

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 259 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **B22F 9/30, C22B 5/20**

(21) Anmeldenummer: **98107122.8**

(22) Anmeldetag: **20.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY 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: **22.04.1997 DE 19716882**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Simon, Joachim, Dr.
68161 Mannheim (DE)**
• **Schlegel, Reinhold
67454 Hassloch (DE)**
• **Leutner, Bernd, Dr.
67227 Frankenthal (DE)**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Siliziumhaltige Eisenpulver**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung siliziumhaltiger Eisenpulver durch thermische Zersetzung einer Gasmischung, enthaltend Eisenpentacarbonyl und als flüchtige Siliziumverbindung ein Silan oder ein halogenfreies Organosilan, bei dem die Gasmischung einen beheizten Reaktionsraum durchströmt und das Aufheizen der Gasmischung durch Wärmeleitung bewirkt wird. Die erhaltenen siliziumhaltigen Eisenpulver zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Gehalt an Fremdelementen aus. Die siliziumhaltigen Eisenpulver können zur Herstellung von Spulenkernen, Magneten und radarabsorbierenden Materialien verwendet werden.

EP 0 878 259 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft siliziumhaltiges Eisenpulver, Verfahren zu seiner Herstellung, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie die Verwendung des siliziumhaltigen Eisenpulvers.

5 Mit der thermischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in der Gasphase steht seit langem ein großtechnisch durchführbares, unaufwendiges und kostengünstiges Verfahren zur Erzeugung hochreiner, feiner Eisenpulver zur Verfügung. Auf diese Weise hergestelltes sogenanntes Carbonyleisenpulver kommt in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen zum Einsatz. Eine große Bedeutung hat Carbonyleisenpulver beispielsweise auf dem Gebiet der Bul-
 10 venziellurgie erlangt, die auf der Reinheit, der niedrigen Entstehungstemperatur, der geringen Größe, der Kugelform und der damit verbundenen besonders guten Sinterfähigkeit der Pulverteilchen beruht. Wegen seiner günstigen magnetischen Eigenschaften wird Carbonyleisenpulver auch in großem Umfang für die Herstellung elektronischer Bauelemente verwendet. Gemischt mit einem indifferenten Bindemittel werden die Pulver durch Formpressen oder im Spritzguß zu plastikgebundenen Massekernen verarbeitet. Derartige Kerne enthalten Carbonyleisenpulver als feinkör-
 15 niges Ferromagnetikum, dessen Einzelteilchen durch eine dünne Schicht eines Isoliermittels voneinander getrennt sind. Je vollständiger die Isolierung dieser möglichst kleinen Teilchen ist, umso geringer sind unter sonst gleichen Verhältnissen die Verluste durch Wirbelströme im Massekern. Da bei Carbonyleisenpulver die Einzelteilchen ideale Kugelgestalt besitzen, ist die elektrische Isolierung einfacher und sicherer als bei Teilchen mit unregelmäßigen Ecken und Kanten. Insbesondere wird beim Verpressen unter hohem Druck die Isolierschicht nicht so leicht verletzt, und es entstehen keine metallischen Kontakte zwischen den Körnern. Ferner wird Carbonyleisenpulver für die Herstellung elek-
 20 tromagnetischer Abschirmungen verwendet.

Durch den Zusatz von Silizium können die magnetischen Eigenschaften der Carbonyleisenpulver zusätzlich beeinflußt werden. So kann für die oben geschilderten Anwendungen in der Elektrotechnik ein bestimmter Siliziumgehalt der Eisenpulver wünschenswert sein, da Eisen-Silizium-Legierungen mit einem Siliziumgehalt von 1 bis 4 % bei ähnlich hoher Permeabilität deutlich geringere Hystereseverluste und Koerzitivkräfte als reines Eisen aufweisen. Darüber hin-
 25 aus sind Eisen-Silizium-Legierungen gegen Umwelteinflüsse beständiger als reines Eisen.

Feinteilige Metallpulver kommen ferner als Katalysatoren in Frage. So ist aus der Literatur die katalytische Wirkung von Silizium-Eisen-Legierungen bei der Hydrierung von CO im Fischer-Tropsch-Verfahren bekannt.

