

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 9001/2004** (51) Int. Cl.⁸: **B22F 9/24** (2006.01)
(22) Anmeldetag: **20.01.2004**
(43) Veröffentlicht am: **15.05.2006**

(30) Priorität:

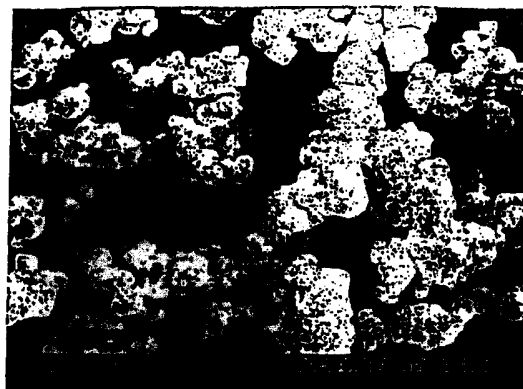
21.01.2003 US 441454 beansprucht.

(73) Patentanmelder:

OSRAM SYLVANIA INC.
01923 DANVERS (US)

(54) **ELEKTROCHEMISCHES VERDRÄNGUNGSABLAGERUNGSVERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG VON METALLVERBUNDPULVERN**

(57) Es wird ein elektrochemisches Verdrängungs-
ablagerungsverfahren zur Herstellung von
Metallverbundpulvern beschrieben. Das Ver-
fahren wird so durchgeführt, dass Wolfram-
oder Molybdänmetallteilchen mit Teilchen aus
Silberoxid oder Kupferoxid in einer wässrigen
Hydroxidlösung vereinigt werden. Man lässt
Wärme auf die Lösung einwirken, um zu veran-
lassen, dass die Oxidteilchen in Silber- oder
Kupfermetallteilchen umgewandelt werden, die
im wesentlichen an den Teilchen aus hoch-
schmelzendem Metall anhaften. Anders als bei
herkömmlichen Verfahren ist es nicht erforder-
lich, die Oxidteilchen auf eine sehr hohe Tem-
peratur in einer reduzierenden Atmosphäre zu
erwärmen, um das Metallverbundpulver herzu-
stellen.



ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein elektrochemisches Verdrängungsablagerungsverfahren zur Herstellung von Metallverbundpulvern beschrieben. Das Verfahren wird so durchgeführt, dass Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen mit Teilchen aus Silberoxid oder Kupferoxid in einer wässrigen Hydroxidlösung vereinigt werden. Man lässt Wärme auf die Lösung einwirken, um zu veranlassen, dass die Oxidteilchen in Silber- oder Kupfermetallteilchen umgewandelt werden, die im wesentlichen an den Teilchen aus hochschmelzendem Metall anhaften. Anders als bei herkömmlichen Verfahren ist es nicht erforderlich, die Oxidteilchen auf eine sehr hohe Temperatur in einer reduzierenden Atmosphäre zu erwärmen, um das Metallverbundpulver herzustellen.

008773

ELEKTROCHEMISCHES VERDRÄNGUNGSABLAGERUNGSVERFAHREN
ZUR HERSTELLUNG VON METALLVERBUNDPULVERN

VERWEIS AUF VERWANDTE ANMELDUNGEN

Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität der provisorischen US-Anmeldung Nr. 60/441,454, eingereicht am 21.01.2003.

TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundpulvern aus hochschmelzenden Metallen. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Metallverbundpulvern aus Wolfram-Kupfer, Molybdän-Kupfer, Wolfram-Silber und Molybdän-Silber.

TECHNISCHER HINTERGRUND

Infolge ihrer relativ hohen Wärmeleitfähigkeiten werden Metallverbundpulver, welche hochschmelzende Metalle (beispielsweise W oder Mo) in Kombination mit hochleitfähigen Metallen (beispielsweise Cu oder Ag) enthalten, in vielen verschiedenen Aufwendungen eingesetzt, beispielsweise als Kühlkörper und elektrische Kontakte für die Elektronikindustrie. Derartige Verbundwerkstoffe wurden durch verschiedene Verfahren hergestellt. So wird beispielsweise bei einem Verfahren, das als Infiltration bekannt ist, ein geformter Gegenstand, der aus einer gesinterten Masse aus

008773

Wolfram- oder Molybdänteilchen hergestellt wird, in Kontakt mit geschmolzenem Kupfer versetzt. Dies führt dazu, dass Kupfer in die Hohlräume und Lücken zwischen den gesinterten Wolfram- oder Molybdänteilchen eindringt, wodurch ein Verbundwerkstoff ausgebildet wird. Der Nachteil des Infiltrationsverfahrens ist dessen Unfähigkeit, Teile mit fertig gestellter Form herzustellen. Dies erfordert es, dass die durch Infiltration erzeugten Teile so bearbeitet werden, dass sie die endgültige Form erlangen, wodurch wesentlich die Komplexität der Herstellung und der Kostenaufwand erhöht werden.

