintern bei hoher Temperatur um 1580 $^{\circ}\text{C}$ eine irreversible Längenzunahme von ca. 6 % festgestellt. Daraus ergibt sich, daß auch bei der Maximaltemperatur der Dilatometer-Messung bei dem Platinpulver keinerlei Sintern eingesetzt hat, da in diesem Fall eine Längenabnahme der Probe hätte beobachtet werden müssen.

[0034] Die Ergebnisse der Dilatometer-Messungen gemäß **Figur 6** machen deutlich, daß sich das für die

Herstellung des Cermets eingesetzte Platin-Pulver gegenüber dem Al_2O_3 -Pulver durch eine geringere Sinteraktivität auszeichnet, infolgedessen bei Sintertemperaturen um 1600 $^{\circ}\text{C}$ keine Volumenabnahme zu beobachten ist. Demgegenüber weist das für die Herstellung des Cermets eingesetzte Al_2O_3 -Pulver bei dieser Temperatur eine sehr deutliche Volumenschrumpfung auf. Konsequenterweise sintert auch bei einer homogenen Mischung der beiden Pulver die keramische Al_2O_3 -Phase schneller und schrumpft dabei quasi auf das im Grünkörper angelegte dreidimensionale Platin-Gerüst auf, verfestigt dies dadurch und bewirkt die Leitfähigkeit des Cermets.

[0035] Nachfolgend werden für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Cermets geeignete Ausgangspulver anhand eines weiteren Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0036] Zur Bildung des Grünkörpers mit 25 Vol-% Platin, Rest Al_2O_3 , wurde ein Platin-Ausgangspulver eingesetzt, das eine BET-Oberfläche von 0,06 m^2/g aufwies. Seine mittlere Korngröße lag bei 10 μm . Etwa 80 Gew.-% des Platin-Pulvers lagen im Korngrößenbereich zwischen 4 μm und 20 μm . Insgesamt zeichnet sich das Platin-Pulver durch eine sehr geringe Sinteraktivität aus. Die mit ihm einmal im Grünkörper erzielte Struktur bleibt daher auch beim Sintern bei 1700 $^{\circ}\text{C}$ im wesentlichen erhalten.

[0037] Das eingesetzte Al_2O_3 -Ausgangspulver wies eine mittlere Korngröße von etwa 1 μm auf. 90 Gew.-% des Al_2O_3 -Ausgangspulvers hatten eine Korngröße von weniger als 3 μm . Seine BET-Oberfläche beträgt 4 m^2/g . Das Al_2O_3 -Ausgangspulver zeichnet sich durch eine im Vergleich zum Platin-Pulver deutlich höhere Sinteraktivität aus. Es hat sich auch gezeigt, daß beim Dichten die aus dem Al_2O_3 -Ausgangspulver gebildete keramische Phase eine wesentlich größere Volumenabnahme erfährt als die aus dem Platin-Pulver gebildete metallische Phase. Dabei setzt eine merkliche Volumenabnahme bei der keramischen Phase bei einer Temperatur von ca. 1400 $^{\circ}\text{C}$ ein, während bei der metallischen Phase keinerlei Volumenänderung festzustellen ist. Diese Unterschiede in den Volumenänderungen bei den beiden Ausgangspulvern trägt zusätzlich dazu bei, daß die von der metallischen Phase im Grünkörper gebildete Struktur stabilisiert und durch das Aufschmelzen der keramischen Phase auf die metallische Phase sogar verfestigt wird. Dadurch entsteht eine netzwerkartige, im wesentlichen feinverästelte Struktur aus zusammenhängenden platinhaltigen Bereichen, die bei dem dichtgesinterten Cermet zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit führt.

