

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 704 544 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.04.1996 Patentblatt 1996/14

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **95113955.9**

(22) Anmeldetag: **06.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

(30) Priorität: **27.09.1994 DE 4434393**

(71) Anmelder: **NORDDEUTSCHE AFFINERIE AG**
D-20539 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Langer, Bernd E., Dr.**
D-21423 Winsen (DE)

• **Stantke, Peter**
D-21641 Apensen (DE)
• **Wilde, Rene-Holger**
D-23619 Badendorf (DE)

(74) Vertreter: **Hansmann, Dierk, Dipl.-Ing.**
Patentanwälte
Hansmann-Klickow-Hansmann
Jessenstrasse 4
D-22767 Hamburg (DE)

(54) **Verfahren zum Herstellen eines dispersoidhaltigen Kupferpulvers und derartiges Kupferpulver**

(57) Das Kupferpulver enthält mindestens eine im Kupfer nicht lösliche Substanz, z. B. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 oder B_2O_3 . Zur Herstellung dieses Kupferpulvers wird Kupfermetallgranulat im Überschuß mit einem Ammoniumsalz und/oder Ammoniumhydroxid zusammen mit einer Salzlösung in wäßriger Lösung unter Zugabe von sauerstoffhaltigem Gas bei einem pH-Wert von mindestens 4 verrührt. Man erzeugt einen kupferhaltigen Niederschlag, den man abtrennt und bei Temperaturen im Bereich von 150 - 500°C in reduzierender Atmosphäre behandelt. Dabei werden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu-Oxid in metallisches Kupferpulver überführt, das den Dispersoiden enthält. Der Dispersoidgehalt des Kupferpulvers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%.

EP 0 704 544 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen eines Kupferpulvers, welches als Dispersoid mindestens eine im Kupfer nicht lösliche Substanz enthält sowie ein Kupferpulver dieser Art.

Aus DE-A-31 30 920 (hierzu korrespondiert GB-A-20 83 500) ist ein Verfahren zur Herstellung von Kupferpulver bekannt, wobei die Kupferkörner einen Überzug aus Al_2O_3 aufweisen. Es wird hierbei für einen möglichst geschlossenen Aluminiumoxid-Überzug auf Kupfer-Metallteilchen gesorgt, wobei aber das Innere der Kupfer-Metallteilchen frei von Aluminiumoxid bleibt. Um homogene Eigenschaften der aus dem Kupferpulver hergestellten Teile und Geräte zu erreichen, arbeitet man bei der Herstellung mit sehr geringer Partikelgröße der Kupfer-Metallteilchen unterhalb von $50\text{ }\mu\text{m}$ und sorgt dafür, daß der Aluminiumoxid-Überzug auf den Partikeln geschlossen ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein den Dispersoiden enthaltendes Kupferpulver auf einfache Weise herzustellen. Gleichzeitig sollen die Kupferpulverkörner den Dispersoiden im Inneren möglichst homogen verteilt enthalten. Dieses Ziel wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht, wobei man in einer Rührzone Kupfermetallgranulat im Überschuß mit einem Ammoniumsalz und/oder Ammoniumhydroxid zusammen mit einer zudosierten Salzlösung in wäßriger Lösung unter Zugabe von sauerstoffhaltigem Gas bei einem pH-Wert von mindestens 4 verrührt und einen kupferhaltigen Niederschlag erzeugt, daß man den Niederschlag vom Kupfermetallgranulat abtrennt und bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C in reduzierender Atmosphäre bis zur vollständigen Umwandlung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu-Oxid in metallisches Kupferpulver behandelt und das den Dispersoiden enthaltende Kupferpulver kühlt. Die zudosierte Salzlösung wird so gewählt, daß sie in der Rührzone einen Niederschlag bildet, der zusammen mit dem kupferhaltigen Niederschlag ausfällt. Der durch die Salzlösung erzeugte Niederschlag wird hier auch als Dispersoid-Vorläuferverbindung bezeichnet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die Bedingungen zum Erzeugen des kupferhaltigen Niederschlags mehr oder weniger so gewählt werden, wie es im EP-Patent 0 235 841 und in dem dazu korrespondierenden US-Patent 4 944 935 beschrieben ist. Die Temperatur in der Rührzone wird üblicherweise im Bereich von 5 bis 70°C liegen.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Kupferpulver enthält im Inneren der Kupferpulverkörner den Dispersoiden in weitgehend homogen verteilter Form, was durch die gemeinsame Fällung von Kupferverbindungen, z.B. Kupferhydroxid, mit der Dispersoid-Vorläuferverbindung gewährleistet ist. Das Verbindungsgemisch wird anschließend thermisch behandelt und reduziert. Zumeist beträgt der Dispersoidgehalt des Kupferpulvers etwa $0,1$ bis $5\text{ Gew.}\%$.