Bei einem anderen Verfahren, das im US-Patent Nr. 3,382,066 beschrieben ist, wird eine pulverförmige Mischung aus Kupferoxidteilchen und Wolframoxidteilchen in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert, das reduzierte Pulver mit einem Bindemittel gemischt, und die so erhaltene Mischung verdichtet und gesintert.

Bei noch einem anderen Verfahren, das im US-Patent Nr. 5,439,638 beschrieben ist, wird eine Mischung aus Wolframpulver, Kupferoxidpulver und wahlweise Kobaltpulver in einem wässrigen Medium gemahlen, um eine Aufschlammung zu erzeugen. Die Flüssigkeit wird von der Aufschlammung abgetrennt, um kugelförmige, fließfähige Agglomerate zu bilden, und die Agglomerate werden einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt, um ein fließfähiges Verbundwerkstoffpulver aus Wolfram/Kupfer auszubilden.

Diese Verfahren haben alle den Nachteil, dass eine Reduzierung eines Oxids oder mehrerer Oxide bei sehr hohen Temperaturen in einer Wasserstoffatmosphäre oder anderen reduzierenden Atmosphären erforderlich ist. Insbesondere sind bei Verfahren, bei denen das gleichzeitige Reduzieren von

Oxidpulvern auftritt, zusätzliche Verarbeitungsschritte erforderlich, wodurch sie komplizierter und schwierig zu steuern sind. Daher besteht ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur Herstellung dieser Verbundwerkstoffe, welches einfacher und kostengünstiger ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, elektrochemisches Verdrängungsablagerungsverfahren zur Herstellung von Metallverbundpulvern. Ein Hauptvorteil des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass kein Reduzieren in einer Wasserstoffatmosphäre oder einer anderen reduzierenden Atmosphäre dazu erforderlich ist, das Metallverbundpulver herzustellen. Das Verfahren ist im weiten Ausmaß dazu einsetzbar, Verbundwerkstoffpulver zu erzeugen, die vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 60 Gewichtsprozent (Gew.%) des leitfähigen Metalls enthalten, beispielsweise Cu oder Ag.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst, Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall mit Teilchen aus Silberoxid oder Kupferoxid in einer wässrigen Hydroxidlösung zu vereinigen; und Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur und über eine Zeit, die dazu ausreichend sind, die Silberoxid- oder Kupferoxidteilchen in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänteilchen anhaften.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein Rasterelektronenschliffbild (SEM) des Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 1.

Fig. 2 ist ein Rückstreu-SEM des Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 2.

Fig. 3 ist ein Rückstreu-SEM des Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 5.

Fig. 4 ist ein Rückstreu-SEM des Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 7.

Fig. 5 ist ein Rückstreu-SEM des Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 8.

Fig. 6 ist ein Rückstreu-SEM des Molybdän-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers von Beispiel 9.

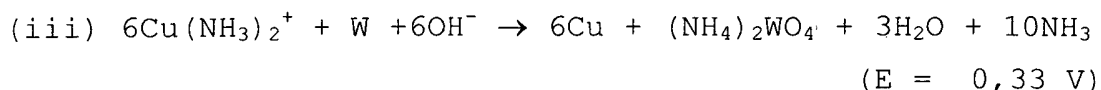
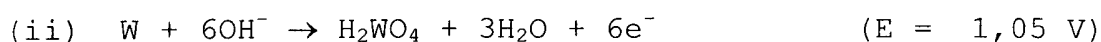
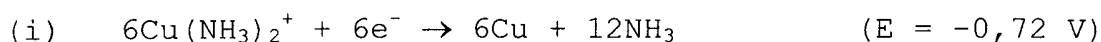
DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung, sowie von anderen und weiteren Zielen, Vorteilen und Möglichkeiten der Erfindung, wird Bezugnahme auf die nachstehende Beschreibung und die beigefügten Patentansprüche genommen, im Zusammenhang mit den voranstehend geschilderten Zeichnungen.

Bei elektrochemischen Verdrängungsablagerungsreaktionen tritt eine elektrochemische Ausfällung und Kristallisierung eines Edelmetalls aus einer Lösung seines Salzes auf einem stärker elektropositiven Metall auf, das sich daraufhin immer weiter auflöst. So können beispielsweise auf Grundlage der nachstehenden Halbzellenreaktionen (Gleichungen (i)-(iii)) Kupferionen Wolfram von einem Wolframmetallteilchen verdrängen, und Kupfer anstelle des verdrängten Wolframs ablagern. Im Einzelnen wird das verdrängte Wolfram als Wolframationen aufgelöst, während Kupferionen als

Kupfermetall kristallisieren. Die gesamte elektrochemische Reaktion (Gleichung (iii)) gibt ein positives, sich ergebendes Potential (0,33 V) bei 25 °C an. Diese Reaktion kann auf kontrollierte Art und Weise mit höheren Reaktionsraten bei Temperaturen von etwa 60 °C bis etwa 95 °C durchgeführt werden.

