



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91105089.2

[51]Int.Cl⁶

C22C 5 / 06

[45]授权公告日 1995 年 11 月 1 日

[24]颁证日 95.7.29

[21]申请号 91105089.2

[22]申请日 91.6.27

[30]优先权

[32]90.6.28 [33]JP[31]168371 / 90

[73]专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 柴田昭

[72]发明人 柴田昭

C22C 5 / 08

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C22C 1 / 02 B23K 35 / 00

代理人 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 银-或银-铜合金-金属氧化物复合材料
及其生产方法

[57]摘要

银-金属氧化物复合材料, 它含有银基体或含 50% (重量) 或更低的铜的银-铜合金基体、(a) 以元素金属计为 0.5—25% (重量) 的选自 Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf 及 Si 中的至少一种元素的氧化物以及, 任选的, (b) 以元素金属计为 0.01—5% (重量) 的选自 Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn、及铁族金属中的至少一种元素的氧化物; (a) 元素的氧化物, 及如果存在的, (b) 元素的氧化物以颗粒尺寸不大于约 0.1 μ m 的细颗粒的形式均匀地分散在自其表面至芯部的整个该基体中; 以及通过在液相和固相共存条件下氧化生产该复合材料的方法。

权利要求书

1.一种银-金属氧化物复合材料,它包含银基体和以(a)元素金属计为0.5-25%(重量)的,选自Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf和Si中的至少一种(a)元素的氧化物,所述(a)元素的氧化物以颗粒尺寸不超过 $0.1\mu\text{m}$ 的细颗粒形态均匀地分散在由表面至芯部的整个基体中,而且被结合于基体上,在(a)元素的氧化物与基体之间没有留下空隙地结合。

2.根据权利要求1所述的复合材料,其中,所述复合材料还包含有以(b)元素金属计为0.01-5%(重量)的,选自Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn和铁族金属中的至少一种(b)元素的氧化物,所述(b)元素的氧化物以颗粒尺寸不超过 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒形态均匀地分散在由表面至芯部的整个基体中,而且被结合于所述基体上,在(b)元素的氧化物与所述基体之间没有留下空隙地结合。

3.根据权利要求2所述的复合材料,其中(a)元素的氧化物与(b)元素的氧化物形成一种化合物氧化物。

4.一种银-铜合金-金属氧化物复合材料,它包含一种含铜量等于或小于50%(重量)的银-铜合金所组成的基体和按(a)元素金属计为0.5-25%(重量)的选自Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf和Si中的至少一种(a)元素的氧化物,所述(a)元素的氧化物以颗粒尺寸不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的细颗粒的形态均匀地分散在从表面至芯部的整个基体内,而且它被结合于所述基体上,在(a)元素的氧化物与基体之间没有留下空隙地结合。

5.根据权利要求4所述的复合材料,其中,所述复合材料还包含有按(b)元素金属计为0.01-5%(重量)的选自Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn和铁族金属中的至少一种(b)元素的氧化物,所述(b)元素的氧化物以颗粒尺寸不超过 $0.1\mu\text{m}$ 的细颗粒形态均匀地分散在由表面至芯部的整个基体中,而且被结合于所述基体上,在(b)元素的氧化物与所述基体之间没有留下空隙地结合。

6.根据权利要求5所述的复合材料,其中,(a)元素的氧化物与(b)元素的氧化物形成一种

化合物氧化物。

7.一种生产权利要求1所述的银-金属氧化物复合材料的方法,所述方法包括以下的步骤:

(A) 升高氧分压并加热其中的包含银和呈金属态和/或氧化物态的以(a)元素金属计为0.5-25%(重量)的选自Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf和Si中的至少一种(a)元素的混合物,借此使该混合物进入液相和固相共存的状态,从而使金属态的(a)元素作为氧化物而沉淀,

(B) 降低氧分压,以及使经如此处理的混合物冷却。

8.根据权利要求7所述的方法,其中,所述混合物还包括呈金属态和/或氧化物态的,以元素金属计为0.01-5%(重量)的,选自Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn和铁族金属中的至少一种(b)元素,借此使金属态的(b)元素与(a)元素在步骤(A)一起沉淀。