Als Dispersoid kommen verschiedene Substanzen, insbesondere Oxide, infrage, von besonderer Bedeutung sind Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2 . Hierbei erfolgt die Kupferlaugung in der Rührzone unter Zudosieren z. B. einer Al-, B-, Si- oder Ti-Salzlösung und zusammen mit dem kupferhaltigen Niederschlag fällt die Dispersoid-Vorläuferverbindung aus. Dadurch ist die spätere homogene Verteilung des Dispersoiden im Inneren der Kupferpulverkörner gewährleistet. Die weiteren Erläuterungen zum erfindungsgemäßen Verfahren gehen davon aus, daß als Dispersoid Al_2O_3 -Partikel im Kupferpulver eingelagert werden sollen, doch gelten sie analog auch für die anderen Dispersoide. Wo sich unterschiedliche Verfahrensweisen empfehlen, wird dies im Folgenden ausdrücklich erläutert.

Der Rührzone gibt man Kupfermetallgranulat z.B. in Form von Kupferspänen oder Kabelschrott auf, wobei die Rührzone oder der Rührbehälter eine wäßrige Lösung, z. B. aus NH_4OH und NH_4Cl oder einem anderen Ammoniumsalz, enthält. Man gibt ferner eine Aluminium-Salzlösung, z.B. Al-Formiat oder AlCl_3 zu, rührt intensiv und leitet zusätzlich Luft oder technisch reinen Sauerstoff in die Lösung ein. Man hält den pH-Wert in der Rührzone weitgehend konstant auf mindestens 4 und vorzugsweise mindestens 9. Vorzugsweise wird der pH-Wert, der laufend kontrolliert wird, durch Zudosieren von NH_4OH weitgehend konstant gehalten. Wenn sich der pH-Wert während der Umsetzung zu sehr verändert, führt dies schließlich zu Veränderungen in der Dispersoid-Konzentration im Kupferpulver.

In der Rührzone geht ein Teil des metallischen Kupfers in Lösung und fällt nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze aus, wobei sich Oxisalz, Hydroxid und Oxide bilden, gleichzeitig fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus. Nach einer gewissen Zeit nach Verfahrensbeginn wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem sich die Konzentration von Kupfer und Aluminium im Niederschlag nicht mehr verändert. Die Löslichkeitsgrenze für das Kupfer ist vom pH-Wert abhängig. Es hat sich gezeigt, daß die Aluminiumhydroxid-Fällung bevorzugt an den bereits im Überschuß in der Lösung befindlichen Kupferoxid- oder Kupferhydroxid-Partikeln stattfindet, so daß sich die Niederschläge innig vermengen.

Die Aluminium-Salzlösung (z.B. Al-Formiat HCO_2Al) gibt man vorzugsweise kontinuierlich der Suspension der Rührzone zu, wobei der pH-Wert in der Rührzone konstant gehalten wird. Die Geschwindigkeit der Zugabe der Al-Lösung wird in Abhängigkeit von der angestrebten Endkonzentration des Dispersoiden im Kupferpulver festgelegt. Besonders vorteilhaft ist es, den pH-Wert während der Umsetzung konstant im Bereich zwischen 9 und 12 und vorzugsweise bei mindestens 10 zu halten. Höhere pH-Werte sind möglich, aber wenig günstig, da hierfür sehr große Ammoniumhydroxid-Mengen erforderlich sind.

Nach einer Umsetzungszeit von üblicherweise mehreren Stunden in der Rührzone wird die Umsetzung beendet, währenddem in der Rührzone noch Kupfermetallgranulat vorhanden ist. Mit Hilfe eines Siebes trennt

man aus der aus der Rührzone ablaufenden Suspension zunächst das Kupfermetallgranulat ab, der verbleibende Kupfer- und Aluminiumhydroxid enthaltende Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Zum Waschen des Niederschlags verwendet man Wasser. Die Trocknung wird schonend bei Temperaturen zunächst von 30 bis 80°C und anschließend bei höheren Temperaturen bis 250°C vorgenommen, wobei bereits eine teilweise oder vollständige Umsetzung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu CuO erfolgt. Um aus dem getrockneten Niederschlag das Kupferpulver zu erzeugen, wird der Niederschlag bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C im Reduktionsofen mittels eines reduzierend wirkenden Gases (z.B. H_2) reduziert.

Das pulverförmige Reduktionsprodukt besteht aus metallischem Kupfer mit eingelagerten Al_2O_3 -Partikeln, es ist sehr feinkörnig und oxidiert bei Kontakt mit Luft-sauerstoff leicht. Deshalb empfiehlt sich die Abkühlung des Produkts nach der Reduktion unter einem reduzierend wirkenden oder inerten Schutzgas, z.B. Stickstoff.