Gleichungen



Wir haben festgestellt, dass ein elektrochemisches Verdrängungsablagerungsverfahren dazu eingesetzt werden kann, Metallverbundpulver herzustellen, welche W oder Mo vereinigt mit Cu oder Ag enthalten. Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung die Ausbildung einer Mischung aus Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen (vorzugsweise mit einer Fisher-Feinpulvergröße (FSSS) von etwa 0,5 µm bis etwa 30 µm), mit Teilchen aus Silberoxid oder Kupferoxid (vorzugsweise Cu₂O oder Ag₂O mit einer FSSS von etwa 1 µm bis etwa 6 µm) in einer wässrigen Hydroxidlösung. Vorzugsweise liegt die Hydroxidkonzentration im Bereich von etwa 1 bis 15 M, und kann durch Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid bereitgestellt werden. Noch bevorzugter weist die Hydroxidlösung 10-90 % Wasser und 90-10 % von 14,5 M Ammoniumhydroxid, bezogen auf das Volumen auf, und ist bei einer bevorzugten Ausführungsform die Hydroxidlösung etwa 7 M Ammoniumhydroxid. Die Hydroxidlösung wird dann erwärmt, um Kupfer- (oder Silber-) Metall dazu zu veranlassen, sich auf

den Wolfram- (oder Molybdän-) Teilchen abzulagern. Vorzugsweise wird die Lösung auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 95 °C über etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden erwärmt, um das Verbundwerkstoffpulver herzustellen. Das Verbundwerkstoffpulver wird durch Filtrieren abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Verbundwerkstoffpulver aus Wolfram-Kupfer, Molybdän-Kupfer, Wolfram-Silber, und Molybdän-Silber innerhalb eines großen Bereiches des Kupfer- oder Silbergehalts (vorzugsweise etwa 2 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%) können mit diesem Verfahren hergestellt werden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die elektrochemischen Reaktionen, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, keine typischen elektrochemischen Verdrängerungsablagerungsreaktionen (Zementierungsreaktionen) sind. Bei einer typischen Zementierungsreaktion erwartet man, dass Wolfram- (oder Molybdän-) Teilchen mit Kupfer (oder Silber) beschichtet werden. Darüber hinaus umfasst eine typische Zementierungsreaktion die Ablagerung einer aufgelösten Spezies aus der Lösung auf den Metallteilchen. Bei der vorliegenden Erfindung tritt die Reaktion direkt von den Feststoffoxidteilchen auf den Teilchen aus hochschmelzendem Metall über die Auflösung der Oxidteilchen an der Oberfläche der Teilchen aus hochschmelzendem Metall auf.

Zur vollständigen Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden, nicht-einschränkenden Beispiele vorgestellt.

Erzeugung grober W-Cu-VerbundwerkstoffpulverBEISPIEL 1

Eine Menge von 6 Gramm aus Cu_2O wurde in einer wässrigen Lösung suspendiert, welche 50 ml Wasser und 50 ml von 14,5 M Ammoniumhydroxid bei 50 °C enthielt. Eine Menge von 20 Gramm Wolframmetallpulver (FSSS = 14 μ) wurde der Suspension hinzugefügt, und dann wurde die Suspension auf 75 °C erwärmt. Die elektrochemische Reaktion verlief bei 75 °C relativ schnell, und war innerhalb weniger Minuten beendet. Die Feststoffe wurden durch Filtrieren getrennt, mit Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Auf Grundlage von XRD, SEM und XRF wurden die Feststoffe als ein Wolfram-Kupferpulver identifiziert, welches 18,8 Gew.-% Cu und 81,2 Gew.-% Wolfram enthielt. Fig. 1 ist ein SEM-Schliffbild des sich ergebenden Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulvers. Es zeigt sich, dass die Kupferteilchen im wesentlichen an den Wolframteilchen anhaften, was den elektrochemischen Verdrängungsablagerungsmechanismus bestätigt. Die Morphologie des Verbundwerkstoffpulvers aus Wolfram-Kupfer war ähnlich dem ursprünglichen W-Pulver.

BEISPIEL 2

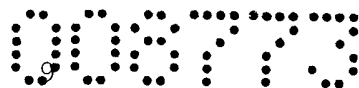
Eine Menge von 95 Gramm von Wolframmetallpulver (FSSS = 14 μ) wurde mit 25 g Cu_2O in einer Polyethylenflasche mit einem Volumen von 500 ml gemischt. Hierzu wurden 100 ml Wasser und 100 ml 14,5 Ammoniumhydroxid zugefügt, und die Pulver wurden durch Schütteln der Flasche von Hand suspendiert. Die Suspension wurde in einem temperaturgeregelten Wasserbad erwärmt, und gelegentlich geschüttelt. Die elektrochemische Reaktion trat bei etwa 70-80 °C auf. Nach einer Reaktion der

gemischten Suspension bei 80 °C über 1/2 Stunde erhielt man 101 g aus Verbundwerkstoffpulver. Das Pulver enthielt 18 Gew.-% Cu und 82 Gew.-% W.