In D.J. Frurip et al., Journal of Non-Crystalline Solids 68 (1984), Seite 1 ist die Herstellung amorpher, 5 bis 30 nm großer Ferrosiliziumpartikel durch Laserpyrolyse einer gasförmigen Mischung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, SiH_4 und SF_6 beschrie-
 30 ben. Bei diesem Verfahren führt die Absorption von IR-Laserlicht durch SiH_4 und SiF_6 zu einer lokalen Erhitzung der Gasmischung auf 350 bis 600°C und dadurch zur thermischen Zersetzung der Komponenten.

In X. Gao et al., Journal of Inorganic Materials, 7 (1992), Seite 429 bis 434 ist ein ähnliches, kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Herstellung von ultrafeinen Eisen-Silizium-Partikeln mit einem CW- CO_2 -Laser, das ohne Zugabe von SF_6 als lichtempfindlichem Mittel auskommt, beschrieben. Es werden u.a. Partikel der Zusammensetzung Fe_3Si ,
 35 Fe_2Si , Fe_5Si_3 , FeSi und FeSi_2 gebildet.

In US 4,468,474 ist ein Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Eisen-Silizium-Legierungen durch Laserpyrolyse einer gasförmigen Mischung von Silanen oder Halogensilanen mit eisenorganischen Verbindungen (Eisenpentacarbonyl, Eisenacetylacetonat und Ferrocen) und Kohlenwasserstoffen beschrieben. Es werden Pulver aus Eisen-Silizium-Kohlenstoff-Legierungen mit 5 bis 15 Atom-% Eisen, 65 bis 88 Atom-% Silizium und 2 bis 30 Atom-%
 40 Kohlenstoff bzw. Eisen-Silizium-Legierungen mit 10 bis 30 Atom-% Eisen und 70 bis 90 Atom-% Silizium erhalten. Die Pulver katalysieren selektiv die Hydrierung von CO zu $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkanen.

Nachteilig an den o.g. Verfahren ist die Verwendung von Infrarot-Lasern hoher Leistung zur Aufheizung der Gasmischung, die das Verfahren aufwendig und teuer macht und damit für den großtechnischen Einsatz als ungeeignet erscheinen läßt.

45 In V. G. Syrkin et al., Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1970, Seite 447 bis 449 ist die Verwendung bestimmter Additive zur Steuerung der Teilchengröße bei der Herstellung von Eisenpulver durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl beschrieben. Als Additive werden u. a. Organosilizium-Verbindungen wie Tetraethoxysilan, Triethylsilan, Ethyldichlorsilan und Methylethyldichlorsilan eingesetzt. In Gegenwart der genannten Additive werden Eisenpulver mit einer mittleren Teilchengröße um 2,5 µm bzw. Eisenwolle gebildet. Bei Verwendung von Tetraethoxysilan und Ethyldichlorsilan weisen die Pulver einen geringen Siliziumgehalt von 0,35 bzw. 0,09 Gew.-% auf, bei
 50 Verwendung von Triethylsilan und Methylethyldichlorsilan wird der Siliziumgehalt der erhaltenen Pulver mit 0 angegeben.

Über die verwendeten Mengen an Organosilizium-Verbindung werden keine Angaben gemacht.

In der SU-A 344 014 ist ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen Pulvern aus Eisen-Silizium-Legierung beschrieben, bei dem eine Lösung von $(\text{SiCl}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Benzol als Nebel in einen auf 350°C aufgeheizten Reaktionsraum eingebracht wird. Wahlweise enthält die Lösung zusätzlich Eisenpentacarbonyl. Es entstehen Pulver aus 50 Gew.-% Eisen und 50 Gew.-% Silizium, bei Mitverwendung von Eisenpentacarbonyl entstehen Pulver aus 94 Gew.-%
 55 Eisen und 6 Gew.-% Silizium. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung halogenhaltiger Einsatzstoffe wegen