9.根据权利要求7所述的方法,其中,在步骤(A)中所用的混合物包括一种含银和(a)元素的合金。

10.根据权利要求7所述的方法,其中,在步骤(A)中所用的混合物包括一种含银和(a)元素的烧结物或生压块。

11.根据权利要求7所述的方法,其中,步骤(A)所用混合物中所含的(a)元素的氧化物的颗粒尺寸不大于 $0.1\mu\text{m}$ 。

12.根据权利要求8所述的方法,其中步骤(A)所用混合物中含有的(a)元素的氧化物和(b)元素的氧化物的颗粒尺寸不超过 $0.1\mu\text{m}$ 。

13.一种生产权利要求4所述的银-铜合金-金属氧化物复合材料的方法,所述方法包括以下的步骤:

(A) 升高氧分压及加热其中的含银、铜和呈金属态和/或氧化物态的,以(a)元素金属计为0.5-25%(重量)的,选自Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf及Si中的至少一种(a)元素的混合物,借此使该混合物进入液相和固相共存的状态,所说的铜的重量与所说的银量相等或比其为低,从而使金属状态的(a)元素以氧化物状态沉淀。

(B) 降低氧分压及冷却经如此处理的混合

物。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 所述混合物还包括呈金属态的, 以元素金属计为 0.01-5% (重量) 的, 选自 Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn 铁族金属的至少一种 (b) 元素, 借此使金属态的 (b) 元素与 (a) 元素在步骤 (A) 一起沉淀。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 该方法还包括, 在步骤 (B) 之后的步骤 (C):

(C) 在真空或还原性或中性的气氛中加热上述混合物, 借此对步骤 (A) 中形成的铜氧化物进行脱氧。

16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 步骤 (A) 中所用的混合物包括一种含银和 (a) 元素的合金。

17. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 步骤 (A) 所用混合物包括一种含银和 (a) 元素的烧结物或生压块。

18. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中, 步骤 (A) 所用混合物中所含的 (A) 元素的氧化物的颗粒尺寸不大于 $0.1\mu\text{m}$ 。

19. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中, 步骤 (A) 所用混合物中含有的 (a) 元素的氧化物和 (b) 元素的氧化物的颗粒尺寸不大于 $0.1\mu\text{m}$ 。

本发明所涉及的是一种新颖的银-或银-铜合金-金属氧化物复合材料, 该材料特别适用于作抗大功率负载电流的高寿命的电焊电极材料, 以及其生产方法。

电焊广泛地用于汽车、电气机械及装置方面的各种金属板材的组装。电焊要求高度耐熔的电极, 为此通常采用硬铜合金, 如 Cr-Cu 合金。特别是当采用大功率的负载电流作为电焊电流时, 则使用弥散强化材料, 即通过将陶瓷粉末、如金属氧化物或碳化物与铜在一起烧结而产生的烧结材料。

然而, 上述的弥散强化材料在连续承受超过 10000A 的焊接电流的使用时, 其焊接电阻和耐磨损能力都显得不足, 以致电极寿命迅速缩短。这种电极寿命的缩短会直接提高生产成本及降低焊接作业的效率, 这是由于需要频繁地更换电极, 这种更换又间接地增加了生产成本。因此期待着开发一种

长寿命的电极材料。

由上述可知, 本发明已经确立, 而且本发明的目的在于提供一种能生产具有好的焊接电阻和耐磨损能力且还有长寿命的电极的材料, 以及生产此材料的方法。

为达上述目的, 按照本发明的第一方面, 提供一种银-金属氧化物复合材料, 它包含银基体、(a) 按元素金属计为 0.5-25% (重量) 的、选自 Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf 和 Si 中至少一种元素的氧化物, 以及, 任选的 (b) 按元素金属计为 0.01-5% (重量) 的选自 Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn、及铁族金属如 Fe、Ni 和 Co 中的至少一种元素的氧化物; (a) 元素的氧化物及若存在, (b) 元素的氧化物以细的、尺寸不大于约 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒均匀地分散在从表面到其芯部的整个基体中。