Die Menge von 25 Gramm aus Cu_2O enthielt 22,2 g Cu, die gemäß der voranstehenden Gleichung 10,7 W auflösen. Theoretisch würde hierdurch ein Verbundwerkstoff aus Wolfram-Kupfer ausgebildet, der 79,2 Gew.-% W und 20,8 Gew.-% Cu enthält, was vorteilhaft ist im Vergleich zu den Werten, die sich für das ergebende Verbundwerkstoffpulver ergeben. Eine Untersuchung der schwimmenden Fraktion der Lösung gab einen Verlust von 10,5-11 g Wolfram in Bezug auf die Lösung an. Allerdings stellte sich auch heraus, dass 3,5 g Kupfer an die Lösung abgegeben wurden, möglicherweise infolge der Löslichkeit von Cu_2O in Ammoniumhydroxid. Dies erklärt die etwas niedrigere als erwartete Menge an Kupfer in dem Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoff. Fig. 2 ist ein Rückstreu-SEM des Verbundwerkstoffpulvers, und zeigt die Kupferteilchen (dunklere Farbe), zementiert an die Wolframteilchen (hellere Farbe).

BEISPIEL 3

Eine Menge von 40 Gramm aus Wolframmetallpulver ($\text{FSSS} = 14 \mu$) wurde mit 6 g Cu_2O (5,33 g Cu) in 100 ml Wasser in einem Becherglas von 1 Liter gemischt. Der Inhalt wurde auf einer Heizplatte erwärmt, und mit einem Mischer gerührt. Als das Wasser zu kochen begann, wurden 100 ml von 14,5 M Ammoniumhydroxid hinzugefügt. Nach der Hinzufügung von Ammoniumhydroxid sank die Temperatur auf 60 °C ab. Wenn die Temperatur auf 68-70 °C anstieg, war die Reaktion anscheinend beendet. Die Feststoffe wurden durch Filtrieren getrennt, mit Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Die Feststoffe stellten sich als Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulver



heraus, welches 11,2 Gew.-% Cu und 88,8 Gew.-% Wolfram enthielt, wiederum etwas weniger als die theoretischen Werte von 12,4 Gew.-% Cu und 87,6 Gew.-% W, da etwas Kupfer in der Lösung zurückblieb.

BEISPIEL 4

Es wurde das gleiche Verfahren wie beim Beispiel 2 eingesetzt, mit Ausnahme der Tatsache, dass die Suspension zunächst 1 Stunde lang auf 70 °C erwärmt wurde, und dann 1 Stunde lang auf 80 °C. Man erhielt insgesamt 93 g Wolfram-Kupferpulver, das etwa 18 Gew.-% Cu und 82 Gew.-% W enthielt. Die Fülldichte des W-Cu-Verbundwerkstoffpulvers bei 4,4 g/cm³ war vergleichbar zur Fülldichte des ursprünglichen Wolframpulvers (4,5 g/cm³), das bei diesem Beispiel verwendet wurde.

Das sich ergebende Verbundwerkstoffpulver wurde mit maximal 125 Tonnen gepresst, um eine Probe von 1,335" x 1,335" auszubilden. Die Grünkörperdichte der gepressten Probe war vergleichbar zur Grünkörperdichte einer ähnlichen Probe (Probe 1), die dadurch erhalten wurde, dass eine Mischung aus Cu und W Metallpulvern gepresst wurde, welche 1 Gew.-% Pb enthielt. Allerdings war die Biegebruchfestigkeit (ASTM B 406-95) der Probe (Probe 2), die aus dem Verbundwerkstoffpulver hergestellt wurde, das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, zumindest 3,4 mal größer als jener Wert, der für gemischte Pulver (Tabelle 1) erhalten wurde.

Tabelle 1

Probe	Typ	Grünkörperdichte	TRS (psi)
1	80 Gew.-% W + 19 Gew.-% Cu (gemischt) + 1 Gew.-% Pb	13,47	1,311
2	99 Gew.-% (18 Cu - 82 W Verbundwerkstoff) + 1 Gew.-% Pb	13,51	4,452

BEISPIEL 5

In einem langen und schlanken Reaktor wurden ein Volumen von 250 ml Wasser und ein Volumen von 250 ml von 14,5 M Ammoniumhydroxid vereinigt, und auf 75 °C erwärmt. Eine Menge von 65,6 Gramm Cu₂O und eine Menge von 250 Gramm Wolframmetallpulver (FSSS = 14 µm) wurden beim Mischen hinzugefügt. Die Suspension wurde 1,5 Stunden lang auf 75 °C erwärmt. Danach wurden die Feststoffe durch Filtrieren getrennt, mit 500 bis 1000 ml Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Insgesamt wurden 10 Chargen hergestellt, und miteinander gemischt, um etwa 6 lb aus W-Cu-Verbundwerkstoffpulver herzustellen. Das Pulver enthielt (bezogen auf das Gewicht) 20,3 % Cu und 79,7 % W. Fig. 3 ist ein Rückstreu-SEM des Verbundwerkstoffpulvers, und zeigt die Kupferteilchen (dunklere Farbe) zementiert an die Wolframteilchen (hellere Farbe).