der damit verbundenen Korrosions- und Entsorgungsprobleme. Insbesondere kann die Verwendung halogenhaltiger Einsatzstoffe zur Bildung von Salzen führen. Hinzu kommt, daß unter Verwendung großer Mengen an Lösungsmittel gearbeitet werden muß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung siliziumhaltiger Eisenpulver mit in weiten Grenzen variierbarem Siliziumgehalt und einem geringen Anteil an Nebenbestandteilen, die die vorteilhaften Eigenschaften der Carbonyleisenpulver insbesondere hinsichtlich ihrer Weiterverarbeitung aufweisen, für eine Vielzahl von Anwendungen bereitzustellen. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein unaufwendiges und kostengünstig durchführbares Verfahren zur Herstellung siliziumhaltiger Eisenpulver auf der Basis der Verfahren zur Herstellung von Carbonyleisenpulver bereitzustellen.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur Herstellung siliziumhaltiger Eisenpulver durch thermische Zersetzung einer Gasmischung, enthaltend Eisenpentacarbonyl und eine flüchtige Siliziumverbindung, bei dem die Gasmischung einen beheizten Reaktionsraum durchströmt und durch Wärmeleitung aufgeheizt wird. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als flüchtige Siliziumverbindung ein Silan oder ein halogenfreies Organosilan, ausgenommen Triethylsilan und Tetraethoxysilan, eingesetzt wird.

Geeignete Silane sind bei Raumtemperatur gasförmige oder flüchtige Silane wie Monosilan SiH_4 , Disilan Si_2H_6 , Trisilan Si_3H_8 sowie alle konstitutionsisomeren Tetrasilane Si_4H_{10} , Pentasilane Si_5H_{12} , und Hexasilane Si_6H_{14} . Geeignete Organosilane sind weiterhin bei Raumtemperatur gasförmige oder flüchtige, sich vom Monosilan ableitende ein- bis vierfach substituierte Organosilane, wobei die Substituenten, die gleich- oder verschieden sein können, Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppen oder mit Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppen substituierte Silylgruppen sein können. Beispiele sind: Methylsilan, Dimethylsilan, Trimethylsilan, Tetramethylsilan, Ethylsilan, Diethylsilan und Tetraethylsilan. Ferner können Aminosilane, z.B. $\text{H}_3\text{Si-NH}_2$, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Monosilan, SiH_4 , verwendet.

Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist der in weiten Grenzen variierbare Siliziumgehalt der erfindungsgemäßen siliziumhaltigen Eisenpulver, der sich durch Wahl der Zusammensetzung des Gasgemisches gezielt einstellen läßt. Grundsätzlich ist das Verhältnis von Eisenpentacarbonyl zu der flüchtigen Siliziumverbindung in der Gasmischung beliebig wählbar, wobei in der Regel - bezogen auf das Gewicht - Eisenpentacarbonyl im Überschuß verwendet wird. Vorzugsweise werden jedoch bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 25 Gew.-% der flüchtigen Siliziumverbindung, bezogen auf die Summe von Eisenpentacarbonyl und der flüchtigen Siliziumverbindung, eingesetzt.

Eisenpentacarbonyl und die flüchtige Siliziumverbindung können in der Gasmischung allein oder in Mischung mit weiteren Gasen eingesetzt werden.

So kann die Gasmischung als weitere Gase noch CO , H_2 und Ammoniak, die alleine oder nebeneinander vorliegen können, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Gasmischung noch Kohlenmonoxid. Vorzugsweise beträgt der Kohlenmonoxidanteil bis zu 99 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 60 und 98 Vol.-%. Bei Mitverwendung von Ammoniak kann man Produkte mit einem erhöhten Stickstoffanteil erhalten. Bevorzugt werden bis zu 10 Vol.-% Ammoniak verwendet, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 Vol.-%. Die Mitverwendung von Ammoniak ist auch insofern vorteilhaft, als Ammoniak vermutlich die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Eisen und Kohlenmonoxid beschleunigt. In einer weiteren Ausführungsform liegt darüberhinaus noch Wasserstoff in der Gasmischung vor. Vorzugsweise beträgt der Wasserstoffgehalt der Gasmischung bis zu 60 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 40 Vol.-%.

Die erfindungsgemäß hergestellten siliziumhaltigen Eisenpulver können einen Siliziumgehalt von bis zu 25 Gew.-% aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Siliziumgehalt 0,5 bis 25 %, besonders bevorzugt 0,5 bis 10%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%. Der Siliziumgehalt kann nach bekannten Methoden der Elementaranalyse, beispielsweise durch Röntgenmikrobereichsanalyse aus REM-Aufnahmen, bestimmt werden.