[0038] Bei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten dichtgesinterten, tablettenförmigen Cermets mit einem Platinanteil von 25 bis 30 Vol.-% und mit einem Durchmesser von ca. 10 mm wurde über ihre Dicke von 6 mm ein elektrischer Widerstand von weniger als 10 Ohm gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Cermets mit einem Edelmetallanteil von weniger als 35 Vol.-% durch Mischen von Pulvern einer hochtemperaturfesten Keramik und eines Edelmetalls, Formen eines Grünkörpers aus dem Pulvergemisch und Sintern des Grünkörpers unter Bildung einer dichten keramischen Phase und ein zusammenhängendes Netzwerk aus metallischer Phase aufweisenden Cermets, wobei ein Edelmetallpulver eingesetzt wird, das beim Sintern eine geringere Sinteraktivität als das Keramikpulver aufweist und unter Bildung der metallischen Phase eine Volumenzunahme, eine Volumenabnahme oder keine Volumenänderung aufweist, und wobei ein Keramikpulver eingesetzt wird, das beim Sintern unter Bildung der keramischen Phase eine Volumenabnahme aufweist, und dass in dem Fall, dass das Edelmetallpulver eine Volumenabnahme aufweist, die Volumenabnahme des Keramikpulvers größer ist als die Volumenabnahme des Edelmetallpulvers. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Edelmetallpulver mit einer spezifischen Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren, von weniger als 1 m²/g, vorzugsweise von weniger als 0,1 m²/g, eingesetzt wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Edelmetallpulver eingesetzt wird, mit einer mittleren Korngröße von mindestens 10 µm, vorzugsweise mindestens 20 µm, wobei maximal 10 Gew.-% des Edelmetallpulvers eine Korngröße von weniger als 2 µm aufweist. 15
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Keramikpulver eingesetzt wird, dessen spezifische Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren, um mindestens den Faktor 20 größer ist als die spezifische Oberfläche des Edelmetallpulvers. 20
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Keramikpulver eingesetzt wird, mit einer mittleren Korngröße, die um mindestens das zehnfache kleiner ist als diejenige des Edelmetallpulvers, wobei mindestens 90 Gew.-% des Keramikpulvers eine Korngröße von maximal 5 µm aufweisen. 25
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Edelmetallpulver eingesetzt wird, bei dem die Volumenabnahme beim Sintern um mindestens 5%, vorzugsweise um mindestens 10% geringer ist als die entsprechende Volumenabnahme des Keramikpulvers. 30

bei der Bildung der keramischen Phase.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Keramikpulver eingesetzt wird, bei dem die Volumenabnahme bei einer niedrigeren Temperatur einsetzt als die Volumenabnahme des Edelmetallpulvers. 35
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Edelmetallpulver Platinpulver eingesetzt wird, dass die hochtemperaturfeste Keramik Aluminiumoxid enthält, und dass bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 1750 °C, vorzugsweise knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Platin gesintert wird. 40

Claims

1. Process for the production of an electrically conductive cermet with a noble metal content of less than 35% by vol. By mixing powders of a ceramic material resistant to high temperatures and a noble metal, forming a green body from the powder mixture and centring of the green body with the formation of a dense ceramic phase and a cohesive network of cermets exhibiting a metallic phase, a noble metal powder used which, on centring, has a lower centring activity than the ceramic powder and, with the formation of the metallic phase, exhibits an increase in volume, a decrease in volume or no change in volume, a ceramic powder being used which exhibits a decrease in volume of centring with the formation of the ceramic phase, and that in the case that the noble metal powder exhibits a decrease in volume, the decrease in volume of the ceramic powder is greater than the decrease in volume of the noble metal powder. 45
2. Process according to claim 1 **characterised in that** a noble metal powder with a specific surface area, measured according to the BET method, of less than 1 m²/g, preferably of less than 0.1 m²/g is used. 50
3. Process according to claim 1 or 2 **characterised in that** noble metal powder with an average grain size of at least 10 µm, preferably at least 20 µm is used, maximum 10% by weight of the noble metal powder having a grain size of less than 2 µm. 55
4. Process according to one of the preceding claims **characterised in that** a ceramic powder is used whose specific surface area measured according to the BET process exceeds the specific surface area of the noble metal powder by at least a factor of 20.
5. Process according to one of the preceding claims **characterised in that** a ceramic powder is used

with an average grain size which is at least 10 times smaller than that of the noble metal powder, at least 90% by weight of the ceramic powder having a grain size of maximum 5 μm .

