

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 575 709 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93105208.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C25C 5/02**

(22) Anmeldetag: **30.03.93**

(30) Priorität: **25.06.92 DE 4220849**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: **Schott Glaswerke**
Hattenbergstrasse 10
D-55122 Mainz(DE)
(84) **AT CH DE ES FR GB IT LI**

(71) Anmelder: **Carl-Zeiss-Stiftung trading as**
SCHOTT GLASWERKE
Hattenbergstrasse 10
D-55122 Mainz(DE)
(84) **GB**

(72) Erfinder: **Kammel, Roland, Dr.**
Bonhoeffer Ufer 8
W-1000 Berlin 10(DE)
Erfinder: **Schulz, Gunther**
Spindelmühler Weg 2
W-1000 Berlin 45(DE)
Erfinder: **Specht, Andreas**
Veitstrasse 8
W-1000 Berlin 27(DE)
Erfinder: **Keidel, Christian**
Prinzregentenstrasse 92
W-1000 Berlin 31(DE)
Erfinder: **Landau, Uwe, Dr.**
Biesalskistrasse 4a
W-1000 Berlin 37(DE)

(54) **Verfahren zur elektrolytischen Herstellung feinkörniger, einphasiger, metallischer Legierungspulver.**

(57) Es wird ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung feinkörniger, einphasiger, metallischer Legierungspulver, insbesondere Pulver intermetallischer Verbindungen sowie Edelmetalllegierungspulver, beschrieben, bei welchem man aus einem an sich bekannten anorganischen elektrolytischen Abscheidebad, welches die abzuscheidenden Metalle in Lösung enthält, unter an sich bekannten, eine Pulverabscheidung herbeiführenden Elektrolysebedingungen galvanisch auf der Kathode pulverförmige metallische Niederschläge erzeugt. Die Erfindung besteht darin, daß man zur Herstellung von Legierungspulvern mit definierten Eigenschaften zunächst in Vorversuchen durch sukzessives Erhöhen des Kathodenpotentials bei sonst konstanten Verfahrensparametern ermittelt, ab welchem Kathodenpotential einphasige Legierungspulver entstehen, und sodann die Pulverabscheidung bei einem im Bereich der einphasigen Legierungsabscheidung liegenden Kathodenpotential potentiostatisch durchführt.

EP 0 575 709 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung feinkörniger, einphasiger, metallischer Legierungspulver, insbesondere Pulver intermetallischer Verbindungen sowie Edelmetallegierungspulver, bei welchem man aus einem an sich bekannten, anorganischen, elektrolytischen Abscheidebad, welches die abzuscheidenden Legierungskomponenten in Lösung enthält, unter an sich bekannten, eine
 5 Pulverabscheidung herbeiführenden Elektrolysebedingungen galvanisch auf der Kathode pulverförmige metallische Niederschläge erzeugt.

Metallpulver haben mit dem Aufschwung der Pulvermetallurgie große Bedeutung gewonnen. Die Herstellungsverfahren reichen vom Mahlen spröder Metalle bzw. Legierungen und der Zerstäubung von Schmelzen über die Reduktion pulverförmiger Oxide und die thermischen Zersetzung bzw. Fällung
 10 metallorganischer Verbindungen bis zur chemischen und elektrolytischen Abscheidung. Die verschiedenen Verfahren erzeugen Pulver mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Dabei spielen für die Verarbeitungsschritte Pulveraufbereiten, Formen und Konsolidieren, neben den Werkstoffeigenschaften die morphologischen Pulvereigenschaften (Teilchenform, Partikelgrößenverteilung) eine große Rolle. Damit haben diese auch einen großen Einfluß auf die Restporosität, die Oberflächenbeschaffenheit sowie auf das Gefüge des
 15 Produktes.

Elektrolytisch hergestellte Pulver bestehen häufig aus dendritisch gewachsenen Kristallen. An stationären Elektroden erzeugte Pulver zeigen, je nach Elektrolysebedingungen, Teilchengrößen zwischen 300 und 1 µm.

Der pulverförmige Niederschlag auf der Kathode wird bei den elektrolytischen Verfahren unter Bedingungen erzeugt, die gegensätzlich zu denen der elektrolytischen Schichtbildung sind. In der Regel
 20 kristallisieren die Niederschläge pulverförmig bei hohen Stromdichten, geringen Metallionenkonzentrationen und niedrigen Badtemperaturen. Zur Intensivierung des Stofftransportes sind schwingende oder rotierende Elektroden im Einsatz, die gleichzeitig das Abwerfen des an der Elektrode aufgewachsenen Pulvers begünstigen. Der von der Elektrode abgeworfene bzw. abzubürstende pulverförmige Niederschlag sammelt
 25 sich entweder am Elektrolysezellenboden oder in einem dem Elektrolyten untergeschichteten organischen Medium (Zwei-Phasen-Bad).

In den letzten Jahren haben auch Edelmetallegierungspulver wegen ihrer interessanten physikalisch-chemischen Eigenschaften Beachtung gefunden. So wurden beispielsweise Silber-Palladium-Legierungspulver für dentalprothetische Applikationen entwickelt. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind im Elektronik-
 30 bereich und in der chemischen Industrie abzusehen.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung schüttfähiger Pulver aus Edelmetallen, insbesondere aus Platin, Palladium oder Gold, ist zum Beispiel aus der DD-PS 139 605 bekannt. Nach der Druckschrift sollen Pulver definierter Korngröße auf elektrolytischem Wege dann herstellbar sein, wenn man die Abscheidung mit Lösungen der Platinmetallchlorwasserstoffsäuren und Goldchlorwasserstoffsäuren im Diffusionsgrenz-
 35 strombereich, d.h. im Bereich zwischen Massivabscheidung und Wasserstoffabscheidung, durchführt. Insbesondere soll bei dem vorbeschriebenen Verfahren die Korngröße durch Variation der Konzentration, der Temperatur und des pH-Wertes beeinflussbar sein.

Auch wenn in der Patentschrift als Anwendungsgebiet der Erfindung die elektrolytische Abscheidung von schüttfähigen Pulvern aus Edelmetallen, vorzugsweise Platin, Palladium, Rhodium, Gold und ihren
 40 Legierungen, angegeben ist, so bezieht sich die offenbarte technische Lehre jedoch ausschließlich auf die Abscheidung der reinen Metalle. Ein Hinweis auf die elektrolytische Abscheidung legierter metallischer Pulver wird nicht gegeben.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung legierter AgPd-Pulver wird dagegen in dem Artikel "Electrolytic Preparation of Fine PdAg-Powders of Any Given Composition, M.I. Kalinin Leningrad Engineering Institute, translated from Poroshkovaya Metallurgiya, No. 6 (126), pp. 6-10, June 1973, beschrieben.
 45

Die Autoren berichten von systematischen Untersuchungen zum Einfluß der Elektrolyseparameter Badzusammensetzung, Badtemperatur und Stromdichte im Pulverabscheidungsbereich auf die chemische und kristallographische Zusammensetzung sowie die Korngröße und Morphologie des abgeschiedenen Pulvers und geben als Ergebnis ihrer Untersuchungen für das System AgPd Wertebereiche für die
 50 Elektrolyseparameter an, innerhalb derer eine Abscheidung echter Legierungspulver mit vorbestimmter Zusammensetzung möglich sein soll.