按照本发明的第二方面, 提供一种银-铜合金-金属氧化物复合材料, 此材料的结构与第一方面的银-金属氧化物复合材料相同, 不过银基体被含 50% (重量) 或更少的铜的银-铜合金的基体所取代。

符合第一方面的复合材料, 可用比如包含下列步骤的方法制造:

(A) 提高氧分压及加热在其中的含银、(a) 0.5-25% (重量) (按元素金属计) 的选自 Mg、Al、Zr、Ca、Ce、Be、Th、Sr、Ti、Cr、Hf 和 Si 中的至少一种金属态或氧化态的元素, 及任选的, (b) 0.01-5% (重量) (按元素金属计) 的选自 Bi、Pb、Cd、Zn、Sn、Sb、Mn、和铁族金属, 如 Fe、Ni 和 Co 中的至少一种金属态或氧化物态的元素的混合物, 借此使该混合物进入一种固相和液相共存的状态, 使金属态的全部 (a) 元素及有时存在的金属态的 (b) 元素都作为氧化物沉淀, 及

(b) 降低氧分压, 然后冷却经如此处理过的混合物。

可用与生产上述第一方面的复合材料相同的方法生产符合第二方面的复合材料, 但步骤 (A) 中所用的银以银和铜所取代, 铜的重量与银相等或较少, 而且在步骤 (B) 后任选地附加步骤 (C), 在此步骤中, 在步骤 (B) 中处理过的混合物于真空或在还原性或中性气氛中加热, 以使在步骤 (A)

中所形成的铜氧化物进行脱氧。

本发明的复合材料，在被用作电焊电极材料时只显出少量的电弧腐蚀，只引起与被焊体的极少量的焊合，与常规的电极材料相比寿命长且焊接质量稳定，并且可进一步地使焊接作业的生产率得以改善，尤其是，使用本发明的复合材料明显地降低了电极的表面粗糙及接触电阻的变化；从而电极表面就无需打磨，其结果是焊接线可长时间运行。

图1所示为银-氧系的温度-压力相图。

银或银-铜合金被用于基体，这是因为它们符合电极材料所要求的高导电性。如果将陶瓷分散在该基体中以提高耐熔性，那么所形成的材料不可避免地减少其导电率，所以银或银-铜合金适于保持所需的导电率。在采用银-铜合金时，其中铜含量需是50%（重量）或更少，因为超过50%（重量）的铜含量会使在所说的步骤（C）中进行的脱氧产生困难。

（a）元素的氧化物具有高的耐熔性，并且在改善焊接电阻和耐磨损能力方面是有效的。（a）元素的含量需在0.5-25%（重量）的范围内。如果（a）元素的含量小于0.5%（重量），则所形成的复合材料的耐熔性差；如果其高于25%（重量），则材料的韧性差，因为基体的量相对来说太小。

另一方面，尽管（b）元素本身不具有良好的耐熔性，但用它来促使（a）元素氧化，而且这在（a）元素以高浓度、金属态存在的场合下特别有效。（b）元素的含量在0.01-5%（重量）范围内。如果（b）元素的含量小于0.01%（重量），则促进（a）元素氧化的效应不充分；而如果该量大于5%（重量），所得的材料的耐熔性就差。

在该复合材料中，（a）元素的氧化物以及任选的（b）元素的氧化物以颗粒尺寸不超过 $0.1\mu\text{m}$ 的细颗粒状态均匀地分散在从表面到其芯部的整个基体中，并且以良好的润湿态粘结在基体中。还有，在氧化物颗粒和基体间不遗留任何空隙。这一弥散态使得该复合材料能够形成具有良好焊接电阻和耐磨损能力的电极。能形成上述弥散态的手段是在下面将叙述的步骤（A）中进行的高压氧化处理。

图1所示为银-氧系温度-压力相图。参看图1，以 $\alpha+L$ 标识的区域存在于 507°C 以上和414大气压以上。虚线是假设的，因为界线尚未确定。生产本发明材料的工艺使用此 $\alpha+L$ 区。特别是，具