6. Process according to one of preceding claims **characterised in that** a noble metal powder is used in the case of which the decrease in volume on centring is by at least 5%, preferably by at least 10% less than the corresponding decrease in volume of the ceramic powder on formation of the ceramic phase.
7. Process according to one of preceding claims **characterised in that** a ceramic powder is used in the case of which the decrease in volume begins at a lower temperature than the decrease in volume of the noble metal powder.
8. Process according to one of preceding claims **characterised in that** platinum powder is used as noble metal powder, that the ceramic material resistant to high temperature contains aluminium oxide and that centring is carried out at temperatures between 1500°C and 1750°C, preferably just below the melting point of platinum.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un cerné électroconducteur avec un pourcentage de métal précieux inférieur à 35 % vol par mélange de poudres d'une céramique résistante aux températures élevées et d'un métal précieux, moulage d'un comprimé cru à partir du mélange de poudres et frittage du comprimé cru avec formation d'un cerné présentant une phase céramique épaisse et un réseau cohérent à partir d'une phase métallique, une poudre de métal précieux étant mise en oeuvre, laquelle présente lors du frittage une activité de frittage moindre que la poudre céramique et présente une augmentation de volume, une réduction de volume ou ne présente pas de modification de volume lors de la formation de la phase métallique, et une poudre céramique étant mise en oeuvre, laquelle présente une réduction de volume lors de la formation de la phase céramique lors du frittage et, dans le cas où la poudre de métal précieux présente une réduction de volume, la réduction de volume de la poudre céramique étant supérieure à la réduction de volume de la poudre de métal précieux.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre de métal précieux avec une surface spécifique, mesurée selon le procédé BET, inférieure à 1 m²/g, et de préférence inférieure à 0,1 m²/g.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre de métal précieux ayant une grosseur de grain moyenne d'au moins 10 μm , et de préférence d'au moins 20 μm , 10 % en poids de la poudre de métal précieux au maximum présentant une grosseur de grain inférieure à 2 μm .
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre céramique dont la surface spécifique, mesurée selon le procédé BET, est supérieure d'au moins le facteur 20 à la surface spécifique de la poudre de métal précieux.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre céramique ayant une grosseur de grain moyenne qui est inférieure d'au moins dix fois à celle de la poudre de métal précieux, 90 % en poids de la poudre céramique au moins ayant une grosseur de grain de 5 μm au maximum.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre de métal précieux dans laquelle la réduction de volume lors du frittage est inférieure d'au moins 5 % et de préférence d'au moins 10 % à la réduction de volume correspondante de la poudre céramique lors de la formation de la phase céramique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre une poudre céramique dans laquelle la réduction de volume commence à une température inférieure à celle à laquelle commence la réduction de volume de la poudre de métal précieux.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'est** mise en oeuvre, en tant que poudre de métal précieux, une poudre de platine, **en ce que** la céramique résistante aux températures élevées contient de l'oxyde d'aluminium et **en ce que** le frittage a lieu à des températures comprises entre 1500 °C et 1750 °C, et de préférence juste en dessous du point de fusion du platine.