Das pulverförmige Reduktionsprodukt ist bereits gebrauchsfertiges Kupferpulver, auch wenn nicht auszuschließen ist, daß an der Oberfläche der Kupferkörner eine gewisse Menge an Aluminiumoxid haften kann. In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das pulverförmige Reduktionsprodukt nachbehandelt, um das anhaftende Aluminiumoxid von der Oberfläche der Kupferkörner zu entfernen. Zu diesem Zweck bringt man das Reduktionsprodukt in eine verdünnte saure oder alkalische Lösung aus Wasser und z.B. NaOH oder HCl ein. Dabei empfiehlt sich z.B. ein Säure- oder Alkali-Gehalt von 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des pulverförmigen Reduktionsprodukts. Zweckmäßig ist ein Feststoffgehalt der gebildeten Suspension von 10 bis 50 Gew.-%, man hält die Temperatur der Suspension im Bereich von 40 bis 80°C unter leichtem Rühren. Anschließend wird das Produkt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist. Das Kupferpulver sollte dann bei etwa 30 bis 60°C unter Vakuum getrocknet werden.

Falls es sich zeigt, daß das Kupferpulver aufgrund der vorausgegangenen Behandlung anoxidiert ist, empfiehlt sich eine Nachreduktion. Diese Nachreduktion erfolgt in reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 650°C, wobei das gewünschte Kupferpulver-Produkt entsteht. Ein kurzzeitiges Aufheizen des Kupferpulvers auf Temperaturen von 500 bis 650°C unter Inertgas führt zur Agglomeration und Kornvergrößerung des Pulvers. Dadurch wird das Pulver weniger oxidationsempfindlich und ist einfacher zu verpressen. Nach Absieben größerer Agglomerate aus dem Pulver steht es für die weitere Verwendung bereit, wobei es unter Inertgas gelagert werden muß.

Beispiel 1

Im Labor werden einem Rührbehälter 5,5 l Wasser, 55 g NH_4NO_3 und 83 ml NH_4OH (Dichte 0,91 g/l) und 1000 g Kupferspäne aufgegeben. Unter Einleiten von

Sauerstoff in einer Menge von 150 l pro Stunde wird während 5,5 Stunden intensiv gerührt, während dieser Zeit werden kontinuierlich 500 ml einer Aluminiumformiatlösung zudosiert, diese Lösung enthält 25 g Al pro Liter. Der pH-Wert wird laufend überwacht und durch Zugabe von NH_4OH konstant auf 10,5 gehalten.

Nach Abtrennung nicht gelöster Kupferspäne mittels eines Siebes wird der hydroxidhaltige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (18 Stunden bei 50°C und 2 Stunden bei 220°C). Zur Erzeugung des pulverförmigen Reduktionsprodukts wird der Niederschlag bei 250°C während 5 Stunden unter einem zu 40 Vol.-% aus H_2 und 60 Vol.-% aus N_2 bestehenden Gasgemisch reduziert, das so gebildete Reduktionsprodukt ist praktisch frei von Kupferoxid.

Zum Entfernen von oberflächlich anhaftendem Aluminiumoxid erfolgt eine Nachbehandlung des Reduktionsprodukts, welches 2 Stunden lang bei 80°C in 3 l einer wäßrigen Lösung gerührt wird, die pro Liter 20 g NaOH enthält. Anschließend wird mit Wasser gewaschen. Das gewaschene Al_2O_3 als Dispersoid enthaltende Kupferpulver wird zum Nachreduzieren bei einer Temperatur von 550°C für 30 min unter einem Gasgemisch gehalten, das aus 40 Vol.-% H_2 und 60 Vol.-% N_2 besteht. Eine Kühlung unter N_2 -Inertgas schließt sich an. Das erzeugte Kupferpulver enthält 0,63 Gew.-% Al_2O_3 . Ein aus diesem Pulver gepreßter und anschließend bei 1000°C 2 Stunden lang gesinterter Probestab von 100 mm Länge und mit einem Durchmesser von 6 mm weist eine Zugfestigkeit von 545 N/mm² auf. Ein gleicher Stab aus reinem Kupferpulver hat eine Zugfestigkeit von nur 250 N/mm².