Ein Nachteil dieses bekannten Verfahrens ist, daß die angegebenen, empirisch ermittelten Wertebereiche für die Elektrolyseparameter sehr eng sind und sich ausschließlich auf das System AgPd und dabei noch auf ein bestimmtes Abscheidebad beziehen. Eine Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf
 55 andere Abscheidebäder oder andere Legierungssysteme ist nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren der eingangs genannten Art so weiterzubilden, daß auf elektrolytischem Wege für nahezu beliebige Systeme einphasige Legierungspulver hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Es hat sich in überraschender Weise gezeigt, daß die treibende Kraft für die Legierungsbildung allein das Kathodenpotential ist. Erst oberhalb eines kritischen, von der Legierungszusammensetzung abhängigen Kathodenpotentials entstehen einphasige Legierungspulver. Mit Unterschreiten des kritischen Elektrodenpotentials entstehen in der Regel nur noch entmischte, d.h. heterogene Legierungspulver, bei weiterer Verringerung nur noch Gemische der Einzelmetalle.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermittelt man daher zunächst in Vorversuchen durch sukzessives Erhöhen des Kathodenpotentials bei sonst konstanten, ggf. ebenfalls in Vorversuchen im Hinblick auf eine möglichst einfache und wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens festgelegten übrigen Elektrolysebedingungen, wie z.B. Badzusammensetzung und Badtemperatur, Strömungsverhältnisse im Grenzbereich vor der Kathode, Art und Beschaffenheit der Kathode, ab welchem Kathodenpotential einphasige Legierungspulver entstehen und führt sodann die Pulverabscheidung bei einem im Bereich der einphasigen Legierungsbildung liegenden Kathodenpotential potentiostatisch durch.

Der potentiostatischen Arbeitsweise kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Damit lassen sich nicht nur Metallpulver mit definierter chemischer und kristallographischer Zusammensetzung, sondern auch mit sehr enger Korngrößenverteilung und definierter Morphologie herstellen.

Die bekannten Verfahren werden üblicherweise bei konstanter Stromdichte durchgeführt. Bei der Metallpulverelektrolyse ist jedoch die elektrochemisch wirksame Kathodenoberfläche durch das Aufwachsen und Abtrennen des Metallpulvers erheblichen zeitlichen Änderungen unterworfen. Bleibt dabei der von außen dem System aufgezwungenen Stromfluß konstant, so stellen sich an der Kathode ständig wechselnde Arbeitspotentiale ein. Diese bedingen völlig unterschiedliche Eigenschaften des abgeschiedenen Niederschlages, z.B. seiner Morphologie, Korngröße und insbesondere seiner chemischen und kristallographischen Zusammensetzung. Das Ergebnis sind Metallpulver, deren Eigenschaften in weiten Grenzen unkontrolliert variieren. Nur die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagene potentiostatische Arbeitsweise garantiert dagegen Metallpulver mit definierten Eigenschaften.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, für ein interessierendes Legierungssystem auf elektrolytischem Wege ein Phasendiagramm zu erstellen, in welchem über dem Metallionenkonzentrationsverhältnis im Elektrolyten in Abhängigkeit vom Kathodenpotential die aufgefundenen Phasen (mit unterschiedlichen Symbolen für unterschiedliche kristallographische Strukturen) aufgetragen werden.

Zu diesem Zweck werden bei sonst konstantgehaltenen Elektrolysebedingungen für unterschiedliche Metallionenkonzentrationsverhältnisse der Legierungskomponenten bei gegebener Gesamtmetallionenkonzentration und unterschiedliche Kathodenpotentiale metallische Pulver abgeschieden und mittels geeigneter chemischer und strukturanalytischer Verfahren, beispielsweise der Röntgenstrukturanalyse, auf ihre chemische und kristallographische Zusammensetzung hin untersucht.

Die Zahl der Meßpunkte für das Phasendiagramm und deren Verteilung über den Konzentrations- und Potentialbereich sollten dabei so aufeinander abgestimmt werden, daß mit möglichst wenigen Meßpunkten die Existenzgebiete der einzelnen Phasen deutlich gegeneinander abgrenzt werden können. Das Phasendiagramm kann sich sowohl über den gesamten Zusammensetzungsbereich des Legierungssystems als auch nur über einen vergleichsweise engen, interessierenden Konzentrationsbereich erstrecken.

Die oben beschriebene Vorgehensweise hat den Vorteil, daß bei wiederholter Abscheidung von Legierungspulvern aus dem gleichen Legierungssystem, aber mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, nicht für jede einzelne Legierungszusammensetzung jeweils in aufwendigen Versuchen das Kathodenpotential, ab welchem eine einphasige Legierungsbildung auftritt, ermittelt werden muß. Das zu einer beliebigen Legierungszusammensetzung gehörige kritische Kathodenpotential kann in einfacher Weise aus dem einmal für das Legierungssystem erstellten Phasendiagramm abgelesen werden.

Es hat sich bei den untersuchten Legierungssystemen gezeigt, daß einzeln oder nebeneinander reine Einzelmetall-, Mischkristall- oder intermetallische Phasen auftreten können. Neben den bei der Elektrolysetemperatur stabilen, im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phasen können auch metastabile intermetallische Phasen und übersättigte Mischkristalle auftreten. Die Höhe des Kathodenpotentials, welches zur Abscheidung einphasiger Legierungspulver benötigt wird, ist systemabhängig. Neigt das System zur Bildung intermetallischer Phasen, so genügen oft schon niedrige Potentiale zur Herstellung einphasiger Pulver. Zeigt das System hingegen eine Tendenz zur Entmischung (Mischungslücke), so sind hohe Potentiale erforderlich. Auch können einzelne thermodynamisch stabile Phasen elektrolytisch nicht auftreten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Letzteres bedeutet, daß in regelmäßigen Abständen das Verfahren unterbrochen und der metallische Niederschlag von der Kathode mechanisch, beispielsweise durch Abbürsten oder Abstreifen, entfernt werden muß.

Unter dem Aspekt einer automationsgerechten Arbeitsweise haben sich in den letzten Jahren bei der elektrolytischen Pulverherstellung jedoch die kontinuierlichen Verfahren zunehmend durchgesetzt. Darüber hinaus garantiert insbesondere das regelmäßige Entfernen des pulverförmigen Niederschlags ein Pulver mit scharf definierten Eigenschaften.