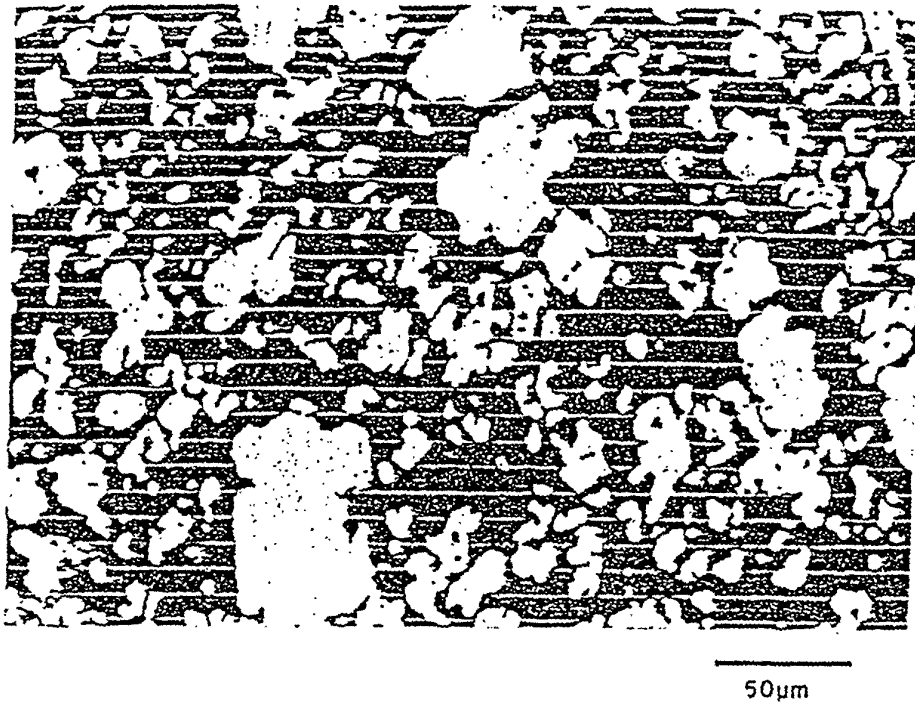


Fig. 1

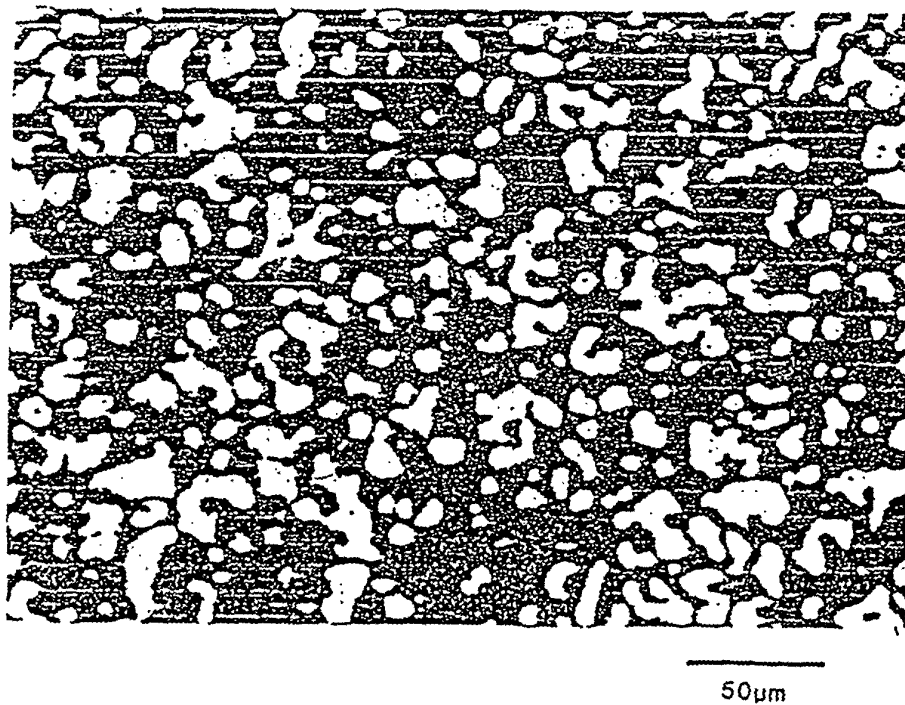
