



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.10.77 (P. 201368)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Miejscu Sądowego (Sędziów)

Int. Cl.² C22B 11/04

Twórcy wynalazku: Maria Waltenberger-Raźniewska, Zdzisława Bogacz

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania mikroproszku srebra

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroproszku srebra dla potrzeb elektroniki i elektrotechniki.

Znane i stosowane, popularne metody otrzymywania mikroproszków szeregu metali opierają się na nisko-temperaturowym rozkładzie związków tych metali, takich jak karbonylki, mrówczany, szczawiany.

Szczególnie drobnoziarniste proszki charakteryzujące się równocześnie wysokim stopniem czystości, wytwarza się przez rozkład szczawianów. Jednak w przypadku srebra, próby rozkładu szczawianu nie doprowadziły do opracowania odpowiedniej preparatyki, ponieważ szczawian srebra jest związkiem o własnościach wybuchowych. Przy podgrzewaniu w atmosferze powietrza, wybuchowy rozkład następuje w temp. około 200°C, a w atmosferach redukujących jak wodór, wybuch następuje już w temperaturze około 100°C.

Ze względu na tak znaczną czułość wybuchową szczawianu srebra, zaniechano wszelkich prób wykorzystania reakcji jego rozkładu w celu otrzymywania czystego mikroproszku srebra w skali produkcyjnej, a wysiłki badawcze skoncentrowano wokół innych metod. Obecnie prowadzi się badania nad opracowaniem preparatyki mikroproszków srebra na drodze termicznego rozkładu związków trudno rozpuszczalnych, takich jak węglany i tlenki, redukcji wodorem w autoklawach pod wysokim ciśnieniem, redukcji zawiesin tych związków perhydrolem w środowisku zasadowym, formaliną, siarczanem hydroksylaminą i wieloma innymi, a także nad bezpo-

2

średnią cementacją za pomocą sproszkowanego Fe lub CuZn.

Należy zaznaczyć, że żadna z wyżej wymienionych metod nie doprowadziła do otrzymania mikroproszku srebra o odpowiedniej czystości i odpowiednio drobnej ziarnistości.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania mikroproszku srebra polega na tym, że do szczawianu srebra dodaje się ciecz organiczną posiadającą punkt wrzenia powyżej 125°C i nie reagującą ze szczawianem srebra ani ze srebrem lub cieczą organiczną i sól nieorganiczną.

Sól nieorganiczną dodaje się w ilości 0,5–10% wagowych w odniesieniu do użytego szczawianu srebra, a ciecz organiczną dodaje się w ilości wystarczającej do otrzymania gęstej zawiesiny. Tak otrzymaną zawiesinę podgrzewa się do temperatury rozkładu szczawianu i utrzymuje się ją w tej temperaturze do całkowitego przereagowania.

Przeprowadzenie reakcji rozkładu szczawianu srebra w zawiesinie, odpowiednio dobranej cieczy organicznej, eliminuje wybuchowość procesu rozkładu i umożliwia otrzymywanie tą metodą mikroproszku srebra w dowolnie dużej skali z wydajnością 100%. Dodatek soli nieorganicznej, jak wykazały doświadczenia, wpływa korzystnie na jakość uzyskiwanego proszku, ponieważ zapobiega tworzeniu się zbyt dużych ziarn.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że najkorzystniej na jakość uzyskiwanego mikroproszku srebra

wpływa dodatek soli nieorganicznej w postaci NH_4Cl lub KNO_3 .

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość uzyskania mikroproszku srebra o wysokiej czystości i bardzo drobnych ziarnach. Sposób ten nie wymaga skomplikowanej aparatury ani precyzyjnych pomiarów kontrolnych poza doraźną kontrolą temperatury. Ponadto jest bezpieczny dla obsługi i nie wymaga specjalnej wentylacji i innych zabezpieczeń.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w poniższych przykładach.

Przykład I. Do 100 g szczawianu srebra $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, umieszczonego w naczyniu otwartym wprowadzono 200 cm^3 gliceryny dynamitowej gatunku DS oraz 5 g chemicznie czystego chlorku amonowego. Następnie całość wymieszano i uzyskano lepką zawiesinę, po czym podgrzewano ją do temperatury 190°C . Czas podnoszenia temperatury od pokojowej do 190°C wynosił 1 godzinę. W temperaturze 125°C rozpoczęła się wyraźna reakcja rozkładu, mieszanina uległa pienieniu wskutek wydzielania się dwutlenku węgla. Po całkowitym przereagowaniu szczawianu zawiesinę świeżo otrzymanego mikroproszku srebra przesączono na lejku perforowanym z sączkiem nr 390, a następnie placek filtracyjny rozdrobnilo w wodzie i ponownie przesączono. Operację przemywania prowadzono czterokrotnie używając łącznie 2dm^3 wody destylowanej. Do ostatniego płukania dodano 2 cm^3 czynnika powierzchniowo czynnego typu kapronianów w postaci kokosalu celem ochrony przed zbrylaniem i utlenianiem. Placek filtracyjny suszono w temperaturze 90°C . Uzyskano proszek o zabarwieniu

jasnopsiaskowym posiadający ziarna o średnicy $0,1\text{--}0,5\mu$.

Przykład II. Tak jak w przykładzie I, z tą różnicą, że jako soli nieorganicznej dodano 3 g KNO_3 . Uzyskano proszek o zabarwieniu jasnopsiaskowym posiadający ziarna o średnicy $0,1\text{--}0,6\mu$.

Przykład III. Tak jak w przykładzie I z tą różnicą, że reakcję rozkładu szczawianu srebra przeprowadzono bez dodatku soli nieorganicznej. Uzyskano proszek o zabarwieniu jasnopsiaskowym, posiadający strukturę łatwo rozcieralnej gąbki. Po roztarciu uzyskano średnice ziarn od $0,1$ do kilku μm .

Zastrzeżenia patentowe

15 1. Sposób wytwarzania mikroproszku srebra polegający na rozkładzie szczawianu srebra, znamienny tym, że do szczawianu srebra dodaje się ciecz organiczną posiadającą punkt wrzenia powyżej 125°C i nie reagującą ze szczawianem srebra ani ze srebrem lub cieczą organiczną i sól nieorganiczną, przy czym sól nieorganiczną dodaje się w ilości $0,5\text{--}10\%$ wagowych w odniesieniu do użytego szczawianu srebra, a ciecz organiczną dodaje się w ilości wystarczającej do otrzymania gęstej zawiesiny, a następnie tak otrzymaną zawiesinę podgrzewa się do temperatury rozkładu szczawianu i utrzymuje się ją w tej temperaturze do całkowitego przereagowania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako sól nieorganiczną stosuje się NH_4Cl .

30 3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako sól nieorganiczną stosuje się KNO_3 .