Die Haftung des Pulvers auf der Elektrode ist abhängig von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des abgeschiedenen Pulvers, vom Elektrolyten, den Elektrolysebedingungen - wegen der Beeinflussung der Kristallisation des Pulvers (Kristallform, -größe) - von den Oberflächeneigenschaften des Elektrodenmaterials (Werkstoff, Rauigkeit, Belegung mit Verunreinigungen und Zusätzen) und von externen Eingriffen, wie schwingende, rotierende oder schlagartige Elektrodenbewegung, aufsteigende Gasblasen, Verwendung von Ultraschall und mechanischem Abbürsten. Das Pulverabwurfverhalten geschieht also beeinflusst durch eine Vielzahl untereinander verknüpfter Faktoren im Wechselspiel der Bindungs- und Ablösekräfte.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, während des Abscheideprozesses im Bereich der Grenzschicht vor der Kathode laminare und/oder turbulente Strömungen in einer solchen Stärke zu erzeugen, daß die an der Kathode abgeschiedenen Pulverteilchen kontinuierlich abgeworfen werden. Dies hat gleichzeitig den Vorteil, daß durch die Relativbewegung zwischen Elektrolyt und Kathode der Stofftransport und damit die Produktivität des Verfahrens erhöht wird.

Die Relativbewegung zwischen Elektrolyt und Kathode wird vorzugsweise dadurch erzeugt, daß die Kathode in an sich bekannter Weise während des Abscheideprozesses in Schwingungen versetzt wird, wobei über die Frequenz und Amplitude der Elektrodenschwingungen das Pulverabwurfverhalten in gewissen Grenzen variierbar ist. Frequenzen zwischen 5 Hz und 10 kHz, insbesondere zwischen 10 und 100 Hz werden bevorzugt. Die Schwingungsamplitude sollte zwischen 0,1 und 200 mm liegen, wobei die obere Grenze im wesentlichen technisch bedingt ist. Stärker bevorzugt sind Schwingungsamplituden zwischen 1 und 100 mm.

Die Relativbewegung zwischen Kathode und Elektrolyt kann auch vorteilhaft dazu genutzt werden, die Korngrößenverteilung des abgeschiedenen Pulvers zu beeinflussen. Bei Einsatz einer Schwingelektrode als Kathode wird eine Erhöhung der Schwingungsweite in der Regel zu einer Vergrößerung der Korngröße und gegebenenfalls auch zu einer Verbreiterung der Korngrößenverteilungskurve führen. Diese Wirkungsweise kann allerdings noch stark von der Schwingungsfrequenz abhängig sein. An einer ruhenden Kathode werden üblicherweise sehr feine Pulver mit einer engen Verteilungskurve

erhalten. Das Anlegen von Ultraschall führt bei schwingender Elektrode zu keiner nennenswerten Änderung der Korngröße, bei ruhender Elektrode wird dagegen eine Verschiebung der Korngrößenverteilungskurve zu kleineren Werten und eine weitere Verschmälerung der Verteilungskurve beobachtet.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich insbesondere die folgenden Eigenschaften der Legierungspulver gezielt einstellen: chemische und kristallographische Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Partikelform und Reinheit des Pulvers.

Als Verfahrensparameter sind für die oben genannten Pulvereigenschaften in erster Linie von Bedeutung: Kathodenpotential, Badzusammensetzung, insbesondere Metallionenkonzentrationsverhältnis der Legierungskomponenten und Gesamtmetallionenkonzentration, Strömungsverhältnisse im Bereich der Grenzschicht vor der Kathode - d.h. bei Anwendung eines Schwingelektrodensystems: Frequenz und Amplitude der Schwingelektrode -, ferner Badtemperatur und Material und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode.

Grundsätzlich beeinflussen alle diese Verfahrensparameter gemeinsam die Pulvereigenschaften und es ist kaum möglich, durch Änderung eines Verfahrensparameters selektiv nur eine Eigenschaft zu ändern. In der Regel gibt es aber für alle Verfahrensparameter mehr oder weniger große Bereiche, innerhalb derer eine gewünschte Pulvereigenschaft auftritt, so daß ein "Aufeinanderabstimmen" der Verfahrensparameter zur Erzielung einer gewünschten Pulverqualität leicht möglich ist. Dies kann beispielsweise mit Hilfe einiger Routine-Experimente erfolgen.

Das Kathodenpotential beeinflusst neben der chemischen und kristallographischen Zusammensetzung auch alle übrigen Pulvereigenschaften. Insbesondere wirkt es sich auf die Korngrößenverteilung des Pulvers aus, wobei ein enger Zusammenhang mit dem Pulverabwurfverhalten besteht. Bei der Beschreibung dieser Abhängigkeiten ist prinzipiell die Unterscheidung zwischen zwei Bereichen erforderlich: Unterhalb der kathodischen Zersetzung (z.B. Wasserstoff(mit)abscheidung) des Lösungsmittels bewirkt eine Potentialerhöhung bei sonst konstanten Verfahrensparametern eine Abnahme der Korngröße, während das Pulverabwerfen ein Maximum durchläuft und schließlich ganz zum Erliegen kommen kann. Auch bei weiterer Erhöhung des Kathodenpotentials nimmt in der Regel die Korngröße des Pulvers weiter ab, jedoch kann eine dem entgegengesetzte Rührwirkung durch die kathodisch erzeugten Gase auftreten. Eine starke Gasentwicklung kann aber auch eine erneute Ablösung des Pulvers von der Kathode und damit abnehmende Korngrößen bewirken.

Nach oben hin ist das Kathodenpotential im wesentlichen durch wirtschaftliche Aspekte begrenzt: mit zunehmendem Kathodenpotential geht die Stromausbeute zurück.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit herkömmlichen galvanischen Abscheidebädern durchgeführt werden. Zwingend erforderliche Badkomponenten sind: ein Lösungsmittel, Salze der abzuscheidenden
 5 Metalle, mindestens eine Säure bzw. Lauge. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Metalle im Elektrolyten in Form gleichartiger organischer oder anorganischer Verbindungen, beispielsweise in Form anorganischer Salze, insbesondere in Form sehr einfacher nicht komplexierender Nitrate oder Chloride vor. Dies hat den Vorteil, daß die Diffusion der Metallionen in der kathodischen Phasengrenzschicht und nicht die Dekomplexierung der Metallionen die Abscheidungsgeschwindigkeit bestimmt.

10 Dadurch ergeben sich höhere Abscheidungsraten und eine erleichterte Pulverbildung.

Über das Metallionenkonzentrationsverhältnis der Legierungskomponenten im Elektrolyten wird im wesentlichen die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Pulver festgelegt. Die Gesamtmetallionenkonzentration wirkt sich dagegen überwiegend auf die Korngröße, aber auch auf die Produktivität des Verfahrens aus. Es gilt: Je niedriger die Metallionenkonzentration, desto geringer ist die Korngröße, aber
 15 desto geringer ist auch die Stromausbeute. Die obere Grenze ist durch Erreichen des Löslichkeitsproduktes gegeben. Darüber hinaus nehmen sowohl das Metallionenkonzentrationsverhältnis als auch die Gesamtmetallionenkonzentration Einfluß auf das Pulverabwerfverhalten.