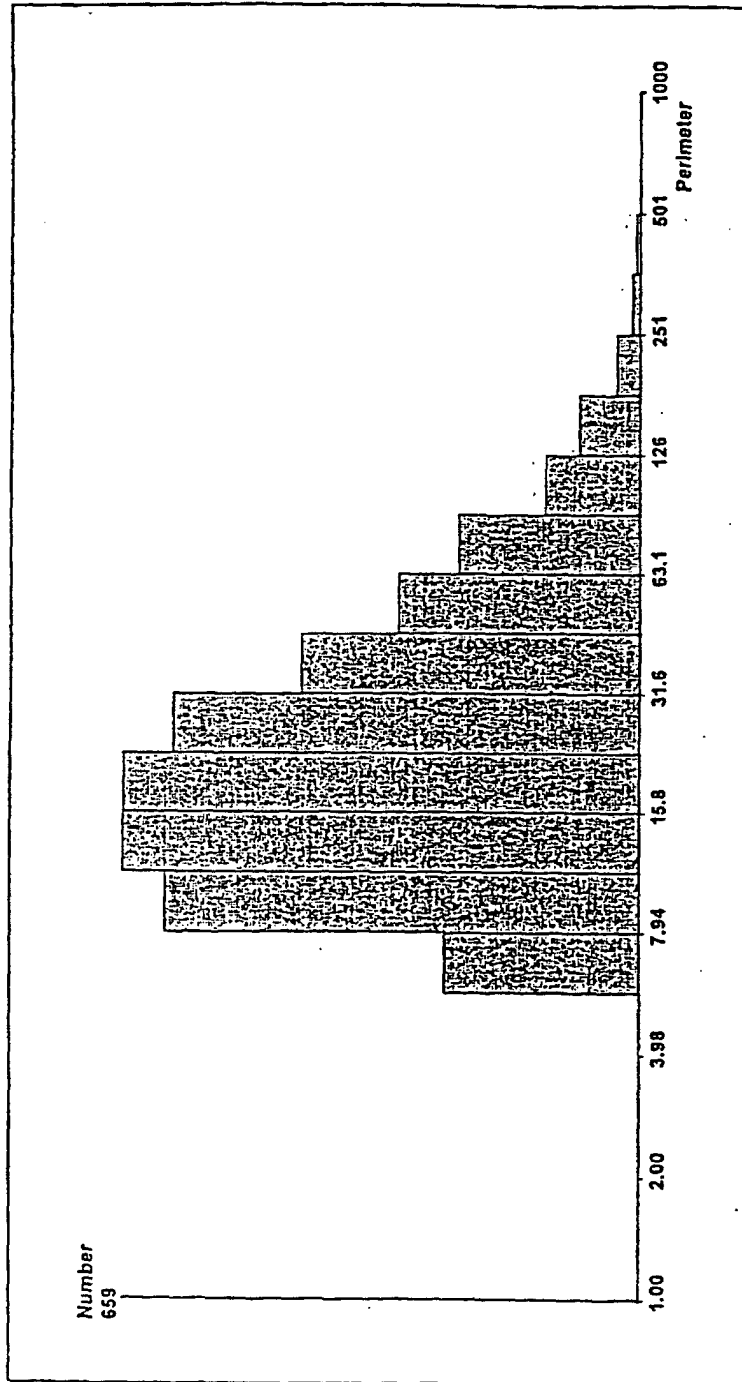
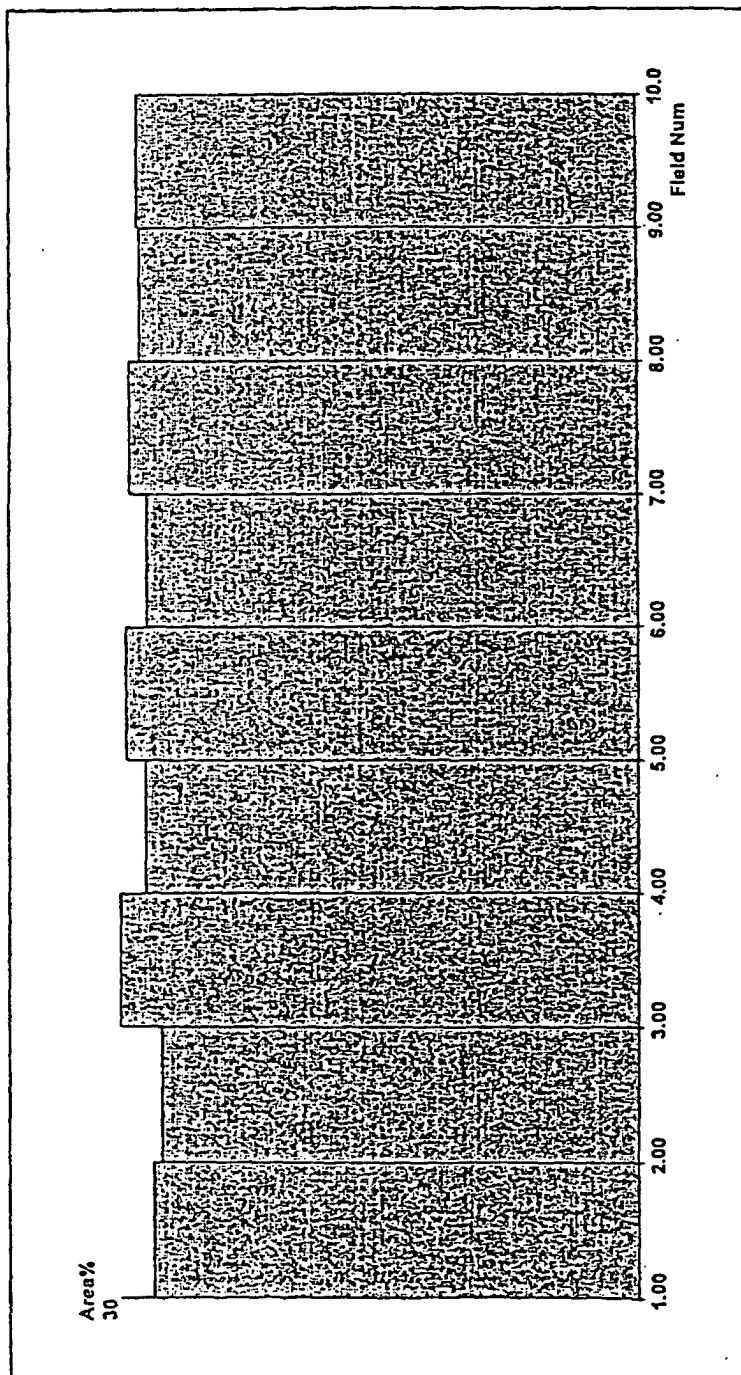


