



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 568 863 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **93106466.1**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **B22F 1/00, B22F 9/30, B22F 9/28**

Anmeldetag: **21.04.93**

Priorität: **04.05.92 DE 4214722**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.11.93 Patentblatt 93/45**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR GB SE**

Anmelder: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**  
**Im Schleeke 78-91**  
**D-38642 Goslar(DE)**

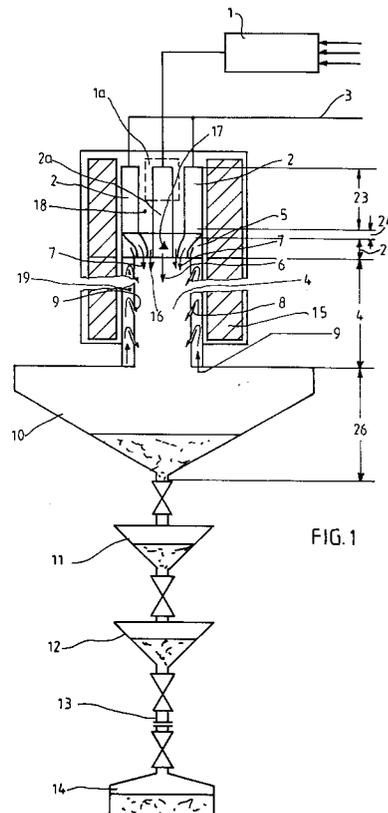
Erfinder: **König, Theo, Dr.**

**Hübelstrasse 7**  
**W-7887 Laufenburg-Rotzel(DE)**  
Erfinder: **Fister, Dietmar, Dr.**  
**Zechenwühlstrasse 1**  
**W-7886b Murg-Niederhof(DE)**

Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**  
**Bayer AG**  
**Konzernverwaltung RP**  
**Patente Konzern**  
**D-51368 Leverkusen (DE)**

**Feinteiliges Metallpulver.**

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige Pulver der Metalle B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und kleiner 3 µm.



**EP 0 568 863 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige Pulver der Metalle B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und kleiner 3  $\mu\text{m}$ .

Für die mechanischen Eigenschaften von pulvermetallurgisch hergestellten Bauteilen sind die Eigenschaften der Ausgangspulver von entscheidender Bedeutung. Insbesondere eine enge Teilchengrößenverteilung, hohe Pulverreinheit und fehlende Grobkornanteile bzw. Agglomerate wirken sich positiv auf die Eigenschaften entsprechender Bauteile aus.

Zur technischen Herstellung von feinen Metallpulvern sind zahlreiche Verfahren bekannt geworden.

Neben den rein mechanischen Zerkleinerungs- und Klassierverfahren, die den Nachteil haben, daß nur Pulver bis zu einer bestimmten Feinheit und mit relativ breiter Kornverteilung herstellbar sind, wurden auch eine Vielzahl von Verfahren zur Abscheidung aus der Gasphase vorgeschlagen.

Durch zum Teil sehr kleine Energiequellen, wie z.B. thermisches Plasma oder Laserstrahl, oder bei turbulenten Flammen, wie z.B. einem Chlorknallgasbrenner, ist die Kornverteilung und Korngröße der hergestellten Pulver nicht exakt steuerbar, und üblicherweise führen die Reaktionsbedingungen zu einer breiten Kornverteilung sowie zum Auftreten von Einzelteilchen, deren Durchmesser ein Vielfaches der Durchschnittskorngröße beträgt.

Nach dem derzeit bekannt gewordenen großtechnischen Pulverherstellungsverfahren ist es kaum oder nur sehr schwer möglich, Pulver mit Durchschnittskorngrößen von  $< 0,5 \mu\text{m}$ , gemessen nach FSSS (und nicht Einzelteilchengröße), herzustellen. Bei diesen konventionell hergestellten feinen Pulvern läßt es sich praktisch nicht ausschließen, daß ein gewisser Prozentsatz an Grobkorn im Material enthalten ist, der sich schädlich auf die mechanischen Eigenschaften daraus hergestellter Bauteile auswirkt. Auch erhält man bei herkömmlichen Mahlverfahren eine sehr breite Kornverteilung, die bei diesen Pulvern auch nicht durch Sichtschritte wesentlich eingeengt werden kann.