Der pH-Wert des Abscheidebades ist systemabhängig zu wählen, wobei darauf zu achten ist, daß eine pH-abhängig ausgelöste Ausfällung der Metallionen im Elektrolyten auch im Bereich der Grenzschicht vor
 20 der Kathode nicht einsetzen sollte. Stark, z.B. durch Sauerstoff, verunreinigte Pulver sind sonst zu erwarten. Der pH-Wert sollte des weiteren so eingestellt werden, daß eine Korrosion des abgeschiedenen Pulvers weitgehend unterbleibt, d.h. die Säurekonzentration sollte nicht zu hoch sein.

Vorteilhafterweise werden dem Abscheidebad zur Beeinflussung der Korngröße und Partikelform ein oder mehrere anorganische und/oder organische Zusätze zugegeben. Diese können beispielsweise die
 25 Leitfähigkeit des Bades verbessern (gegebenenfalls höhere Produktivität, gröbere Pulver), Komplexe mit einem oder allen an der Abscheidung beteiligten Metallionen bilden, so daß die jeweilige freie Metallionenkonzentration sinkt bzw. die Abscheidung aus dem Komplex heraus mit verändertem Abscheidungsmechanismus erfolgt (Änderung der Korngröße und Morphologie) oder in die Elektrokristallisation eingreifen (auch Änderung von Korngröße und Morphologie). Bevorzugt sind Gesamtkonzentrationen an Zusätzen zwischen
 30 1 mg/l und 200 g/l. Bei Konzentrationen unterhalb von 1 mg/l läßt die meßbare Wirksamkeit des Zusatzes zu stark nach. Die obere Grenze ist durch die maximale Löslichkeit eines Zusatzes gegeben.

Bei rein organischen Zusätzen werden Konzentrationen von < 1 g/l bevorzugt, da sie hier bereits ein Maximum ihrer Wirksamkeit erreichen.

Rein anorganische Zusätze zeigen bei Konzentrationen < 10 g/l eine nur geringe Wirksamkeit. Daher
 35 werden hier höhere Konzentrationen bevorzugt.

Bevorzugte organische Zusätze sind Proteine und/oder Proteinabbauprodukte insbesondere Gelatine, Agar-Agar, und/oder Tenside, insbesondere Natriumlaurylsulfat.

Bevorzugte anorganische Zusätze sind Sulfate, Chloride und/oder Nitrate der Alkalimetalle, wie z. B. Na_2SO_4 , Li_2SO_4 und/oder, soweit löslich, auch der Erdalkalimetalle, z.B. MgSO_4 .

40 Es wurde festgestellt, daß ein Badverbrauch von bis zu 50 % (bezogen auf die Startkonzentration der Metallionen) in der Regel noch zu keiner nennenswerten Änderung der chemischen und kristallographischen Zusammensetzung der Legierungspulver im Vergleich zur Startlegierungszusammensetzung der Pulver führt. Die Legierungskomponenten werden bei nicht zu kleinen Kathodenpotentialen mit konstantem Konzentrationsverhältnis reduziert. Um dennoch einer Baderschöpfung vorzubeugen, empfiehlt es sich aber,
 45 übliche Elektrolytregenerierungsmaßnahmen, wie z.B. Nachdosieren konzentrierter Metallsalzlösungen, zu ergreifen.

Die Badtemperatur hat nahezu keinen Einfluß auf die Pulvereigenschaften, jedoch erhebliche Wirkungen auf die Stromausbeute und damit auf die Produktivität des Verfahrens. Diese nimmt mit zunehmender Badtemperatur zu. Die Badtemperatur ist nach oben hin auf den physikalischen und chemischen Existenzbereich des Lösungsmittels (z.B. Wasser) und der Bestandteile bzw. auf den des fertigen Elektrolyten
 50 begrenzt.

Das Material der Kathode ist so zu wählen, daß es nicht vom Elektrolyten korrodiert wird und ein leichtes Abtrennen des Pulvers ermöglicht. Geeignete Materialien sind z.B. Aluminium, Titan, Edelstahl, Nickel, Gold oder Graphit. Durch Modifizieren der Kathodenoberfläche, beispielsweise durch Aufbringen von
 55 Oxidschichten oder Auftragen von organischen Trennschichten, wie z. B. mineralischen Ölen, PTFE, kann das Ablösen des Pulvers von der Kathode begünstigt werden. Dadurch werden zum einen feinere Pulver erhalten (Verminderung der mittleren Verweilzeit), zum anderen kann das Eigenschaftsspektrum des Pulvers enger werden (Vergleichmäßigung des Verweilzeitspektrums). Eine Veränderung der Pulvermorphologie ist

nur denkbar, wenn die Morphologie sich mit der Verweilzeit auf der Elektrode ändert. Die Modifizierung der Kathodenoberfläche selbst erfolgt in Prozeßschritten, die vor der eigentlichen Elektrolyse stattfinden.

Die Rauhtiefe der Kathodenoberfläche sollte maximal einige mm, vorzugsweise nur einige μm betragen, um zu gewährleisten, daß eine hohe Pulverausbeute, ein gleichmäßiges Pulverabtrennverhalten und damit auch gleichbleibende Pulvereigenschaften erreicht werden.

Die Form der Kathode sollte so beschaffen sein, daß eine möglichst gleichmäßige Strömung und Potentialverteilung auf der Kathodenoberfläche gegeben ist. Bei Einsatz einer Schwingelektrode als Kathode ist diese vorzugsweise als vertikal angeordneter Zylinder, der in Schwingungen in vertikaler Richtung versetzt wird, auszubilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell für beliebige Legierungssysteme, beispielsweise auch für Legierungen der Übergangsmetalle und Zinnlegierungen eingesetzt werden. Vorzugsweise sollen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Legierungen der Edelmetalle Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ag, Au hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere den Vorteil, daß erstmals für nahezu beliebige Legierungssysteme gezielt einphasige Pulver elektrolytisch hergestellt werden können. Dabei werden nicht nur Pulver mit scharf definierten Eigenschaften, wie chemische und kristallographische Zusammensetzung, Korngröße und Morphologie erhalten, die abgeschiedenen Pulver zeichnen sich darüber hinaus noch aufgrund des mit der elektrolytischen Abscheidung einhergehenden Raffinationseffektes durch eine hohe Reinheit aus, die mit Hilfe der herkömmlichen Verfahren nicht erzielbar ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Figuren und der Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Es zeigen:

Figur 1: die Elektrodenanordnung bei einer an sich bekannten Dreielektrodenmethode

Figur 2: ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren für das System AgPd erstelltes Phasendiagramm

Figur 3: ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren für das System CuSn erstelltes Phasendiagramm.