Das sich ergebende Verbundwerkstoffpulver wurde mit maximal 125 Tonnen gepresst, um eine Probe von 1,335" x 1,335" auszubilden. Es wurde zwei Proben hergestellt; Probe #1 wurde mit 2 Gew.-% Pb und 98 Gew.-% des Verbundwerkstoffs aus 20,3 Cu-79,7 W gepresst, und Probe #2 wurde nur mit dem Verbundwerkstoff aus 20,3 Cu-79,7 W gepresst. Die Grünkörperdichte und die Biegebruchfestigkeit der gepressten Proben waren vergleichbar, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2

Probe	Typ	Grünkörperdichte	TRS (psi)
1	98 Gew.-% (20,3 Cu - 79,7 W) Verbundwerkstoff + 2 Gew.-% Pb	13,47	6,320
2	20,3 Cu - 79,7 W Verbundwerkstoff (keine Zusätze)	13,51	6,120

Herstellung gemischter grober und feiner
W-Cu-Verbundwerkstoffpulver

BEISPIEL 6

Es wurde ebenso wie beim Beispiel 4 vorgegangen, mit Ausnahme der Tatsache, dass das Wolframpulver eine Mischung aus groben und feinen Pulvern war: 50 g (24,5-28,5 μm) und 45 g (1,5-1,8 μm). Man erhielt insgesamt 102 g aus Wolfram-Kupferpulver. Es zeigte sich ein sehr hoher TRS-Wert von 4,978 psi für das gepresste Grünkörperteil, das aus dem sich ergebenden W-Cu-Verbundwerkstoffpulver ausgeformt wurde.

Erzeugung feiner W-Cu-VerbundwerkstoffpulverBEISPIEL 7

Eine Menge von 100 Gramm Wolframmetallpulver (FSSS = 1,5-1,8 μm) wurde mit 15 g Cu_2O in einer Polyethylenflaschen von 500 ml gemischt. Ein Volumen von 100 ml Wasser und ein Volumen von 100 ml von 14,5 M Ammoniumhydroxid wurden hinzugefügt, und die Pulver wurden durch Schütteln der Flaschen von Hand suspendiert. Die Suspension wurde unter Verwendung eines temperaturgeregelten

Wasserbades erwärmt und gelegentlich geschüttelt. Nach Erwärmen der gemischten Suspension auf 80 °C über etwa 1/2 Stunde wurden die Feststoffe durch Filtrieren getrennt, mit 500 ml Wasser gewaschen, und bei 100 °C getrocknet. Man erhielt insgesamt 105,5 g aus W-Cu Verbundwerkstoffpulver. Das Pulver enthielt 11,3 % Cu und 88,5 % W, bezogen auf das Gewicht. Die Fülldichte betrug 3,08 g/cm³. Fig. 4 ist ein Rückstreu-SEM des sich ergebenden Wolfram-Kupferpulvers. Die Kupferpulver (dunklere Farbe) sind anscheinend an die Wolframteilchen (helle Farbe) anzementiert.

BEISPIEL 8

Es wurde ebenso vorgegangen wie beim Beispiel 2, mit Ausnahme der Tatsache, dass das Wolframpulver ein feines Pulver mit einer mittleren Größe von 1,5 bis 1,8 µm war. Man erhielt insgesamt 103 bis 105 g aus W-Cu-Verbundwerkstoffpulver, welche 20 Gew.-% Cu und 8 Gew.-% W enthielt. Fig. 5 ist ein Rückstreu-SEM des erhaltenen Pulvers. Die elektrische Leitfähigkeit eines gepressten (45 Ksi) und gesinterten (bei 1250 °C über 2 Stunden in Sand) Teils aus Wolfram-Kupfer, das aus dem Pulver hergestellt wurde, betrug 43,2 % IACS. Die Dichte des gepressten Teils war größer als 96 % der theoretischen Dichte. Diese Eigenschaften zeigen, dass die Wolfram-Kupfer-Verbundwerkstoffpulver, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, geeignet für Einsätze als Kühlkörper sind.

Erzeugung feiner Mo-Cu-VerbundwerkstoffpulvernBEISPIEL 9

Eine Menge von 8,95 Gramm Cu_2O und 11,2 Gramm Molybdänmetallpulver (FSSS 3-4 μm) wurde in 100 ml Wasser suspendiert, und bis zum Sieden erwärmt, wobei stark gerührt wurde. Nach dem Sieden wurden 100 ml 14,5 M Ammoniumhydroxid hinzugefügt. Die Suspension wurde heruntergekühlt, erneut auf 80 °C erwärmt, und dann gefiltert. Die Feststoffe wurden mit Wasser gewaschen, dann bei 110 °C getrocknet. Man erhielt insgesamt 18 g Mo-Cu-Verbundwerkstoffpulver, welches etwa 55 Gew.-% Mo und 45 Gew.-% Cu enthielt. Fig. 6 ist ein Rückstreu-SEM des Verbundwerkstoffpulvers, und zeigt die Kupferteilchen (dunklere Farbe), die an die Molybdänteilchen (helle Farbe) anzementiert sind.