Andere Gasphasenverfahren arbeiten nicht mit einem strömungstechnisch optimierten Heißwandreaktor, sondern verwenden zur Umsetzung eine Plasmaflamme oder andere Energieträger wie Laserstrahlen. Nachteile dieser Verfahren sind im wesentlichen die in der Praxis nicht kontrollierbaren Reaktionsbedingungen in verschiedenen Bereichen der Reaktionszone mit sehr großen Temperaturgradienten und/oder turbulenten Strömungen. Dadurch entstehen Pulver mit breiter Kornverteilung.

Es sind zahlreiche Vorschläge für Verfahren zur Herstellung von feinsten Metallpulvern gemacht worden, die aber alle mit Nachteilen behaftet sind.

In der EP-A 0 290 177 wird die Zersetzung von Übergangsmetallcarbonylen zur Herstellung feiner metallischer Pulver beschrieben. Hierbei können bis zu 200 nm feine Pulver erhalten werdend

Auf der Suche nach Metallen mit neuen mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften werden immer feinere Metallpulver verlangt.

Nach dem Edelgaskondensationsverfahren ist die Herstellung feinsten Metallpulver im unteren Nanometer-Bereich möglich. Hierbei können allerdings nur Mengen im Milligramm-Maßstab erhalten werden. Außerdem weisen die so hergestellten Pulver keine enge Korngrößenverteilung auf.

Aufgabe dieser Erfindung ist somit die Bereitstellung von feinteiligen Metallpulvern, welche die beschriebenen Nachteile der Pulver des Standes der Technik nicht aufweisen

Es wurden nun Metallpulver gefunden, welche diese Forderungen erfüllen. Diese Pulver sind Gegenstand dieser Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind feinteilige Pulver der Metalle B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und kleiner 3  $\mu\text{m}$ , wobei weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweisen.

Bevorzugt weisen weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 20 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 50 % von der mittleren Korngröße auf. Besonders bevorzugt weisen weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 10 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % von der mittleren Korngröße auf. Die erfindungsgemäßen Pulver haben bevorzugt Partikelgrößen von 1 bis kleiner 500 nm, besonders bevorzugt von 1 bis kleiner 100 nm und ganz besonders bevorzugt von 1 bis kleiner 50 nm.

Die erfindungsgemäßen Metallpulver zeichnen sich durch ihre hohe Reinheit aus. So weisen sie bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von weniger als 5.000 ppm und besonders bevorzugt von weniger als 1.000 ppm auf.

Besonders reine erfindungsgemäße Metallpulver sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, aufweisen.

Auch die nichtoxidischen Verunreinigungen sind sehr gering. So beträgt bevorzugt die Summe ihrer Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 5.000 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 1.000 ppm.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe ihrer Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen,

gen, kleiner als 200 ppm.

Die erfindungsgemäßen Pulver sind im technischen Maßstab erhältlich. Bevorzugt liegen sie in Mengen von mehr als 1 kg vor.

Die erfindungsgemäßen Pulver sind erhältlich in einem Verfahren zur Herstellung feinteiliger Metallpulver durch Reaktion entsprechender Metallverbindungen und entsprechender Reaktionspartner in der Gasphase -CVR-, wobei die Metallverbindung(en) und die weiteren Reaktionspartner in einem Reaktor im gasförmigen Zustand zur Reaktion gebracht, direkt aus der Gasphase homogen unter Ausschluß jeglicher Wandreaktion auskondensiert und anschließend vom Reaktionsmedium abgetrennt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metallverbindungen und die Reaktionspartner getrennt voneinander mindestens mit Reaktionstemperatur in den Reaktor eingebracht werden. Für den Fall, daß mehrere Metallverbindungen und/oder Reaktionspartner eingebracht werden sollen, sind die jeweiligen Gasmischungen so zu wählen, daß während des Aufheizens keine Reaktion auftritt, die zu festen Reaktionsprodukten führt. Besonders vorteilhaft läßt sich dieses Verfahren in einem Rohrreaktor durchführen. Es ist besonders günstig, wenn die Metallverbindungen, die Reaktionspartner und die Produktpartikel den Reaktor laminar durchströmen.