Beispiel 2

Einem Rührbehälter, der 5 kg Kupferspäne enthält, werden 50 l Wasser, 150 g NH_4Cl und 750 ml NH_4OH (Dichte 0,91 g/l) zugesetzt. Unter Einleiten von technisch reinem Sauerstoff in einer Menge von 500 l pro Stunde wird 7 Stunden lang intensiv gerührt, wobei sich die Kupferspäne teilweise lösen. Dabei dosiert man kontinuierlich 1200 ml Aluminiumformiatlösung (Aluminiumgehalt 25 g/l) zu und hält den pH-Wert durch Zugabe von NH_4OH konstant auf 11. Nach Abtrennung nicht gelöster Kupferspäne mittels eines Siebes wird der hydroxidreiche Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zum Trocknen während 17 Stunden bei 150°C gehalten.

Zum Reduzieren bringt man den Niederschlag während 8 Stunden bei 250°C in eine Gasatmosphäre, die aus 40 Vol.-% H_2 und 60 Vol.-% N_2 besteht. Überschüssiges Aluminiumoxid wird anschließend durch zweistündiges Rühren bei 80°C in 20 l einer wäßrigen Lösung entfernt, die pro Liter 20 g NaOH enthält. Eine Wasserwäsche schließt sich wiederum an. Zum Nachreduzieren wird das Al_2O_3 enthaltende Kupferpulver bei 550°C während einer halben Stunde unter einem 40 Vol.-% H_2 und 60 Vol.-% N_2 enthaltenden Gasgemisch bewegt. Das erzeugte Kupferpulver enthält 0,36 Gew.-% Al_2O_3 . Ein aus diesem Pulver gepreßter und anschließend

gesinterter (950°C, 6 Stunden) Probestab (Durchmesser 6 mm, Länge 100 mm) hat eine Zugfestigkeit von 503 N/mm².

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen eines Kupferpulvers, welches als Dispersoid mindestens eine im Kupfer nicht lösliche Substanz enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Rührzone Kupfermetallgranulat im Überschuß mit einem Ammoniumsalz und/oder Ammoniumhydroxid zusammen mit einer zudosierten Salzlösung in wäßriger Lösung unter Zugabe von sauerstoffhaltigem Gas bei einem pH-Wert von mindestens 4 verrührt und einen kupferhaltigen Niederschlag erzeugt, daß man den Niederschlag vom Kupfermetallgranulat abtrennt und bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C in reduzierender Atmosphäre bis zur vollständigen Umwandlung von Cu(OH)₂ und Cu-Oxid in metallisches Kupferpulver behandelt und das den Dispersoiden enthaltende Kupferpulver kühlt. 10 15 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reduktionsprodukt zum Entfernen von oberflächlich anhaftender überschüssiger Substanz nachbehandelt, indem man das Reduktionsprodukt in saurer oder alkalischer Lösung suspendiert, das Reduktionsprodukt von der Lösung trennt, wäscht und trocknet. 25 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Rührzone eine Aluminium-, Bor-, Silizium- oder Titan-Salzlösung zudosiert. 35
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kupferpulver aus der Nachbehandlung zur Nachreduktion in reduzierender Atmosphäre auf Temperaturen im Bereich von 150 bis 650°C erhitzt. 40
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Rührzone für einen pH-Wert von mindestens 8 sorgt. 45
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung eines Al₂O₃ enthaltenden Kupferpulvers in der Rührzone mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 12 arbeitet. 50
7. Kupferpulver, welches im Inneren der Kupferpulverkörner einen weitgehend homogen verteilten Dispersoiden in Form von im Kupfer nicht löslichen Partikeln enthält, wobei das Kupferpulver durch gemeinsame Fällung von mindestens einer Kupferverbindung mit einer Dispersoid-Vorläuferverbindung und thermische Behandlung mit Reduktion des Verbindungsgemisches erzeugt ist. 55

8. Kupferpulver nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersoid aus Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ oder B₂O₃ besteht.

- 5 9. Kupferpulver nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersoidgehalt des Kupferpulvers etwa 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 3955

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GB-A-919 051 (THE GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Seite 2, Zeile 119 - Seite 3, Zeile 56; Ansprüche 1,2,5,6,9-13 * ---	1-9	C22C1/10
Y,D	EP-A-0 235 841 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE) 9.September 1987 * Ansprüche 1,2 * ---	1-9	
A	DE-A-20 32 862 (ANVAR) 28.Januar 1971 * Beispiel 10 * ---	1-9	
A	FR-A-1 420 075 (JOHNSON, MATTHEY & CO) * Ansprüche 1,5 * ---	1-9	
A	FR-A-1 272 013 (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO) * Anspruch 3 4A 4G; Beispiele 20,21 * ---	1-9	
A	US-A-2 239 134 (S.K.WELLMAN) * Seite 2, linke Spalte, Zeile 43 - rechte Spalte, Zeile 68; Ansprüche 1,4 * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20.Dezember 1995	Prüfer Schruers, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)