BEISPIEL 10

Eine Menge von 51 g 1,1-1,7 μm Molybdänmetallpulver wurde mit 25 g Cu_2O (22,2 g Cu) in Pulverform durch Sieben durch ein Sieb mit 100 mesh gemischt. Die Mischung wurde in eine Polyethylenflasche von 500 ml eingegeben, und es wurden 100 ml Wasser und 100 ml 14,5 M Ammoniumhydroxid hinzugefügt. Die Feststoffe wurden durch Schütteln von Hand gut gemischt, und dann auf etwa 80 °C über etwa 0,5 bis 1 Stunde erwärmt. Die Feststoffe wurden durch Filtrieren getrennt, mit Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Man erhielt insgesamt 63 g aus Mo-Cu Verbundwerkstoffpulver, mit etwa 65 Gew.-% Mo und 35 Gew.-% Cu, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 33 Gew.-% Cu und 67 Gew.-% Mo. Das Mo-Cu-Verbundwerkstoffpulver wies eine Teilchengröße (FSSS) von 2,18 μm auf, und eine Porosität von 0,836.

Herstellung von Mo-Cu-Verbundwerkstoffpulver im Sub-Mikrometerbereich

BEISPIEL 11

Eine Menge von 7,4 g aus Molybdänmetallpulver im Sub-Mikrometerbereich wurde mit 1,6 g Cu_2O in 10 ml Wasser und 10 ml 14,5 M Ammoniumhydroxid gemischt. Die elektrochemische Reaktion wurde über 20 bis 25 Minuten bei 70 bis 80 °C durchgeführt. Die Feststoffe wurden durch Filtrieren getrennt, mit Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Das Mo-Cu-Verbundwerkstoffpulver enthielt etwa 14 Gew.-% Cu und 86 Gew.-% Mo.

Herstellung feiner W-Ag-Verbundwerkstoffpulver

BEISPIEL 12

Eine Menge von 22,32 g Wolframmetallpulver (FSSS = 1,5-1,8 μm) wurde mit 5,13 g Ag_2O in einer Polyethylenflasche mit einem Inhalt von 250 ml gemischt. Das gemischte Pulver wurde dann in 50 ml Wasser und 50 ml 14,5 M Ammoniumhydroxid suspendiert, und etwa 1/2 Stunde auf 80 °C erwärmt. Die Feststoffe wurden durch Filtrieren getrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen, und bei 110 °C getrocknet. Man erhielt insgesamt 25,5 g aus W-Ag-Verbundwerkstoffpulver.

Herstellung feiner Mo-Ag-Verbundwerkstoffpulver

BEISPIEL 13

Es wurde dieselbe Vorgehensweise wie beim Beispiel 11 eingesetzt, mit Ausnahme der Tatsache, dass 11,6 g Mo-Pulver

008773

(3-4 μm) anstelle des W-Pulvers verwendet wurde. Man erhielt insgesamt 15,2 g aus Mo-Ag-Verbundwerkstoffpulver.

Zwar wurden voranstehend dargestellt und beschrieben die momentan als bevorzugt angesehenen Ausführungsformen der Erfindung, jedoch wissen Fachleute auf diesem Gebiet, dass hierbei verschiedene Änderungen und Modifikationen vorgenommen werden können, ohne von dem Umfang der Erfindung abzuweichen, wie sie in den beigefügten Patentansprüchen angegeben ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffmetallpulvers, wobei vorgesehen sind:
 - (a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall mit Teilchen aus Silberoxid oder Kupferoxid in einer wässrigen Hydroxidlösung;
 - (b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur und über eine Zeit, die dazu ausreichen, die Silberoxid- oder Kupferoxidteilchen in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen anhaften.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Hydroxidlösung eine Hydroxidkonzentration von 1 bis 14 M aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 94 °C erwärmt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Hydroxidlösung durch Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid gebildet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem die Hydroxidlösung eine wässrige Ammoniumhydroxidlösung ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis 10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.

7. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die Lösung etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden lang erwärmt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis 10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Verbundwerkstoffmetallpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von 2 Prozent bis 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.
11. Verfahren zur Herstellung eines Metallverbundpulvers, bei welchem vorgesehen sind:
 - (a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall, mit Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in einer wässrigen Hydroxidlösung;
 - (b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 95 °C über eine Zeit, die dazu ausreicht, die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen anhaften.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die wässrige Hydroxidlösung mit Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid hergestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Hydroxidlösung eine Hydroxidkonzentration von etwa 1 bis 14 M aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Hydroxidlösung wässriges Ammoniumhydroxid ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis 10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die Lösung etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden lang erwärmt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen eine FSSS von etwa 0,5 μm bis etwa 30 μm aufweisen, und die Ag_2O - oder Cu_2O -Teilchen eine FSSS von etwa 1 μm bis etwa 6 μm aufweisen.

18. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem das Metallverbundpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von 2 Prozent bis 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.

19. Verfahren zur Herstellung eines Metallverbundpulvers, wobei vorgesehen sind:

(a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall mit Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in einer wässrigen Ammoniumhydroxidlösung, wobei die Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen eine FSSS von etwa $0,5 \mu\text{m}$ bis etwa $30 \mu\text{m}$ aufweisen, und die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O eine FSSS von etwa $1 \mu\text{m}$ bis etwa $6 \mu\text{m}$ aufweisen;

(b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur von etwa 60°C bis etwa 95°C über etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden, um die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen anhaften, und das Metallverbundpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von etwa 2 Prozent bis etwa 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Heulopel', is located at the bottom right of the page.

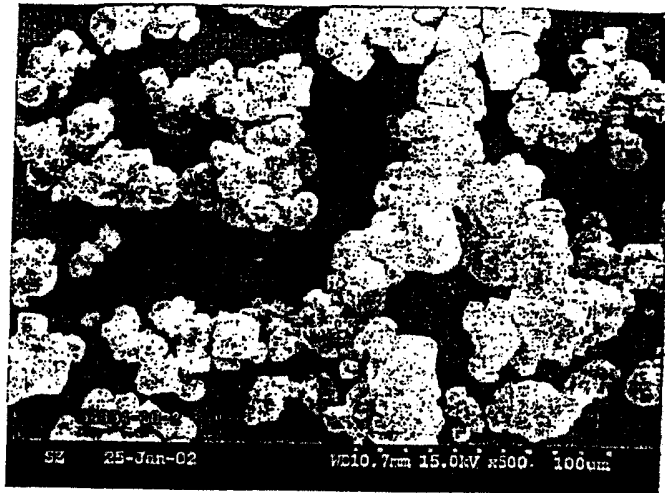
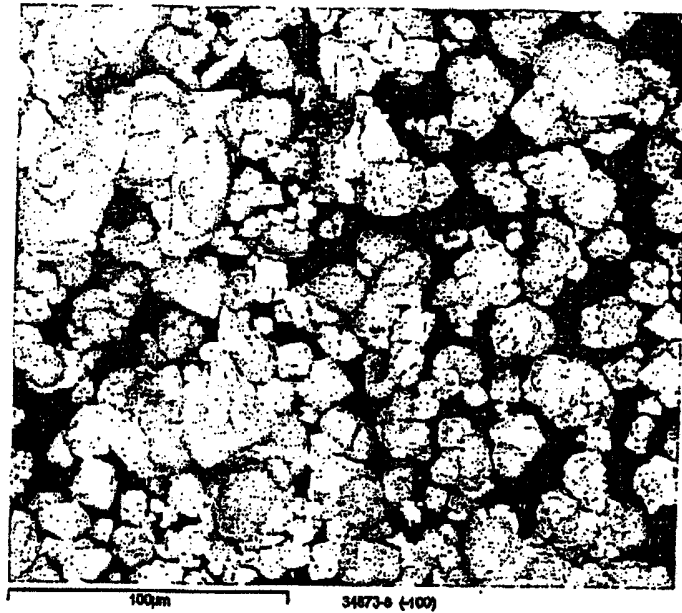
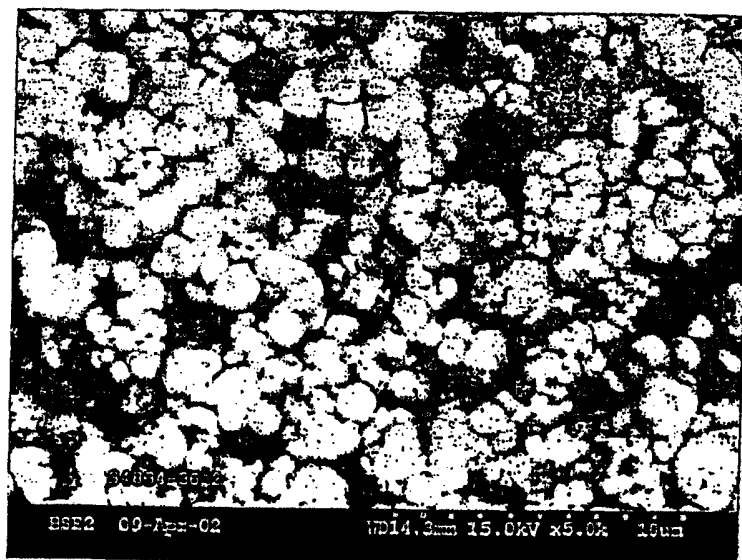