Durch das getrennte Vorerhitzen der Prozeßgase auf mindestens Reaktionstemperatur läßt sich der Ort der Keimbildung eingrenzen. Die laminare Strömung im Reaktor stellt eine enge Verweilzeitverteilung der Keime bzw. der Partikel sicher. Auf diese Weise läßt sich eine sehr enge Korngrößenverteilung erreichen.

Bevorzugt sollten somit die Metallverbindungen und die Reaktionspartner als koaxiale laminare Teilströme in den Reaktor eingebracht werden.

Um jedoch die Durchmischung der beiden koaxialen Teilströme sicherzustellen, wird durch Einbau eines Störkörpers in der sonst streng laminaren Strömung eine in Intensität und Aufweitung definierte Karman'sche Wirbelstraße erzeugt.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens besteht also darin, daß die koaxialen, laminaren Teilströme der Metallverbindung(en) und der Reaktionspartner mittels einer Karman'schen Wirbelstraße in definierter Weise vermischt werden.

Um die energetisch stark bevorzugte Abscheidung der Reaktionsteilnehmer an der Reaktorwand zu verhindern, wird bevorzugt das Reaktionsmedium von der Reaktorwand durch eine Inertgasschicht abgeschirmt. Dies kann dadurch erfolgen, daß durch speziell geformte Ringspalte in der Reaktorwand ein Inertgasstrom eingebracht wird, der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt. Die im Reaktor durch eine homogene Abscheidung aus der Gasphase bei typischen Verweilzeiten zwi-

schen 10 und 300 msec entstandenen Metallpulverpartikel verlassen diesen gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten (z.B. HCl), den nicht umgesetzten Reaktanten und den Inertgasen, die als Trägergas, Spülgas und zum Zwecke der Verminderung der HCl-Adsorption eingeblasen werdend. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Ausbeuten, bezogen auf die Metallkomponente, von bis zu 100 % erzielbar.

Vorzugsweise wird dann die Abtrennung der Metallpulver bei Temperaturen oberhalb der Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der eingesetzten Metallverbindungen, Reaktionspartner und/oder während der Reaktion gebildeten Zwangsanfallprodukte vorgenommen. Die Abtrennung kann dabei vorteilhaft in einem Rückblasfilter vorgenommen werden. Wenn dieser bei hohen Temperaturen von z.B. 600 °C betrieben wird, kann die Adsorption der Gase, insbesondere der nicht inerten Gase wie HCl an der sehr großen Oberfläche der Pulver gering gehalten werden.

Die noch verbliebenen, an der Pulveroberflächen adsorbierten störenden Substanzen können in einem nachgeschalteten Vakuumbehälter weiter entfernt werden, vorzugsweise wieder bei Temperaturen von ca. 600 °C. Die fertigen Pulver sollten dann unter Luftausschluß aus der Anlage ausgetragen werden.

Bevorzugte Metallverbindungen im Sinne dieser Erfindung sind eine oder mehrere aus der Gruppe Metallhalogenide, teilweise hydrierte Metallhalogenide, Metallhydride, Metallalkoholate, Metallalkyle, Metallamide, Metallazide und Metallcarbonyle.

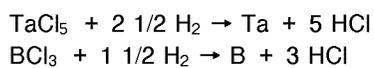
Als weiterer Reaktionspartner wird Wasserstoff eingesetzt. Weitere Charakteristika der Pulver sind ihre hohe Reinheit, hohe Oberflächenreinheit und gute Reproduzierbarkeit.

Je nach Korngröße und Stoff können die erfindungsgemäßen Pulver sehr luftempfindlich bis pyrophor sein. Um diese Eigenschaft zu beseitigen, können diese Pulver in definierter Weise durch Beaufschlagen mit Gas/Dampfgemischen oberflächenmodifiziert werden.