Fig. 2



Bin	Perimeter	Count	Count(%)	Bin	Perimeter	Count	Count(%)
1	1.00 - 1.41	0	0.00	11	31.6 - 44.7	431	10.83
2	1.41 - 2.00	0	0.00	12	44.7 - 63.1	308	7.74
3	2.00 - 2.82	0	0.00	13	63.1 - 89.1	231	5.81
4	2.82 - 3.98	0	0.00	14	89.1 - 126	120	3.02
5	3.98 - 5.62	0	0.00	15	126 - 178	77	1.94
6	5.62 - 7.94	249	6.26	16	178 - 251	30	0.75
7	7.94 - 11.2	606	15.23	17	251 - 355	10	0.25
8	11.2 - 15.8	659	16.56	18	355 - 501	5	0.13
9	15.8 - 22.4	658	16.54	19	501 - 708	0	0.00
10	22.4 - 31.6	595	14.95	20	708 - 1000	0	0.00

Fig. 3



Bin	Field Num	Area%	Area% (%)	Bin	Field Num	Area%	Area% (%)
1	1.00 - 2.00	28	10.81	6	6.00 - 7.00	28	10.81
2	2.00 - 3.00	28	10.81	7	7.00 - 8.00	29	11.20
3	3.00 - 4.00	30	11.58	8	8.00 - 9.00	29	11.20
4	4.00 - 5.00	28	10.81	9	9.00 - 10.0	29	11.20
5	5.00 - 6.00	30	11.58				