有给定组分的混合物被加热并置于一种液相和固相在高氧分压下共存的条件下。在此条件下， Ag_2O 形成液相，并因而进入所说的混合物中的如果存在的空隙中，而借之产生一种不留下任何空隙的致密结构；在（a）元素和/或任选的（b）元素部分地或全部地以金属态存在的场合下，该元素态金属被氧化而以氧化物沉淀，而因氧化而消耗掉的氧立即自外界得到补充。形成致密结构、（a）元素及任选的（b）元素的氧化及立即自外界补充氧的过程是自该混合物表面朝其芯部连续进行的，结果最终形成金属氧化物均匀地分散于其中的复合材料。在此工艺过程中，（a）和（b）元素的氧化物可能在它们之间交换氧，结果形成它们的化合氧化物。

在高压下氧化而沉淀的元素态金属的氧化物是细颗粒的，其颗粒尺寸为 $0.1\mu\text{m}$ 或更小。这种细颗粒尺寸给所得复合材料带来了硬度均匀性，出于这个理由，在（a）元素和任选的（b）元素以氧化物形态作为原材料被采用的场合下，该氧化物的颗粒尺寸应为约 $0.1\mu\text{m}$ 更小。

上述相图所涉及的是纯银和氧的体系，如果添加了元素（a）及任选的（b），则应加以修改。发生液的条件一般因添加其它组分移向更低的温度和更低的氧分压，而 $\alpha+\text{Ag}_2\text{O}+L$ 区可能出现在 $\alpha+L$ 区和 $\alpha+\text{Ag}_2\text{O}$ 区之间。实际上，只要产生部分的液相，可选择任何条件来进行步骤（A）。对特定目标的组分而言，如果将温度和氧分压逐渐提高，则此体系将从固体转变为固相和液相共存的状态；所以本技术领域中的普通技术人员很容易找到这种液-固共存态。实际上，步骤（A）可在 $300-600^\circ\text{C}$ 的温度和300大气压或更高的氧分压下适宜地进行。

在基体由银-铜合金构成时，高压下的氧化可以与上述相同的方式进行。

欲在高压下氧化的银（任选的在一起的铜）、（a）元素和任选的（b）元素的混合物可采取合金、烧结物和生压块的任何形式。该烧结产物或生压块可具有任意的组分，并可用银层或银-铜合金层所覆盖，或是一种以银或此合金的熔体浸充而制成复合物。该复合物还可进一步经金属包覆后再热锻或拉拔。按本工艺生产的复合材料可经磨制然后再次用作要在步骤（A）中处理的混合物的部分或整体。

这样从高压氧化步骤中获得的复合材料相当硬,以致它难被塑制加工。因此,最好事先将所说的混合物做成所需电极的形状。此外,含高浓度(a)元素的合金塑性很差,因此不易成型。将含两倍于最终目标含量的(a)元素的合金或烧结过的合金进行磨制以将所得的粉末与银粉或银-铜合金粉混合以使(a)元素的含量达到最终目标值,将混合的粉末压制或所要求的形状,及时将该生压块在中性的或还原性气氛中烧结是所期望的。

在步骤(B)中,于高压下氧化处理之后,将该混合物冷却并降低氧分压,以便使在步骤(A)中在该基体中所形成的 Ag_2O 在250℃或更低的温度下分散并自然地转变为纯银。

然而在该基体是由银-铜基体构成时,铜倾向于在步骤(B)后仍保持被氧化态,而且铜的氧化物的量随着银-铜合金中的铜含量而升高,因此需在步骤(C)中脱氧。脱氧可通在真空中,或还原性或中性气氛中加热所说的混合物而进行。对于还原性气氛而言,具有弱还原能力的气体是较适宜的,这样就不会还原(a)元素和(b)元素的氧化物。在基体中的铜含量低时,则不总是需要步骤(C),但最好还是进行之。

实施例

试样的制备

-1号和2号试样:

将具有列于表1组分的合金于一高频感应炉中加热并在约1000-1200℃熔化,然后将熔体倒入石墨模中以形成一个重约5kg的板状锭。剥去该锭的厚约2mm的两个表层,然后将厚度为剥过皮的锭厚的1/10的纯银层叠盖在该锭的一侧。热轧该锭以使其厚度变为原厚的30%。冷轧这样获得的包覆了金属的材料而产生厚3mm的板,从该板冲出直径6mm的圆片。

-3号试样:

用与上述相同的方式加热和熔化具有表1所列组分的合金,然后将所得到的熔体铸入直径6mm,深3mm的孔中,接着通过冷却而得到一圆片。在该圆片上镀上5μm厚的银。

-4号和5号试样:

用与上述相同的方式熔化具有表1所列组分的合金,然后将所得熔体经离心雾化喷入氮气中以形成合金粉末。在球磨机中磨制此粉末,再于1吨

/cm²的压力下压制。将所得到的生压块通过将其保持在750℃的氮气中1小时而作暂时烧结,然后做成直径6mm,厚3mm的圆片。

氧化处理

用一氧化装置将上述1-5号试样在高压下进行氧化,所述装置带有耐热不锈钢制的压力容器。将一试样置于此容器中。首先,容器内部充氮然后往其中引入纯氧。提高温度和氧压以达到液相和固相共存的条件,并将此条件保持360小时。然后,减压并冷却此系统,顺次从容器中取出待测样品。对每个样品所采用的氧化条件见表1。

脱氧处理

4号和5号样品基体系由银-铜合金构成。氧化处理后,铜保持氧化态,因此需要脱氧。在表1所给定的条件下处理这些试样。

电极寿命对比试验

使试样,即接上述方法制备的直径6mm,厚3mm的圆片经受电极寿命检测。在每次检测中,将上述尺寸的圆片插入并接通于设置在电极把持器末端的直径6mm、深2mm的凹孔中,所述的把持器有一直径16mm,长25mm的圆柱形部位。该圆盘的顶端被加工和磨削成截锥状,其顶面直径为5mm,然后将经这样处理的圆片用作电极。为进行焊接,将两片镀锌铁皮叠合起来。试验通过点焊将一片的边缘与另一片的边缘焊接起来。焊接操作以8000A和15000A的焊接电流进行。重复点焊直到该电极因磨损或焊合而失效为止,然后测出所进行的点焊操作次数。为了对比,以与上述相同的方式检测与上述本发明的试样形状和尺寸相同的Cr-AlCu电极和Cu-Al₂O₃烧结电极,条件是用8000A电流检测Cr-Cu电极,用15000A电流检测Cu-Al₂O₃烧结电极。算出本发明每一试样重复焊接操作的次数与常规的Cr-Cu电极或Cu-Al₂O₃烧结电极的这一次数的比值。其结果列于表1。(表1见文后)

表1的结果表明,本发明的复合材料与常规的Cr-Cu电极及Cu-Al₂O₃烧结电极相比在性能上有明显的改进。

将按与制备1-5号试样相同的方法制成的试样切割,然后通过显微镜观察可发现,颗粒尺寸为0.1μm或更小的细金属氧化物的颗粒均匀地分散在该基体中,而在颗粒本身与基体间不留任何空隙。

表 1

样号	合金组分		氧化条件		脱氧条件		点焊操作次数比		
	·基体 组分	元素 (重量%)	元素 (重量%)	氧压 (kg / cm ²)	温度 (℃)	真空度 (τ)	温度 (℃)	相对 Cr-Cu 电极	相对 Al ₂ O ₃ -Cu 电极
1	Ag	Al(6)	-	450	500	-	-	2.5 倍	6.2 倍
2	Ag	Mg(5)	Ni(0.1)	450	480	-	-	4.4 倍	12.0 倍
3	Ag	Mg(8)	Sn(0.3)	500	500	-	-	12.0 倍	9.1 倍
4	Ag-Cu (7%重量)	Mg(5)	Sn(0.5)	450	480	10 ⁻³	750	5.2 倍	7.2 倍
5	Ag-Cu (15%重量)	Al(7)	Sn(0.5)	500	500	10 ⁻³	750	-	14.3 倍

• 注: Cu 含量在括号中标出。

说明书附图

图 1