Fig. 1 ist die schematische Darstellung einer Vorrichtung, mit der die erfindungsgemäßen Pulver herstellbar sind. Anhand der Fig. 1 wird im folgenden die Durchführung dieses Verfahrens erläutert. Die dabei explizit genannten Verfahrens-, Stoff- und/oder Vorrichtungparameter stellen dabei nur ausgewählte Möglichkeiten von vielen dar und schränken somit die Erfindung nicht ein.

Die festen, flüssigen oder gasförmigen Metallverbindungen werden in einen außerhalb angebrachten Verdampfer (1) oder einen innerhalb des Hochtemperaturofens angebrachten Verdampfer (1a) dosiert, dort bei Temperaturen von 200 °C bis 2000 °C verdampft und mit einem inerten Träger-

gas (N<sub>2</sub>, Ar oder He) in den Gasvorerhitzer (2a) transportiert. Der weitere Reaktionspartner (3) H<sub>2</sub> wird ebenfalls in einem Gasvorwärmer (2) erhitzt. Vor Eintritt in den Rohrreaktor (4) werden die aus den Gasvorwärmern (2) austretenden turbulenten Einzelstromfäden in einer Düse (5) zu zwei koaxialen, laminaren und rotationssystemmetrischen Stromfäden geformt. Im Rohrreaktor (4) durchmischen sich der mittlere Stromfaden (6), der die Metallkomponente enthält, und der umhüllende Stromfaden (7), der den Wasserstoff enthält, unter definierten Bedingungen. Dabei tritt die Reaktion bei Temperaturen zwischen 500 °C und 2000 °C z.B. gemäß folgenden Fallbeispielen ein;



Um die Durchmischung der beiden koaxialen Stromfäden sicherzustellen, kann durch Einbau eines Störkörpers (17) in der ansonsten streng laminaren Strömung eine Karman'sche Wirbelstraße erzeugt werden. Die beiden koaxialen Stromfäden werden am Düsenaustritt durch einen schwachen Inertgasstrom (16) getrennt, um Anwachsungen an der Düse (5) zu verhindern.

Um die energetisch stark bevorzugte heterogene Abscheidung dieser Stoffe an der heißen Reaktorwand zu unterbinden, wird diese durch Ringspalte (8) hindurch mit einem Inertgasstrom (9) (N<sub>2</sub>, Ar oder He), der über den Coandaeffekt an der Reaktorwand anliegt, gespült. Die im Reaktor durch eine homogene Abscheidung aus der Gasphase entstandenen Metallpulverpartikel verlassen diesen gemeinsam mit den gasförmigen Reaktionsprodukten (z.B. HCl), den Inertgasen und den nicht umgesetzten Reaktanden und gelangen direkt in einen Rückblasfilter (10), in dem sie abgeschieden werden. Das Rückblasfilter (10) wird bei Temperaturen zwischen 300 °C und 1 000 °C betrieben, wodurch die Adsorption der Gase, insbesondere der nicht-inerten Gase wie HCl an der sehr großen Oberfläche dieser Pulver auf einem niedrigen Niveau gehalten wird. In einem anschließenden Behälter (11) werden die Reste der adsorbierten Gase auf den Pulvern durch bevorzugt wechselweises Anlegen von Vakuum und Fluten mit verschiedenen Gasen bei 300 °C bis 1 000 °C weiter reduziert. Gute Wirkungen werden erzielt, wenn Gase wie N<sub>2</sub>, Ar oder Kr eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird SF<sub>6</sub> eingesetzt.

Nach diesem Verfahren ist auch die Herstellung metastabiler Stoffsysteme und Partikel mit Kern/Mantel-Strukturen möglich. Dabei werden metastabile Stoffsysteme durch Einstellung sehr hoher Abkühlgeschwindigkeiten im unteren Teil des Reaktors erhalten.

Die Partikel mit Kern/Mantel-Struktur werden erhalten, indem im unteren Teil des Reaktors zusätzliche Reaktionsgase eingebracht werden.