Die Pulverabscheidung erfolgte nach der für elektrochemische Messungen an sich bekannten Dreielektrodenmethode. Die bei dieser Methode verwendete Elektrodenanordnung ist in Figur 1 dargestellt. Mit (1) ist in Figur 1 der Potentiostat bezeichnet, mit (2) die Gegenelektrode, mit (3) die Arbeitselektrode und mit (4) die Bezugselektrode. V und A bezeichnen ein Voltmeter bzw. ein Amperemeter.

Das Kernstück der Anlage bestand aus einer Schwingelektrode, die mit einem Potentio- / Galvanostaten (Modell PAR 273, Firma Princeton Applied Research) und einem Tischrechner (Modell 216, Hewlett Packard) verbunden war. Die Steuerung des Abscheidungsprozesses erfolgte zum Teil rechnergestützt.

Das verwendete Schwingelektrodensystem bestand aus einem Sinusgenerator (Typ TPO-25), dessen frequenz- und amplitudenveränderbares Signal einen elektromagnetischen Schwingerreger (Typ 201, Firma Ling Dynamics) steuerte, der wiederum die Arbeitselektrode in Schwingungen versetzte.

Die Amplitude der Schwingelektrode war von der Frequenz abhängig und erreichte für gekoppelte Maximalwerte, bei einer Frequenz von 50 Hz, eine Schwingungsweite von 1.8 mm.

Als Elektrolysezelle diente ein 600 ml fassendes Weithalsglasgefäß. Die Schwingelektrode wurde zentrisch in der Elektrolysezelle platziert. Als Gegenelektrode wurde eine unlösliche Anode aus platinierter Titan-Streckmetall verwendet. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (SCE, Normalpotential $E^\circ = +0.245 \text{ V}$).

Bei den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wurden bei der Pulverabscheidung, bei sonst jeweils konstanten Elektrolysebedingungen, das Abscheidungspotential sowie die Konzentrationen der Legierungskomponenten bei konstanter Gesamtmetallionenkonzentration variiert. Die abgeschiedenen Pulver wurden anschließend mit an sich bekannten Methoden auf ihre chemische Zusammensetzung und kristallographische Struktur hin untersucht.

System AgPd

Die Ergebnisse für das System AgPd sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt und in Figur 2 in Form eines Phasendiagrammes graphisch dargestellt. In den Tabellen und in der Figur bezeichnet MK jeweils Mischkristallbildung. E_{Ag} bzw. E_{Pd} sind die reversiblen Reduktionspotentiale von Silber bzw. Palladium.

Es wurden folgende konstante Verfahrensparameter eingestellt:

Gesamtmetallionenkonzentration	
(m _{Ag} + m _{Pd}):	1 g/l
HNO ₃ -Konzentration:	6 g/l
Lösungsmittel:	destilliertes Wasser
Kathode:	Graphit; zylindrisch 10 mm x 10 mm Durchm.
Schwungsbed.:	Amplitude = 2 mm; Frequenz = 35 Hz
Gegenelektrode:	Titan - Streckmetall
Temperatur:	20 °C

Variiert wurden in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 jeweils das Metallionenkonzentrationsverhältnis der Legierungskomponenten $c_{Ag/Pd}$ und das Kathodenpotential E_K .

Tabelle 1

$c_{Ag} = 0,65 \text{ g/l}; c_{Pd} = 0,35 \text{ g/l}$			
E_K vs. SCE in V	Anzahl Phasen im Pulver	Art der Phase(n)	Chem. Analyse Pulver (gesamt)
+ 0,750	1	Ag	100% Ag
+ 0,100	2	reines Ag, reines Pd	90% Ag, 10% Pd
-1,000	2	MKAg ₈₇ Pd ₁₃ + Pd	75% Ag, 25% Pd
-2,700	2	MKAg ₆₀ Pd ₄₀ + MKAg ₃₇ Pd ₆₃	65% Ag, 35% Pd
-3,000	1	MKAg ₆₅ Pd ₃₅	65% Ag, 35% Pd
-5,000	1	MKAg ₆₅ Pd ₃₅	65% Ag, 35% Pd

Tabelle 2

$c_{Ag} = 0,1 \text{ g/l}; c_{Pd} = 0,9 \text{ g/l}$			
E_K vs. SCE in V	Anzahl der Phasen im Pulver	Art der Phase(n)	Chem. Analyse Pulver (gesamt)
+ 0,5	2	reines Ag; reines Pd	95% Ag, 5% Pd
-0,5	2	MKAg ₉₃ Pd ₇ + reines Pd	70% Ag, 30% Pd
-1,5	2	MKAg ₇₅ Pd ₂₅ + MKAg ₁₀ Pd ₉₀	11% Ag, 89% Pd
-3,0	1	MKAg ₁₀ Pd ₉₀	10% Ag, 90% Pd
-6,0	1	MKAg ₁₀ Pd ₉₀	10% Ag, 90% Pd

Tabelle 3

$c_{Ag} = 0,5 \text{ g/l}; c_{Pd} = 0,5 \text{ g/l}$			
E_K vs. SCE in V	Anzahl der Phasen im Pulver	Art der Phase(n)	Chem. Analyse Pulver (gesamt)
+ 0,5	2	reines Ag, reines Pd	97% Ag, 3% Pd
-2,0	2	MKAg ₇₃ Pd ₂₇ + MKAg ₂₀ Pd ₈₀	63% Ag, 37% Pd
-4,0	2	MKAg ₅₅ Pd ₄₅ + MKAg ₃₇ Pd ₆₃	54% Ag, 46% Pd
-6,0	1	MKAg ₅₀ Pd ₅₀	50% Ag, 50% Pd

Man erkennt in Figur 2, daß sich das Legierungsverhalten des Systems AgPd sehr übersichtlich in einer neuen Art Phasendiagramm darstellen läßt. Angelehnt an herkömmliche Temperatur-Konzentrations-Phasendiagramme sind in Figur 2 die bei der Pulverabscheidung entstandenen Phasen in Abhängigkeit vom Kathodenpotential und der Einfachheit halber von der Pd-Konzentration in dem abgeschiedenen Pulver

aufgetragen. Ebenso gut könnte eine Darstellung mit dem Metallionenkonzentrationsverhältnis als Abzisse gewählt werden. Ein Vorteil dieser Darstellungsweise liegt nicht nur in der Übersichtlichkeit, sondern insbesondere auch in der einfachen Ablesemöglichkeit der Mengenverhältnisse der abgeschiedenen Phasen durch Anwendung des an sich bekannten Hebelgesetzes.

