

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 699 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.09.1998 Patentblatt 1998/36

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 9/30**

(21) Anmeldenummer: **98102811.1**

(22) Anmeldetag: **18.02.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.02.1997 DE 19706524**

(71) Anmelder:

**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Leutner, Bernd
67227 Frankenthal (DE)**

• **Friedrich, Gabriele**

67061 Ludwigshafen (DE)

• **Schlegel, Reinhold**

67454 Hassloch (DE)

(74) Vertreter:

Isenbruck, Günter, Dr. et al

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-

Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler

& Partner

Theodor-Heuss-Anlage 12

68165 Mannheim (DE)

(54) **Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen durch Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit einer flüchtigen Phosphorverbindung, insbesondere PH_3 , in der Gasphase. Die erhaltenen phosphorhaltigen Eisenpulver und Eisenwhiskers zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Gehalt an Fremdelementen aus.

EP 0 861 699 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft feinteiliges phosphorhaltiges Eisen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise in der Pulvermetallurgie, werden feine Metallpulver mit definierten mechanischen Eigenschaften benötigt. Für solche Anwendungen besonders geeignet ist sogenanntes Carbonyleisenpulver, das nach einem klassischen Verfahren durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in der Gasphase hergestellt wird. Die besonders günstigen Eigenschaften, wie die gute Sinterfähigkeit des Pulvers, beruhen auf seiner Reinheit, seiner niedrigen Entstehungstemperatur sowie der geringen Größe, der großen spezifischen Oberfläche und der Kugelform der Pulverteilchen. Durch Verwendung von Fremdelementen als Legierungsbestandteile können, bei möglichst niedrigem Gehalt an weiteren Nebenbestandteilen, die mechanischen Eigenschaften des Pulvers gezielt beeinflusst werden. In Frage kommt hier insbesondere die Verwendung von Phosphor zur Herstellung von Pulvern aus Phosphor-Eisen-Legierung mit definiertem, die Härte oder Sprödigkeit der Pulver und der daraus gefertigten Teile bestimmenden Phosphorgehalt.

In Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band "Eisen", Teil A, Abt. II, 8. Auflage 1934/1939, Seite 1784-85 sind verschiedene klassische Verfahren zur Darstellung von Eisen-Phosphor-Legierungen beschrieben. Eisen-Phosphor-Legierungen entstehen beim Erhitzen von metallischem Eisen mit elementarem Phosphor, bei der Reduktion von Verbindungen des Phosphors in Gegenwart von Eisen sowie bei der gleichzeitigen Reduktion von Verbindungen des Eisens und des Phosphors.

Bei den dort aufgeführten Verfahren sind zum Teil hohe Reaktionstemperaturen erforderlich. Das Produkt fällt als amorphe, schlackeartige Masse an und kann einen hohen Anteil an Nebenbestandteilen enthalten.

Eine Legierung aus Eisen und Phosphor, Ferrophosphor, entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phosphor im Elektroofen. Das in den Rohmaterialien der Phosphor-Gewinnung enthaltene Eisenoxid wird zu Eisen reduziert und nimmt Phosphor auf. Ferrophosphor, mit 20 - 27 Gew.-% Phosphor, enthält als Nebenbestandteile 1 bis 9 Gew.-% Silizium sowie weitere Metalle wie Titan, Vanadium, Chrom und Mangan.

Für Anwendungen, bei denen hochreines Eisenpulver mit definiertem Phosphorgehalt erforderlich ist, ist Ferrophosphor ungeeignet.

In Bourcier et al., J. Vac. Sci. Technol. A 1986, 4, Seite 2943-48 ist die Herstellung von Eisen-Phosphor-Filmen durch Zersetzung von PH_3 und Eisenpentacarbonyl beschrieben. In diesem als PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) bekannten Verfahren wird aus einer Gas Mischung, die die Komponenten verdünnt in einem Wasserstoff-Trägergasstrom enthält, in einer Glühentladung ein Plasma erzeugt, aus dem die Abscheidung der Filme auf einer beheizten Nickel-Substratoberfläche erfolgt. Die so hergestellten ultradünnen, amorphen Filme weisen einen Eisengehalt von 67 %, einen Sauerstoffgehalt von 2 % und einen Kohlenstoffgehalt von 10 % auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen mit einem in weiten Grenzen variierbaren Phosphorgehalt und einem geringen Anteil an Nebenbestandteilen bereitzustellen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen auf der Basis des Verfahrens zur Herstellung von Carbonyleisenpulver bereitzustellen.