Aus dem Evakuierbehälter (11) gelangen die Pulver in den Abkühlbehälter (12), bevor sie durch die Schleuse (13) in den Sammel- und Versandbehälter (14) gelangen. In dem Abkühlbehälter (12) können durch Einblasen verschiedener Gas/Dampfgemische die Partikeloberflächen in definierter Weise oberflächenmodifiziert werden

Als Werkstoff für diejenigen Bauteile, die Temperaturen bis 2000 °C und mehr ausgesetzt sind, wie Wärmetauscher (2) und (3), Düse (5), Reaktor (4) und Reaktorhüllrohr (15), kann bevorzugt beschichteter Graphit, insbesondere Feinkorngraphit, eingesetzt werden. Eine Beschichtung kann z.B. erforderlich sein, wenn die notwendige chemische Beständigkeit des Graphits gegen die eingesetzten Gase wie Metallchloride, HCl, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, bei den gegebenen Temperaturen nicht ausreichend ist oder wenn die Erosion bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (0,5 bis 50 m/sec) ganz erheblich ist oder wenn die Gasdichtigkeit des Graphits dadurch erhöht werden kann oder wenn die Oberflächenrauigkeit der Reaktorbauteile damit herabgesetzt werden kann.

Als Schichten können z.B. SiC, B<sub>4</sub>C, TiN, TiC und Ni (nur bis 1200 °C) eingesetzt werden. Auch Kombinationen verschiedener Schichten, z.B. mit "arteigener" Deckschicht, sind möglich. Diese Schichten können vorteilhaft mittels CVD, Plasmaspritzen und Elektrolyse (Ni) aufgebracht werden.

Wenn nur niedrige Temperaturen notwendig sind, ist auch der Einsatz metallischer Werkstoffe möglich.

Zur Einstellung der Partikelgrößen der Metallpulver können gleichzeitig drei Vorgehensweisen eingesetzt werden:

- Einstellen eines bestimmten Verhältnisses der Reaktions- und Inertgase.
- Einstellen eines bestimmten Druckes.
- Einstellen eines bestimmten Temperatur-Verweilzeit-Profiles längs der Reaktorachse.

Das Temperatur-Verweilzeit-Profil wird wie folgt eingestellt:

- Durch zwei oder mehrere Heizzonen vom Beginn der Gasvorwärmer (2) bis zum Ende des Rohrreaktors (4).
- Durch Variation des Reaktorquerschnitts entlang seiner Längsachse.
- Durch Variation der Gasdurchsätze und damit bei vorgegebenem Reaktorquerschnitt der Strömungsgeschwindigkeiten.

Ein wesentlicher Vorteil der Variierbarkeit des Temperatur-Verweilzeit-Profiles ist die Möglichkeit der Entkopplung der Keimbildungszone von der Keimwachstumszone. Damit ist es möglich, für die Herstellung "größerer" Pulver bei sehr niedriger

Temperatur und kleiner Verweilzeit (d.h. kleiner Reaktorquerschnitt für eine bestimmte Länge) die Bildung von nur wenigen Keimen zuzulassen, die dann bei hoher Temperatur und großer Verweilzeit (großer Reaktorquerschnitt) zu "groben" Partikeln aufwachsen können. Ebenso ist es möglich, sehr "feine" Pulver herzustellen: in einem Bereich hoher Temperatur und relativ langer Verweilzeit wird die Bildung sehr vieler Keime erreicht, die im weiteren Reaktor bei niedrigen Temperaturen und kurzer Verweilzeit (kleiner Reaktorquerschnitt) nur noch gering aufwachsen. Die Einstellung sämtlicher Übergänge zwischen den hier qualitativ dargestellten Grenzfällen ist möglich.

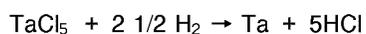
Im Abkühlbehälter (12) ist durch Einblasen eines geeigneten Gas-/Dampf-Gemisches eine Passivierung der z.T. sehr luftempfindlichen bis pyrophoren Pulver möglich. Die Partikeloberflächen dieser Metallpulver können sowohl mit einer Oxidschicht definierter Dicke als auch mit geeigneten organischen Verbindungen wie höhere Alkohole, Amine oder gleich Sinterhilfsmitteln wie Paraffine in einem inerten Trägergasstrom belegt werden. Die Beschichtung kann auch im Hinblick auf die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der Pulver durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen nanoskaligen Pulver eignen sich aufgrund ihrer mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften für die Herstellung von neuartigen Sensoren, Aktoren, Strukturmetalle und Cermets.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

#### Beispiel 1

Ta wurde gemäß der Reaktionsgleichung



in einer Apparatur gemäß Fig. 1 hergestellt, wobei ein Überschuß an  $\text{H}_2$  eingehalten wurde.