Das hier vorgestellte Phasendiagramm kann jedoch wegen der relativ geringen Anzahl der ihm zugrunde liegenden Meßpunkte nur als grober Überblick betrachtet werden. Für die exakte Bestimmung der Phasengrenzlinien wären noch zusätzliche Messungen durchzuführen. Das Diagramm läßt jedoch deutlich die Mischungslücke erkennen, innerhalb derer die erzeugten Legierungspulver heterogen kristallisieren. Es zeigt sich, daß hier zwei heterogene Phasengebiete existieren. Bei geringen Potentialen entstehen silberreiche Mischkristalle neben Palladiumkristallen. Bei höheren Potentialen entstehen neben den silberreichen auch palladiumreiche Mischkristalle, bis mit weiter steigendem Elektrodenpotential die Mischungslücke verschwindet und über den gesamten Konzentrationsbereich einphasige AgPd-Legierungspulver abgeschieden werden können.

Man erkennt des weiteren, daß das kritische Potential zur einphasigen Legierungsbildung vom AgPd-Konzentrationsverhältnis im Elektrolyten bzw. von der herzustellenden Legierungszusammensetzung abhängt. So liegt das kritische Potential für ein einphasiges Ag50Pd50-Legierungspulver noch oberhalb von -5 V (vs. SCE), während ein einphasiges Ag90Pd10-Legierungspulver schon bei -1 V abgeschieden wird.

Es zeigt sich somit, daß bei der elektrolytischen Pulverabscheidung die treibende Kraft der einphasigen Legierungsbildung tatsächlich das Elektrodenpotential ist. Erst oberhalb eines kritischen Elektrodenpotentials werden einphasige Legierungspulver beobachtet, die von ihrer chemischen Zusammensetzung den AgPd-Konzentrationsverhältnissen des Elektrolyten sehr nahekommen.

System CuSn:

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von einphasigen Pulvern intermetallischer Verbindungen, wie im folgenden am System CuSn demonstriert werden soll. Intermetallische Verbindungen sind Legierungsphasen mit einem so engen Konzentrationsbereich, daß sich eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung der Legierungskomponenten angeben läßt.

Die nachfolgenden Tabellen 4 bis 6 zeigen, daß sich auch bei intermetallischen Verbindungen für bestimmte Metallionenkonzentrationsverhältnisse Kathodenpotentiale finden lassen, bei welchen eine einphasige Pulverabscheidung erfolgt.

Die folgenden Verfahrensparameter wurden konstant gehalten

Basiselektrolyt:	2 g/l Gesamtmetallionenkonzentration 30 g/l Salzsäure 10 g/l Ammoniumchlorid
Lösungsmittel:	destilliertes Wasser
Kathode:	Titan, zylinderisch 10 mm x 10 mm Durchmesser
Schwingungsbed.:	Amplitude = 1 mm, Frequenz = 35 Hz
Gegenelektrode:	Titan-Streckmetall
Badtemperatur:	= 65 °C

Tabelle 4

$E_k = -400 - -600 \text{ mV vs. SCE}$		
Sn-Ionenkonzentration (Rest Cu) in g/l	Anzahl der Phasen im Pulver	Art der Phase(n)
1,30 - 1,50	2	α -Mischkristall + δ -Bronze
1,55 - 1,65	1	δ -Bronze
1,70 - 1,80	2	δ - + ϵ -Bronze
1,85 - 1,95	1	ϵ -Bronze

Tabelle 5

$E_k = -400 - -800 \text{ mV vs. SCE}$		
Sn-Ionenkonzentration (Rest Cu) in g/l	Anzahl der Phasen im Pulver	Art der Phase(n)
0,95 - 1,25	1	α -Mischkristall
< 0,05	2	ω -Zinn + ϵ -Bronze

Tabelle 6

$E_k = -1000 - -2000 \text{ mV vs. SCE}$		
Sn-Ionenkonzentration (Rest Cu) in g/l	Anzahl der Phasen im Pulver	Art der Phase(n)
0,80 - 1,30	2	α -Mischkristall + η -Bronze
1,35 - 1,45	1	η -Bronze
1,50 - 1,95	2	η -Bronze + ω -Zinn
< 0,05	1	ω -Zinn

Noch stärker als im Falle des Systems AgPd gibt das anhand der obigen Meßwerte aufgezeichnete elektrolytische Phasendiagramm für das System CuSn in Fig. 3 nur einen sehr groben Überblick über den Phasenbestand und die Phasengrenzen. Jedoch lassen sich ohne weiteres bereits die Existenzgebiete einphasiger Pulver der intermetallischen Verbindungen im System CuSn erkennen.

System CuNi

In einem letzten Ausführungsbeispiel wird gezeigt, daß auch für das System CuNi bei einem festen Metallionenkonzentrationsverhältnis und sonst konstanten Verfahrensparametern durch Erhöhen des Kathodenpotentials einphasige Legierungspulver herstellbar sind:

Basiselektrolyt:	0,5 g/l Nickel als NiCl_2 0,5 g/l Kupfer als CuCl_2 5,0 g/l Ammoniumchlorid
Kathode: Schwungsbed.: Badtemperatur:	Titan, zylinderisch 10 mm x 10 mm Durchmesser Amplitude = 1 mm; Frequenz = 35 Hz = 65 °C

Beispiel 1:

$E = -4 \text{ V vs. SCE}$: zweiphasig, reine Nickelphase und Kupfermischkristall

Beispiel 2:

$E = -6 \text{ V vs. SCE}$: einphasiger Mischkristall (chem. Zusammensetzung: 55 % Cu, 45 % Ni)

Patentansprüche

- Verfahren zur elektrolytischen Herstellung feinkörniger, einphasiger metallischer Legierungspulver, insbesondere Pulver intermetallischer Verbindungen sowie Edelmetalllegierungspulver, bei welchem man aus einem an sich bekannten anorganischen elektrolytischen Abscheidebad, welches die abzuscheidenden Legierungskomponenten in Lösung enthält, unter an sich bekannten, eine Pulverabscheidung herbeiführenden Elektrolysebedingungen galvanisch

auf der Kathode pulverförmige metallische Niederschläge erzeugt,

dadurch gekennzeichnet,

daß man in Vorversuchen durch sukzessives Erhöhen des Kathodenpotentials bei sonst konstanten Verfahrensparametern ermittelt, ab welchem Kathodenpotential einphasige Legierungspulver entstehen und sodann die Pulverabscheidung bei einem im Bereich der einphasigen Legierungsabscheidung liegenden Kathodenpotential potentiostatisch durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß man bei einem Legierungssystem für unterschiedliche Metallionenkonzentrationsverhältnisse der Legierungskomponenten bei festgelegter Gesamtmetallionenkonzentration das Kathodenpotential sukzessive erhöht, die so erhaltenen Pulver auf ihre chemische und kristallographische Zusammensetzung hin untersucht und anhand der gewonnenen Daten ein Phasendiagramm erstellt, in welchem über dem Metallionenkonzentrationsverhältnis in Abhängigkeit vom Kathodenpotential die Existenzgebiete der unterschiedlichen entstehenden Phasen gekennzeichnet sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß man im Elektrolyten im Bereich der Grenzschicht vor der Kathode laminare und/oder turbulente Strömungen in einer solchen Stärke erzeugt, daß die an der Kathode abgeschiedenen Pulverteilchen kontinuierlich abgeworfen werden.