Fig- 4

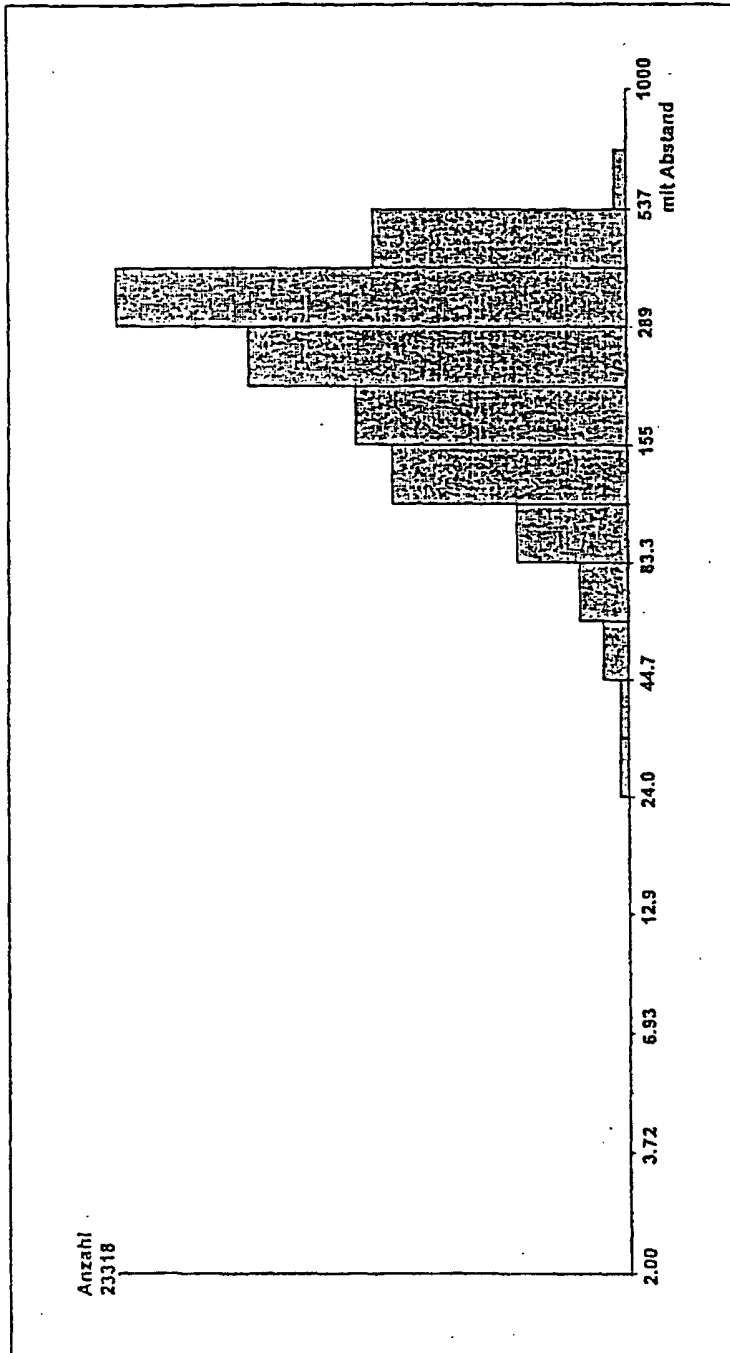


Fig. 5

Bin	mit Abstand	Anzahl	Anzahl(%)	Bin	mit Abstand	Anzahl	Anzahl(%)
1	2.00 - 2.73	0	0.00	11	44.7 - 61.0	1129	1.33
2	2.73 - 3.72	0	0.00	12	61.0 - 83.3	2204	2.59
3	3.72 - 5.08	0	0.00	13	83.3 - 114	5032	5.92
4	5.08 - 6.93	0	0.00	14	114 - 155	10760	12.66
5	6.93 - 9.46	0	0.00	15	155 - 211	12399	14.59
6	9.46 - 12.9	0	0.00	16	211 - 289	17218	20.26
7	12.9 - 17.6	0	0.00	17	289 - 394	23318	27.44
8	17.6 - 24.0	0	0.00	18	394 - 537	11581	13.63
9	24.0 - 32.8	410	0.48	19	537 - 733	552	0.65
10	32.8 - 44.7	384	0.45	20	733 - 1000	0	0.00