Hierzu wurden 100 g/min  $\text{TaCl}_5$  (fest, Siedepunkt  $242^\circ\text{C}$ ) in den Verdampfer (1a) dosiert, verdampft und gemeinsam mit 50 NI/min Ar im Gasvorwärmer (2a) auf  $1300^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Reaktionspartner  $\text{H}_2$  (200 NI/min) wurde in den Gasvorwärmer (2) eingebracht. Die Reaktionspartner wurden getrennt voneinander auf eine Temperatur von etwa  $1300^\circ\text{C}$  vorerhitzt. Die Temperaturmessung erfolgte dabei mit einem W5Re-W26Re-Thermoelement (18) an der in Fig. 1 bezeichneten Stelle ( $1450^\circ\text{C}$ ). Vor Eintritt in das Reaktionsrohr (4) wurden die aus den Gasvorwärmern (2) austretenden turbulenten Einzelstromfäden in dem äußeren Teil der Düse (5) zu einem homogenen, rotationssymmetrischen und laminaren Ringstrom geformt. Der aus dem Gas-

vorwärmer (2a) austretende Gasstrom wurde ebenfalls in der Düse (5) laminarisiert und in die Ringströmung eingebracht. Die Düse (5) bestand dabei aus drei koaxial zueinander angeordneten Teildüsen. Aus der mittleren Teildüse trat ein Inertgasstrom (16) aus, der den Ort des Reaktionsbeginns, d.h. das Zusammentreffen der beiden Teilströme (6) und (7) von der Düse weg in das Reaktionsrohr verlegte. In dem inneren Stromfaden wurde mit dem Störkörper (17), mit einer kennzeichnenden Abmessung von 3,0 mm (in der Düsenlängsachse angeordnet) eine Karman'sche Wirbelstraße erzeugt. Der Rohrreaktor hatte bei einer Gesamtlänge von 1100 mm am Düsenaustritt einen Innendurchmesser von 40 mm, 200 mm unterhalb der Düse einen Innendurchmesser von 30 mm und am Ausgang 50 mm. Dabei wurde der Innenquerschnitt unter Beachtung der Strömungsgesetze stetig verändert. Das Reaktionsrohr (4) wurde aus 18 Segmenten zusammengesetzt, wobei die Segmente jeweils durch einen Distanz- und Zentrierring verbunden wurden. An diesen Stellen wurde jeweils ein Ringspalt (8) realisiert. Als Temperatur des Reaktionsrohres (4) wurde  $1230^\circ\text{C}$ , gemessen an der Reaktorauswand, 400 mm unterhalb der Düse, mit dem W5Re-W26Re-Thermoelement (19), eingestellt. Der Druck im Reaktionsrohr (4) war mit dem Druck im Rückblasfilter (10) praktisch identisch. Dieser betrug 250 mbar Überdruck. Die Reaktorwand wurde durch 18 Ringspalte (8) hindurch mit 200 NI/min Ar gespült. Unterbleibt die Spülung der Reaktorwand mit einem Inertgas, können Anwachsungen entstehen, die zum Teil sehr schnell bis zum Reaktorverschluß und damit zum Abbruch des Prozesses führen können; in jedem Fall wird aber, wegen der sich verändernden Reaktorgeometrie, ein sich ebenfalls veränderndes Produkt erzeugt. Zur Verringerung des HCl-Partialdruckes wurde durch den 6. Ringspalt von unten mit einer zusätzlichen Gaseinleitvorrichtung 200 NI/min Ar in das Reaktionsrohr (4) eingeblasen. Das Produkt (Ta mit einer einheitlichen Partikelgröße von  $\sim 25$  nm) wurde in dem Rückblasfilter (10) bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  von den Gasen ( $\text{H}_2$ , HCl, Ar) abgetrennt.