Das siliziumhaltige Eisenpulver kann Nebenbestandteile, insbesondere Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Der Sauerstoffgehalt kann bis zu 30 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er unterhalb 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%. Der Kohlenstoffgehalt kann bis zu 10 Gew.-% betragen, bevorzugt liegt er unterhalb 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 7 Gew.-%. Der Stickstoffgehalt kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Bei Mitverwendung von Ammoniak liegt er vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, ohne Verwendung von Ammoniak vorzugsweise unterhalb von 0,5 Gew.-%. Der Wasserstoffgehalt kann bis zu 1 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er unterhalb 0,5 Gew.-%.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der besonders geringe Gehalt der siliziumhaltigen Eisenpulver an Fremdmetallen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß erhaltenen siliziumhaltigen Eisenpulver folgenden Gehalt an Fremdelementen auf: Nickel < 100 ppm, Chrom < 150 ppm, Molybdän < 20 ppm, Arsen < 2 ppm, Blei < 10 ppm, Cadmium < 1 ppm, Kupfer < 5 ppm, Mangan < 10 ppm, Quecksilber < 1 ppm, Zink < 10 ppm, Schwefel < 10 ppm. Der Fremdelementgehalt kann mittels Atomabsorptions-Spektralanalyse bestimmt werden.

Weiterhin ist vorteilhaft, daß das siliziumhaltige Eisenpulver in dem erfindungsgemäßen Verfahren in feinteiliger Form anfällt und insoweit eine mechanische Nachbehandlung, beispielsweise durch Mahlen, entfallen kann. Das silizi-

umhaltige Eisenpulver fällt bei der Umsetzung in Form von im wesentlichen kugelförmigen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 0,005 und 10 μm , die zu Fäden oder knolligen Aggregaten agglomeriert sein können, an. Vorzugsweise beträgt der mittlere Durchmesser der im wesentlichen kugelförmigen Teilchen zwischen 0,01 μm und 5 μm . Die BET-Oberfläche der Teilchen beträgt vorzugsweise bis zu 30 m^2/g . Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Pulver, die sich mit steigendem Siliziumgehalt verringert, beträgt vorzugsweise zwischen 0,4 und 4 g/cm^3 .

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise kontinuierlich in einem beheizten Reaktionsraum, der von der Gasmischung durchströmt wird. Die Umsetzung kann beispielsweise in einem beheizbaren Zersetzer, wie er für die Herstellung von Carbonyleisenpulver durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl verwendet wird und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, volume A14, page 599, beschrieben ist, durchgeführt werden. Ein solcher Zersetzer umfaßt ein Rohr aus einem hitzebeständigen Material wie Quarzglas oder V2A-Stahl in vorzugsweise vertikaler Position, das von einer Heizeinrichtung, beispielsweise bestehend aus Heizbändern, Heizdrähten oder aus 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 Gasmischung die Zone niedriger Temperatur zuerst passiert. Vorzugsweise ist die Temperatur im unteren Teil des Rohres um mindestens 20°C höher als im oberen Teil des Rohres. Das gebildete siliziumhaltige Eisenpulver wird nach bekannten Methoden unter Ausnutzung der Schwerkraft, der Zentrifugalkraft oder mittels einer Filtereinrichtung aus dem Gasstrom abgeschieden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß der Gasstrom ein Abscheidegefäß passiert und dort umgelenkt wird. Bei größeren Teilchen kann die Abtrennung auch ohne weiteres dadurch erfolgen, daß man die Partikel aus dem Zersetzer herausrieseln läßt und in einem Vorlagegefäß auffängt. Für den Fall, daß Feststoffteilchen von der Gasströmung mitgerissen werden können, wird vorzugsweise zusätzlich eine Filtereinrichtung verwendet.

Die Umsetzung in dem Zersetzer erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C, besonders bevorzugt zwischen 250 und 350°C. Die Umsetzung kann bei Drücken von bis zu 40 bar durchgeführt werden. Bevorzugt liegt der Druck zwischen 1 und 2 bar absolut.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß durch Wahl der Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Durchströmgeschwindigkeit sowie der Gaszusammensetzung die mittlere Teilchengröße der Pulver variiert werden kann.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen siliziumhaltigen Eisenpulver können von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff weitgehend befreit werden, indem sie in der Hitze in einem Wasserstoffstrom reduziert werden. Vorzugsweise werden die Pulver bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C, besonders bevorzugt zwischen 400 und 500°C reduziert. Die reduzierten Pulver können einen Kohlenstoffgehalt von < 0,05 Gew.-%, einen Stickstoffgehalt von < 0,01 Gew.-% und einen Sauerstoffgehalt von < 0,2 Gew.-% aufweisen.