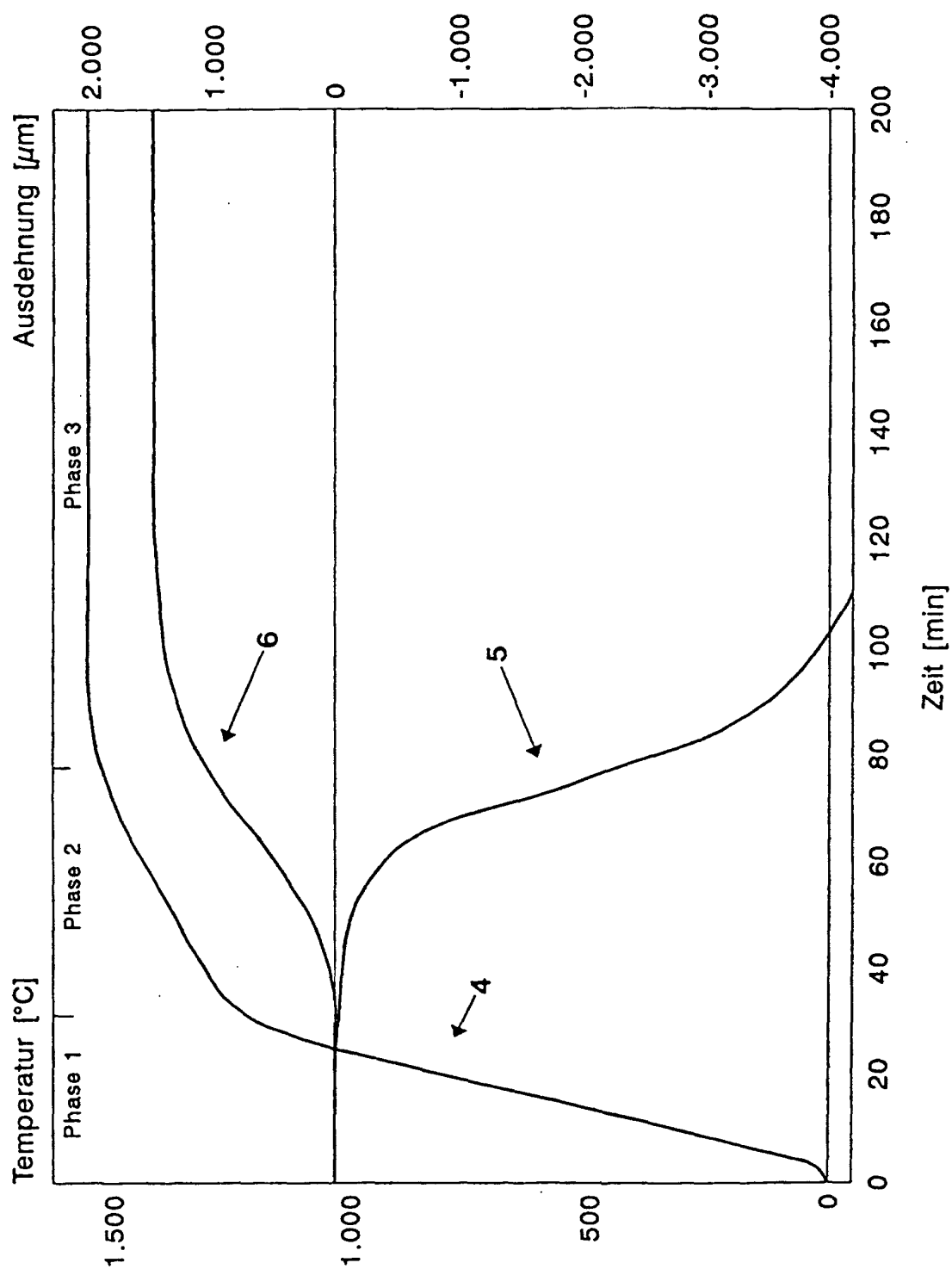


Fig. 6