4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-3,

dadurch gekennzeichnet,

daß über die Strömungsverhältnisse im Elektrolyten an der Kathodenoberfläche die Stromausbeute gesteuert wird.

5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-4,

dadurch gekennzeichnet,

daß über die Strömungsverhältnisse im Elektrolyten an der Kathodenoberfläche die Korngröße des abgeschiedenen Pulvers eingestellt wird.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Kathode während des Abscheideprozesses in Schwingungen versetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Schwingungsamplitude zwischen 0,1 und 200 mm beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Schwingungsamplitude zwischen 1 und 100 mm beträgt.

9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 6-8,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Schwingungsfrequenz zwischen 5 Hz und 10 kHz beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9

dadurch gekennzeichnet,

daß die Schwingungsfrequenz zwischen 10 und 100 Hz beträgt.

11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 6-10,

dadurch gekennzeichnet,

daß zur Erhöhung des Stoffumsatzes an das Elektrolytbad Ultraschall angelegt oder eine zusätzliche Rührung eingesetzt wird.

12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-11,
dadurch gekennzeichnet,
 daß dem Abscheidebad die abzuscheidenden Metalle in Form gleichartiger anorganischer oder organischer Verbindungen zugesetzt werden.

5

13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-12,
dadurch gekennzeichnet,
 daß dem Abscheidebad zur Beeinflussung der Stromausbeute, Korngröße und/oder Morphologie ein oder mehrere anorganische und/oder organische Zusätze zugegeben werden, welche die Leitfähigkeit des Bades erhöhen und/oder Komplexe mit einem oder allen an der Abscheidung beteiligten Metallionen bilden und/oder in die Elektrokristallisation eingreifen.

10

14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
 daß als organische Zusätze Proteine und/oder Proteinabbauprodukte, insbesondere Gelatine, Agar-Agar, und/oder Tenside, insbesondere Natriumlaurylsulfat verwendet werden.

15

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
 daß als anorganische Zusätze Sulfate, Chloride und/oder Nitrate der Alkalimetalle und/oder, soweit löslich, auch der Erdalkalimetalle, verwendet werden.

20

16. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 13-15,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Gesamtkonzentration an organischen und anorganischen Zusätzen im Abscheidebad zwischen 1 mg/l und 200 g/l beträgt.

25

17. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 13-16,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Konzentration an organischen Zusätzen im Abscheidebad weniger als 1 g/l beträgt.

30

18. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 13 - 16,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Konzentration an anorganischen Zusätzen mehr als 10 g/l beträgt.

35

19. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 - 18
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Kathodenoberfläche mit einer dünnen, elektrisch nicht leitenden Schicht belegt ist, welche das Pulverabwerfverhalten der Kathode begünstigt.

40

20. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1-19,
dadurch gekennzeichnet,
 daß die Kathodenoberfläche mit einer Oxidschicht oder einer dünnen organischen Trennschicht belegt ist.