Die Erfindung geht aus von bekannten Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigem Eisen aus einer phosphorhaltigen und einer eisenhaltigen Komponente. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Eisenpentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ mit einer Phosphorverbindung in der Gasphase umsetzt.

Geeignete Phosphorverbindungen sind leichtzersetzliche, bei Raumtemperatur gasförmige oder leichtflüchtige Phosphorverbindungen, bevorzugt Phosphane oder Alkylphosphane. Beispiele sind Phosphan (PH_3), Diphosphan (P_2H_4), Methylphosphan, Dimethylphosphan und Trimethylphosphan. Unter Phosphorverbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung soll auch Phosphordampf verstanden werden. Bevorzugt wird PH_3 verwendet.

Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß sich durch die Wahl der Gaszusammensetzung der Phosphorgehalt des feinteiligen phosphorhaltigen Eisenpulvers in weiten Grenzen variieren läßt. Grundsätzlich ist das Verhältnis von Eisenpentacarbonyl zu der Phosphorverbindung in der Gas Mischung beliebig wählbar, wobei in der Regel - bezogen auf das Gewicht - Eisenpentacarbonyl im Überschuß verwendet wird. Vorzugsweise wird mit einem Überschuß an Eisenpentacarbonyl von mindestens 10:1, besonders bevorzugt 15:1, insbesondere mit einem Überschuß zwischen 15:1 und 300:1 gearbeitet.

Das entstandene feinteilige phosphorhaltige Eisen kann einen Phosphorgehalt bis zu 50 Gew.-% aufweisen. Vorzugsweise liegt der Phosphorgehalt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%. Der Phosphorgehalt kann nach bekannten Verfahren der Elementaranalyse, beispielsweise naßchemisch, durch Atomemissionsspektroskopie oder durch Röntgenmikrobenrichsanalyse aus REM-Aufnahmen bestimmt werden.

Die Umsetzung kann in einem beheizbaren Zersetzer, wie er beispielsweise für die Herstellung von Carbonyleisenpulver durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl verwendet wird und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 14, Seite 599 bzw. in DE 3 428 121 oder DE 3 940 347 beschrieben ist, durchgeführt werden. Ein solcher Zersetzer umfaßt ein vorzugsweise vertikal angeordnetes Rohr aus einem hitzebeständigen Mate-

rial wie Quarzglas oder V2A-Stahl, das von einer Heizeinrichtung, beispielsweise bestehend aus Heizbändern, Heizdrähten oder einem von einem Heizmedium durchströmten Heizmantel, umgeben ist. Bevorzugt ist die Heizeinrichtung zur Einstellung einer Zone niedriger Temperatur und einer Zone höherer Temperatur in mindestens 2 Segmente unterteilt. Die Gase werden vorgemischt und vorzugsweise von oben in das Zersetzerrohr eingeleitet, wobei die Gas-
 5 mischung die Zone niedriger Temperatur zuerst passiert. Bevorzugt liegt die Temperatur des heißeren (unteren) Rohrabschnitts um mindestens 20°C über der Temperatur des kühleren Rohrabschnitts. Das so eingestellte Temperaturprofil begünstigt vermutlich die Bildung des feinteiligen phosphorhaltigen Eisens durch die sich im Bereich des Temperaturgefälles ausbildende konvektive Gasströmung. Das entstandene feinteilige phosphorhaltige Eisen kann in einem Abscheider nach bekannten Verfahren durch Ausnutzung von Schwerkraft oder Zentrifugalkraft und/oder unter
 10 Verwendung von Filtereinrichtungen abgetrennt werden. Vorzugsweise ist die Masse der gebildeten Partikel so hoch, daß diese problemlos nach unten aus dem Zersetzer herausrieseln und in einem Vorlagegefäß aufgefangen werden können. Bei feineren Partikeln, die vom Gasstrom mitgerissen werden würden, kann eine Abtrennung durch ein- oder mehrmaliges Umlenken des Gasstroms im Abscheider und/oder Verwendung geeigneter Filter erreicht werden.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt. Vorzugsweise liegt die Temperatur oberhalb 200°C, besonders bevorzugt zwischen 250°C und 375°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak, das vermutlich die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Eisen und Kohlenmonoxid beschleunigt, durchgeführt. Vorzugsweise liegt der Anteil an Ammoniak in der Gasmischung zwischen 0,1 und 10 Vol-%.

Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Ausschluß von atmosphärischem Sauerstoff durchgeführt, wobei in
 20 Gegenwart zusätzlicher Trägergase gearbeitet werden kann. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als zusätzlichem Trägergas verwendet. Der CO-Gehalt der Gasmischung liegt dabei vorzugsweise zwischen 10 und 90 %. Der Gesamtdruck bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Besonders vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die hohe Reinheit des erhaltenen feinteiligen phosphorhaltigen Eisens, die auf die Verwendung der besonders reinen, gasförmigen Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. So liegen im allgemeinen der Kohlenstoffgehalt unter 1 Gew.-%, der Stickstoffgehalt unter 1 Gew.-% und der Wasserstoffgehalt unter 0,5 Gew.-%.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß erhaltenen phosphorhaltigen Eisenpulver folgende Gehalte an Fremdelementen auf: Nickel < 100 ppm, Chrom < 150 ppm, Molybdän < 20 ppm, Arsen < 2 ppm, Blei < 10 ppm, Cadmium < 1
 30 ppm, Kupfer < 5 ppm, Mangan < 10 ppm, Quecksilber < 1 ppm, Schwefel < 10 ppm, Silizium < 10 ppm, Zink < 10 ppm. Der Fremdelementgehalt kann mittels Atomabsorptions-Spektralanalyse bestimmt werden. Der geringe Fremdelementgehalt, der meist unterhalb der Nachweisgrenze der Atomabsorptions-Spektralanalyse liegt, unterscheidet das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte phosphorhaltige Eisen deutlich von nach bekannten Verfahren hergestelltem phosphorhaltigem Eisen.

Weiterhin ist vorteilhaft, daß das phosphorhaltige Eisen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in feinteiliger Form anfällt und insoweit eine mechanische Nachbehandlung, beispielsweise durch Mahlen, entfallen kann.

Bei der Umsetzung fällt das feinteilige phosphorhaltige Eisen entweder als im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen bestehendes Pulver oder als feine, polykristalline Fäden, sogenannten Whiskers, an.

Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenpulver bestehen im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen mit
 40 einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,3 und 20 µm, bevorzugt zwischen 1 und 10 µm. Mittlere Teilchendurchmesser können nach bekannten Verfahren photographisch oder mit Streulichtmethoden, beispielsweise mit einem Laserstreulichtphotometer, bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenwhiskers bestehen im wesentlichen aus fadenförmigen Aggregaten von Kugeln mit einem Durchmesser der Kugeln zwischen 1 und 3 µm.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß durch Wahl der Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Durchströmgeschwindigkeit entweder Pulver oder Whiskers erhalten werden können, ferner der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver durch Wahl dieser Parameter variiert werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften von Phosphor-Eisen-Legierungen werden insbesondere durch ihren Phosphorgehalt bestimmt. Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenpulver werden daher besonders vorteilhaft für
 50 Anwendungen, bei denen es auf die Einstellung bestimmter mechanischer Eigenschaften wie Härte oder Sprödigkeit ankommt, eingesetzt.

Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen feinteiligen phosphorhaltigen Eisens liegen auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie. Die Pulvermetallurgie ist ein Spezialgebiet der Werkstoffherzeugung und -verarbeitung, bei dem pulverförmige Stoffe auf metallischer Basis durch Pressen und/oder Sintern zu Formkörpern verbunden werden. Bevorzugte Anwendungen sind beispielsweise das Formpressen und der Pulverspritzguß ("Metal Injection molding").

Das erfindungsgemäße feinteilige phosphorhaltige Eisen kann für sich allein oder gemischt mit anderen Metallpulvern - z.B. aus Nickel, Kobalt, Bronze - zur Herstellung von Eisenlegierungen eingesetzt werden.

Nach den obengenannten Verfahren kann das erfindungsgemäße feinteilige phosphorhaltige Eisen beispielsweise

zum Einbetten von Industriediamanten in Schneide- und Schleifwerkzeugen sowie zur Herstellung von Metallkeramiken, sogenannten Cermets, verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

5 BEISPIELE 1 BIS 13

Die Apparatur zur thermischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Phosphan (PH_3) besteht aus einem Zersetzerrohr von 1 m Länge und 20 cm Innendurchmesser aus V2A-Stahl. Das Zersetzerrohr wird mit Heizbändern beheizt, wobei im untersten Drittel des Rohres eine T_2 eingestellt wird, die um mindestens 20°C höher liegt als die Temperatur T_1 im oberen Teil des Rohres. Das flüssig vorgehaltene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird in einem elektrisch beheizten Vorlagegefäß verdampft und der Dampf zusammen mit PH_3 und CO (ca. 15 l/h) und NH_3 (ca. 1 l/h) von oben in das Zersetzerrohr eingeleitet. Im Zersetzerrohr läuft die Bildung des phosphorhaltigen Eisenpulvers unter Freisetzung von CO und H_2 ab. Das entstandene phosphorhaltige Eisenpulver rieselt nach unten aus dem Zersetzer heraus und wird in einem Glaskolben aufgefangen.