FIG. 1



FIG. 2

*FIG. 3**FIG. 4*

008773

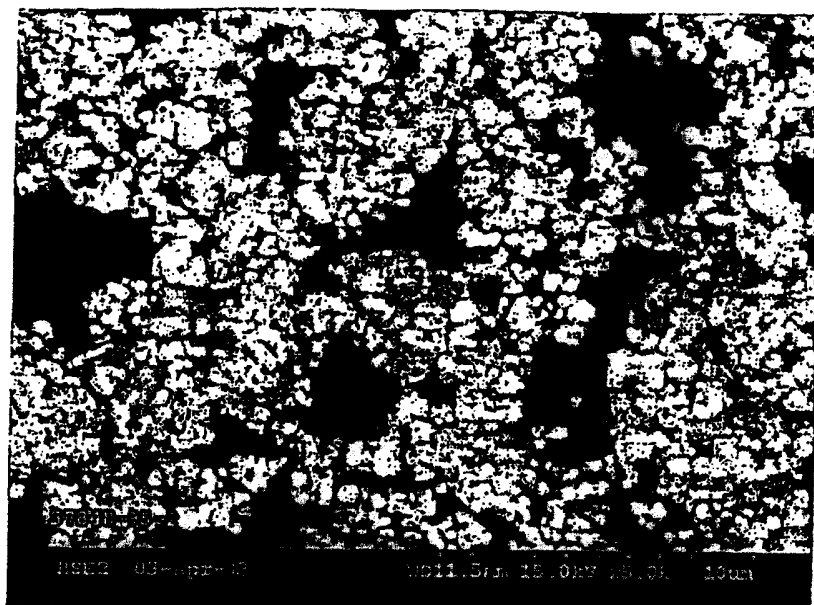


Fig. 5



Fig. 6

Neue Patentansprüche 1 bis 22

1. Verfahren zur Herstellung eines
Verbundwerkstoffmetallpulvers, wobei vorgesehen sind:

(a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder
Molybdänmetall mit Teilchen aus Silberoxid oder Kupferoxid in
einer wässrigen Hydroxidlösung;

(b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur und über
eine Zeit, die dazu ausreichen, die Silberoxid- oder
Kupferoxidteilchen in Silber- oder Kupfermetallteilchen
umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im
wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen
anhaften.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die
Hydroxidlösung eine Hydroxidkonzentration von 1 bis 15 M
aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lösung auf
eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 94 °C erwärmt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die
Hydroxidlösung durch Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid
gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem die
Hydroxidlösung eine wässrige Ammoniumhydroxidlösung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die wässrige
Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis

NACHGEREICHT

013249

10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.

7. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem die Lösung etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden lang erwärmt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis 10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Verbundwerkstoffmetallpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von 2 Prozent bis 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.

11. Verfahren zur Herstellung eines Metallverbundpulvers, bei welchem vorgesehen sind:

(a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall, mit Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in einer wässrigen Hydroxidlösung;

(b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 95 °C über eine Zeit, die dazu ausreicht, die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen anhaften.

NACHGEREICHT

013249

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die wässrige Hydroxidlösung mit Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid hergestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Hydroxidlösung eine Hydroxidkonzentration von etwa 1 bis 15 M aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Hydroxidlösung wässriges Ammoniumhydroxid ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung 10 bis 90 Prozent Wasser und 90 bis 10 Prozent 14,5 M Ammoniumhydroxid aufweist, bezogen auf das Volumen.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem die Lösung etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden lang erwärmt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen eine FSSS von etwa 0,5 μm bis etwa 30 μm aufweisen, und die Ag_2O - oder Cu_2O -Teilchen eine FSSS von etwa 1 μm bis etwa 6 μm aufweisen.

NACHGEREICHT

013249

20. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem das Metallverbundpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von 2 Prozent bis 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.

21. Verfahren zur Herstellung eines Metallverbundpulvers, wobei vorgesehen sind:

(a) Vereinigen von Teilchen aus Wolfram- oder Molybdänmetall mit Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in einer wässrigen Ammoniumhydroxidlösung, wobei die Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen eine FSSS von etwa $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bis etwa $30\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, und die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O eine FSSS von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ bis etwa $6\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen;

(b) Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur von etwa $60\text{ }^\circ\text{C}$ bis etwa $95\text{ }^\circ\text{C}$ über etwa 10 Minuten bis etwa 5 Stunden, um die Teilchen aus Ag_2O oder Cu_2O in Silber- oder Kupfermetallteilchen umzuwandeln, wobei die Silber- oder Kupfermetallteilchen im wesentlichen an den Wolfram- oder Molybdänmetallteilchen anhaften, und das Metallverbundpulver einen Silber- oder Kupfergehalt von etwa 2 Prozent bis etwa 60 Prozent aufweist, bezogen auf das Gewicht.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei welchem die wässrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von etwa 7 M Ammoniumhydroxid aufweist.

NACHGEREICHT

Wien, am

08. Nov. 2005

Die Patentanwälte