45

50

55

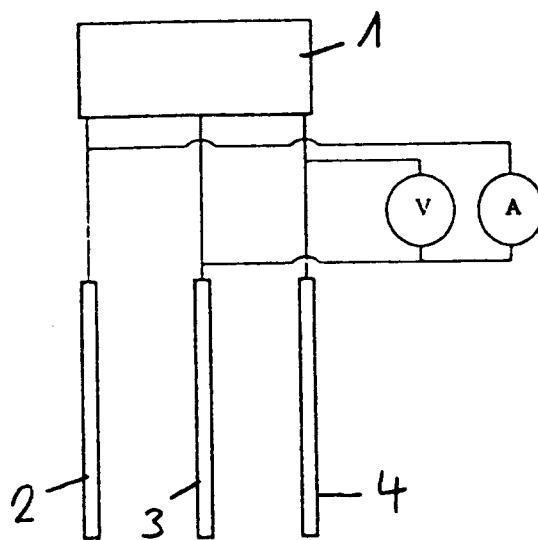


Fig. 1

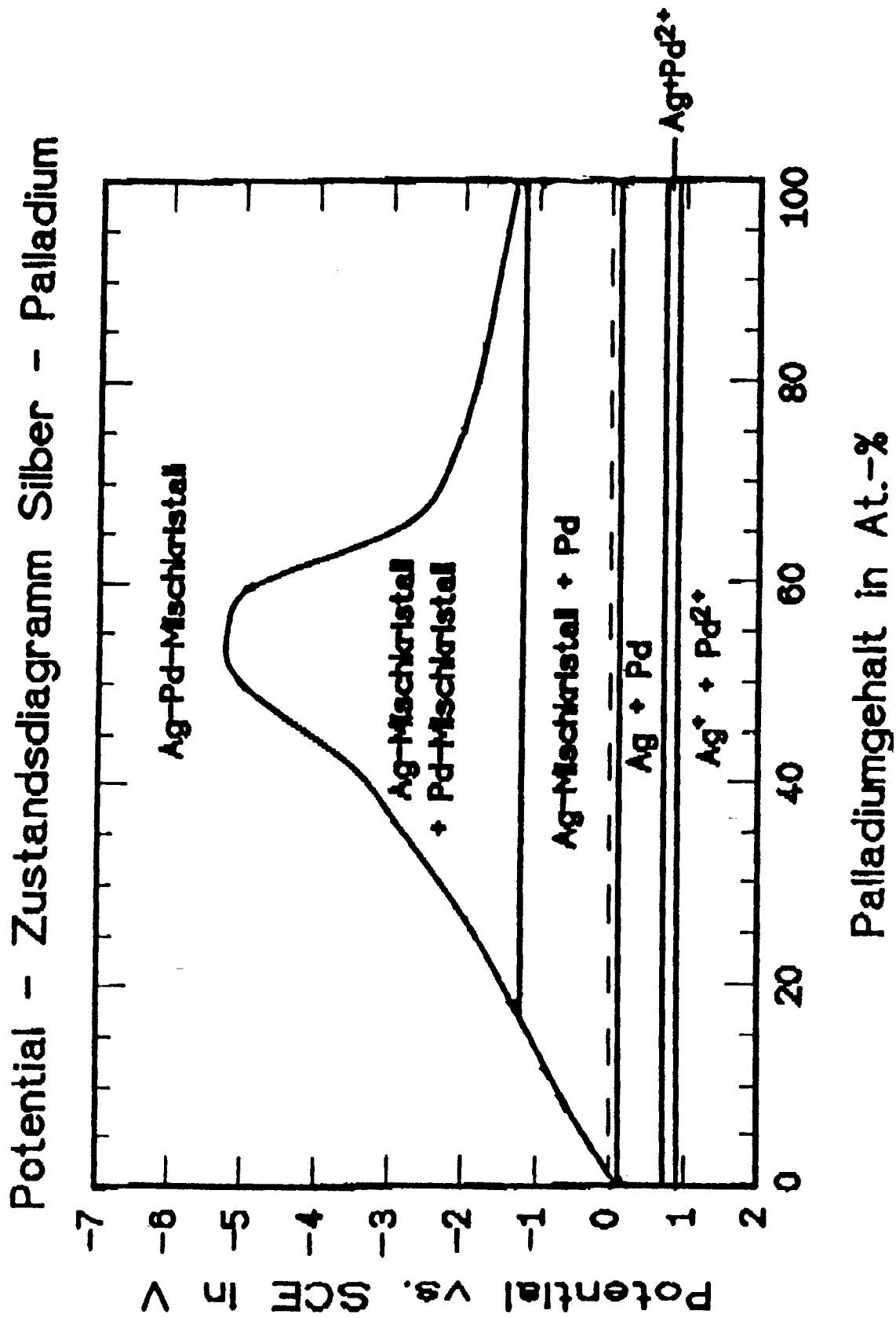


Fig. 2

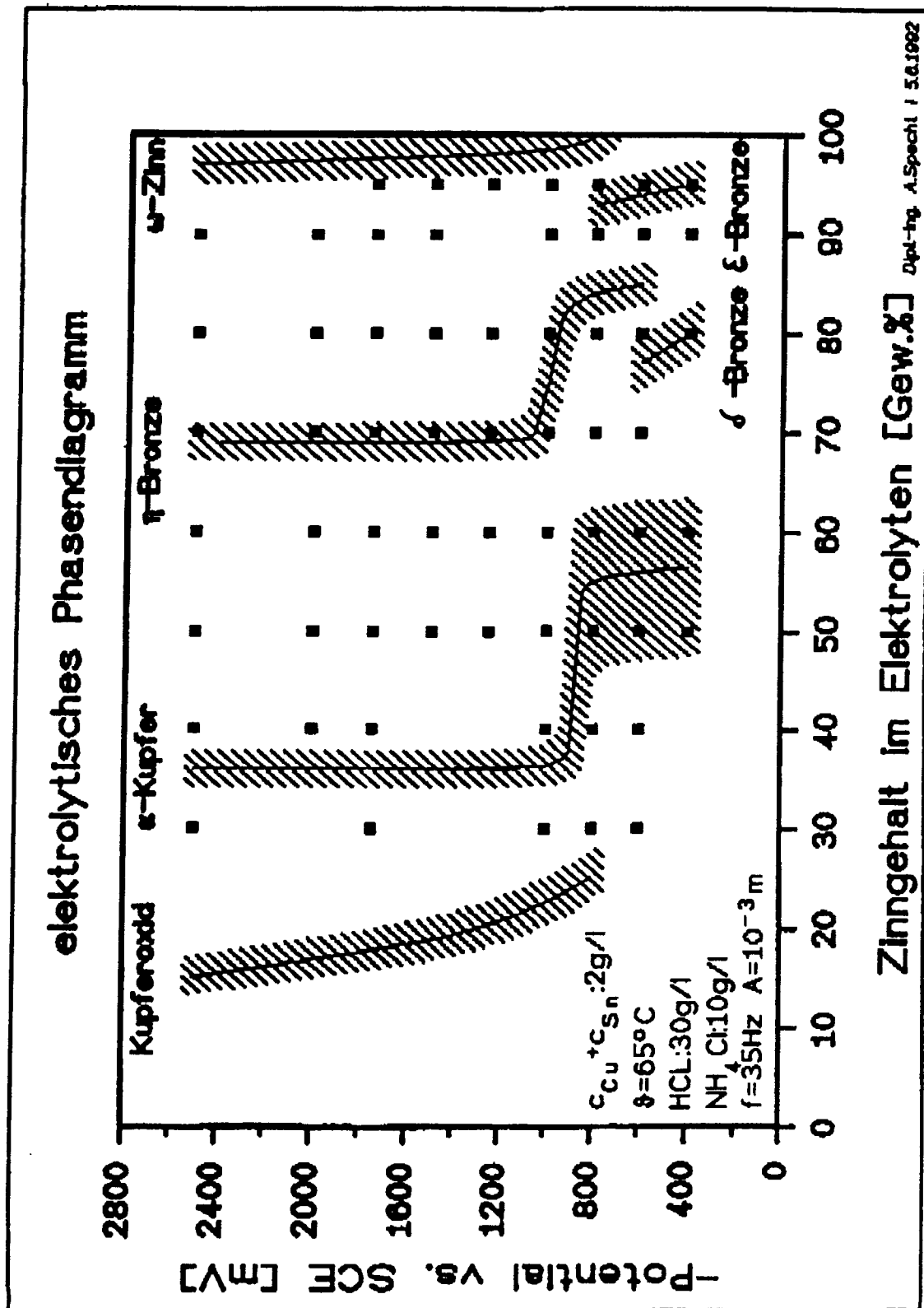


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5208
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 12 Columbus, Ohio, US; abstract no. 93969, ZHELIBO 'EFFECT OF ELECTROLYTE PH ON FORMATION CONDITIONS, STRUCTURE, AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON - COBALT ALLOY FINE POWDERS' * Zusammenfassung * & ELEKTROKIMIYA Bd. 18, Nr. 1, Seite 93-97 ---	1,3,6-10	C25C5/02
Y	TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING Bd. 61, Nr. 1, 1983, LONDON Seiten 30 - 34 A.T. KUHN 'ELECTRODEPOSITION OF SILVER ALLOY POWDERS ON ROTATING AND VIBRATING CATHODES' * Seite 32, linke Spalte, Zeile 19 - Zeile 23 * * Seite 34, linke Spalte, Zeile 16 - Zeile 22 * ---	1,3,6-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 23458, ZDZISLAW 'CATHODIC CODEPOSITION OF COPPER AND TIN FROM SULFATE SOLUTIONS' Seite 462 ; * Zusammenfassung * & ZESZ. NAUK. AKAD. GORN. HUTN. CRACOW. Nr. 42, 1973, Seite 169-179 ---	1	C25C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12 OKTOBER 1993	Prüfer GROSEILLER P.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5208

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 14, 7. Oktober 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 144899, NIKOLOVA 'PHASE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF PALLADIUM, SILVER AND PALLADIUM-SILVER POWDERS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION' * Zusammenfassung * & BULL. ELECTROCHEM. Bd. 7, Nr. 2, Seiten 78 - 80 ---	1
A	EP-A-0 156 721 (SOCIETE DE PROMOTION DES PROCEDES HYDRO-METALLURGIQUES) 2. Oktober 1985 -----	11, 19, 20
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 12 OKTOBER 1993	Prüfer GROSEILLER P.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		