Die Wahl dieser Temperatur erfolgte, um die Primärbelegung der sehr großen Partikeloberflächen ( $18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) mit HCl auf einem niedrigen Niveau zu halten ( $\sim 0,8\%$  Cl).

Das so hergestellte Ta wurde 40 min (d.h. 2000 g) im Rückblasfilter gesammelt, um dann in den Evakuierbehälter (11) überführt zu werden. In diesem Behälter wurden in einem Zeitraum von 35 min 8 Pump-Flutcyclen mit Endvakui von 0,1 mbar abs. durchlaufen. Der Behälter wurde jeweils mit Ar bis auf einen Druck von 1100 mbar abs. geflutet. Nach Ablauf von 35 min. wurde das so behandelte Ta-Pulver in den Abkühlbehälter (12) überführt. In

diesem Behälter ist durch Einblasen verschiedener Gas/Dampfgemische auch ein gezieltes Oberflächentailoring möglich. Nach Abkühlen des Pulvers auf  $<50^{\circ}\text{C}$  wurde dieses ohne Kontakt mit der Außenluft durch die Schleuse (13) in den Sammel- und Versandbehälter überführt.

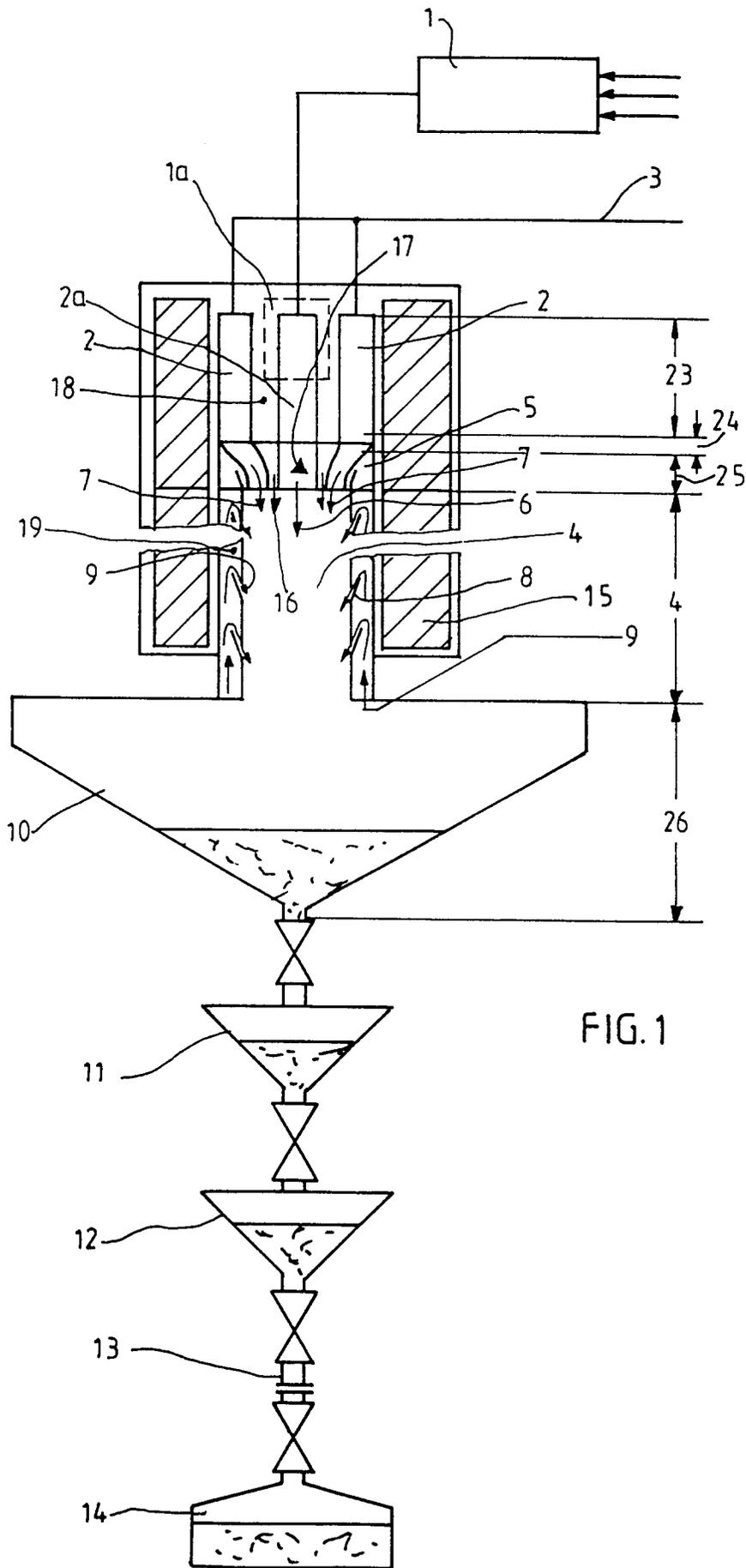
Das pyrophore Ta-Pulver zeigte bei einer spezifischen Oberfläche von  $17\text{ m}^2/\text{g}$ , nach BET, gemessen nach der  $\text{N}_2$ -1-Punkt-Methode (DIN 66 131), entsprechend 25 nm, eine extrem enge Kornverteilung.