Zur Überprüfung des PH_3 -Gehaltes im Abgas wird das Abgas durch Quecksilber(II)-chlorid-Lösung geleitet und der gebildete Niederschlag auf Phosphor analysiert. Es wurden nur Spuren von Phosphor nachgewiesen, woraus auf einen vollständigen Umsatz des eingesetzten PH_3 geschlossen werden kann. Die Bestimmung der Elementzusammensetzung erfolgt aus REM-Aufnahmen mittels Röntgenmikrobereichsanalyse.

Mittlere Teilchendurchmesser werden mit einem Laserstreulichtphotometer bestimmt.

20 BEISPIEL 14

Die Darstellung erfolgte wie in den vorangegangenen Beispielen, doch wurde nicht in Gegenwart von Ammoniak gearbeitet.

Die Reaktionsprodukte und die Charakterisierung der Verfahrensprodukte sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Beisp. Nr	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	Fe(CO) ₅ [g]	PH ₃ [g]	Fe-Gehalt [Gew.-%]	P-Gehalt [Gew.-%]	C-Gehalt [Gew.-%]	H-Gehalt [Gew.-%]	N-Gehalt [Gew.-%]	BET- Oberfl. [m ² /g]	Full- Dichte [g/ml]
1	267	304	316	4	94,2	4,2	0,9	<0,5	0,8	0,31	1,4
2	260	293	850	3	97,7	1,1	0,57	<0,5	0,6	0,27	3,4
3	263	298	770	7	96,2	2,4	0,5	<0,5	0,56	0,24	3,2
4	263	294	850	16	93,8	4,4	0,47	<0,5	0,44	0,25	3,0
5	269	301	850	24	91,5	7,2	0,44	<0,5	0,35	0,31	2,5
6	269	301	880	32	89,9	9,2	0,39	<0,5	0,31	0,33	2,0
7	265	300	813	57	83,9	15,6	0,24	<0,5	0,20	0,30	2,0
8	264	311	880	69	81,8	17,8	0,13	<0,5	0,19	0,31	2,3
9	268	305	3000	112	88,8	9,5	0,45	<0,5	0,24	0,29	2,1
10	268	297	2000	77	89,5	10,2	0,40	<0,5	0,21	0,34	2,1
11	328	370	1000	36	88,4	10,4	0,59	<0,5	0,32	0,5	0,6
12	331	362	1000	16	92,8	5,1	0,69	<0,5	0,44	0,78	1,0
13	334	357	1000	60	83,5	14,8	0,45	0,6	0,29	x	0,7
14	265	299	880	34	88,0	10,9	0,9	<0,5	<0,5	0,35	1,7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen durch Umsetzung einer phosphorhaltigen mit einer eisenhaltigen Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenpentacarbonyl mit einer Phosphorverbindung in der Gasphase umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenpentacarbonyl mit Phosphorwasserstoff umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung oberhalb von 200°C durchgeführt wird.
5. Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen, im wesentlichen bestehend aus sphärischen Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 1 und 10 µm.
6. Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen, im wesentlichen bestehend aus fadenförmigen Aggregaten von Kugeln mit einem Durchmesser zwischen 1 und 3 µm.
7. Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen nach Anspruch 5 oder 6 mit einem Phosphorgehalt zwischen 0,1 und 50 Gew.-%.
8. Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen nach einem der Ansprüche 5 bis 7 mit den Merkmalen:
 - Kohlenstoffgehalt unter 1 Gew.-%,
 - Stickstoffgehalt unter 1 Gew.-%,
 - Wasserstoffgehalt unter 0,5 Gew.-%,
 - Gehalt an weiteren Fremdelementen insgesamt unter 0,1%,
 - herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet durch
 - a) ein beheizbares Zersetzerrohr,
 - b) eine Einrichtung zur Einstellung zweier verschiedener Temperaturzonen,
 - c) einer Einrichtung zum Verdampfen von flüssigem Eisenpentacarbonyl,
 - d) einer Einrichtung zum Zudosieren und Mischen von Gasen und
 - e) einen Abscheider für feinteiliges phosphorhaltiges Eisen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 2811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 824 147 A (GENERAL ANILINE& FILM CORP) * Ansprüche 1,3; Beispiel 1 *	1,3-9	B22F9/30
A	DE 819 690 C (BASF) * Anspruch 1 *	3	
A	GB 1 098 522 A (V.G.SYRKIN) * Anspruch 1 *	9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B22F C22C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		29.Mai 1998	Schruers, H
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)