Eine REM-Aufnahme dieses Ta-Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von  $25\text{ m}^2/\text{g}$  zeigte die sehr enge Verteilung der Partikelabmessungen und die Überkornfreiheit. Weniger als 1 % der Einzelpartikel weisen danach eine Abweichung von mehr als 10 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % von der mittleren Korngröße auf. Nach dem derzeitigen Stand der Meßtechnik lassen sich verlässliche Aussagen über eine Partikelgrößenverteilung solch extrem feiner Pulver nur über bilderzeugende Methoden (z.B, REM, TEM) erhalten.

Die Analyse dieses Ta-Pulvers ergab einen Sauerstoffgehalt von 70 ppm und die Summe der nicht-oxidischen Verunreinigungen betrug 430 ppm.

### Patentansprüche

1. Feinteilige Pulver der Metalle B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und  $3\text{ }\mu\text{m}$ , dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweisen. 30
2. Metallpulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 20 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 50 % von der mittleren Korngröße aufweisen. 40
3. Metallpulver gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 10 % und keine Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % von der mittleren Korngröße aufweisen. 45
4. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße von 1 bis kleiner 500 nm beträgt. 50
5. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße von 1 bis kleiner 100 nm, bevorzugt 1 bis kleiner 50 nm, beträgt. 55
6. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 5.000 ppm aufweisen. 10
7. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 1.000 ppm aufweisen. 15
8. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, aufweisen. 20
9. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 5.000 ppm beträgt. 25
10. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 1.000 ppm beträgt. 30
11. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ihrer Verunreinigungen, mit Ausnahme der oxidischen Verunreinigungen, kleiner als 200 ppm beträgt. 35
12. Metallpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Mengen von größer 1 kg vorliegen. 40





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 6466

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	GB-A-950 148 (UNION CARBIDE CORP) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 24; Beispiele 1-4 *	1-12	B22F1/00 B22F9/30 B22F9/28
	---		
A	GB-A-919 954 (UNION CARBIDE CORP) * Seite 3, Zeile 72 - Seite 4, Zeile 112; Ansprüche 1-2 *	1-12	
	---		
A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY Bd. 109, Nr. 8, August 1962, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US Seiten 713 - 716 H.LAMPREY ET AL 'ultrafine tungsten and molybdenum powders'	1-12	
	---		
A	US-A-4 383 852 (A.YOSHIZAWA) * Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 5, Zeile 68; Beispiel 1 *	1-12	
	---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 219 (C-506)22. Juni 1988 & JP-A-63 016 041 ( KAWASAKI STEEL CORP ) * Zusammenfassung *	1-12	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			B22F
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10 SEPTEMBER 1993	SCHRUERS H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 03.82 (P0400)