Die erfindungsgemäßen siliziumhaltigen Eisenpulver eignen sich besonders für Anwendungen in der Elektronik oder Elektrotechnik, wobei sowohl reduzierte als auch nichtreduzierte Pulver verwendet werden können. So kann das erfindungsgemäße siliziumhaltige Eisenpulver für die Herstellung von Spulenkernen oder Magneten verwendet werden. Vorteilhaft sind insbesondere die deutlich geringeren Hystereseverluste und Koerzitivkräfte der Eisen-Silizium-Legierung. Das siliziumhaltige Eisenpulver kann wie Carbonyleisenpulver verarbeitet werden, indem es beispielsweise mit einem aushärtenden Bindemittel, z.B. einem Phenolharz oder einem Epoxidharz, verknetet, granuliert und trocken zu den gewünschten Formkörpern, Ringen, Stäben und Schraubkernen verpreßt wird. Diese werden anschließend thermisch ausgehärtet. Solche plattgebundenen Magnetkerne können durch Formpressen, aber auch im Spritzgußverfahren hergestellt werden. Ein großer Vorteil der so hergestellten Pulverkerne liegt darin, daß das Pulver sehr fein ist. Durch eine geeignete Isolierung kann somit eine wesentliche Verringerung der Wirbelstromverluste gegenüber Pulverkernen erreicht werden, die aus gröberem Pulver hergestellt sind. Diese Verringerung der Wirbelstromverluste macht sich in einer Steigerung der Güte bemerkbar. Eine besonders hohe Güte erreicht man, wenn die Isolierung so stark ist, daß es zwischen den einzelnen, primären Pulverteilchen zu keinem Kontakt kommt. Die Isolierung der Pulverteilchen mit einer gleichbleibenden, isolierenden Schicht kann beispielsweise durch Behandeln des siliziumhaltigen Eisenpulvers mit einer verdünnten Lösung von Phosphorsäure in einem organischen Lösungsmittel erfolgen, wobei an der Oberfläche der Teilchen eine Eisenphosphatschicht gebildet wird.

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen siliziumhaltigen Eisenpulver zu mikrowellenabsorbierenden oder radarabsorbierenden Materialien verarbeiten. Dazu werden die Pulver in plastische oder gummiartige Werkstoffe wie auch in Lacksysteme eingebracht. Besonders eignet sich das erfindungsgemäße siliziumhaltige Eisenpulver als Absorber für elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von 1 bis 100 Gigahertz.

Ferner können die siliziumhaltigen Eisenpulver aufgrund ihres hohen Siliziumgehaltes und ihrer großen spezifischen Oberfläche als Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlenmonoxid im Fischer-Tropsch-Verfahren verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

BEISPIELE 1 BIS 13

Die Apparatur zur thermischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Silan (SiH_4) besteht aus einem Zersetzerrohr aus V2A-Stahl von 1 m Länge und einem Innendurchmesser von 20 cm. Das Zersetzerrohr wird so beheizt, daß die Temperatur im unteren Drittel um etwa 20°C höher ist 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 SiH_4 (0-60 l/h), H_2 (0-500 l/h), NH_3 (0-150 l/h) und ggf. CO (0-100 l/h) von oben in das Zersetzerrohr eingeleitet. Im Zersetzerrohr läuft die Bildung des siliziumhaltigen Eisenpulvers unter Freisetzung von CO und H_2 ab. Das gebildete siliziumhaltige Eisenpulver gelangt mit dem Gasstrom in ein Abscheidergefäß, in dem es durch Umlenken des Gasstromes aus diesem abgetrennt wird. Im Gasstrom verbleibende Feststoffteilchen werden von einer Filterkerze zurückgehalten. Der Siliziumgehalt der Eisenpulver wird durch Elementaranalyse bestimmt und entspricht im Rahmen der Analysegenauigkeit der eingesetzten Menge an Monosilan. Im Abgas werden IR-spektrometrisch noch ca. 2 ppm SiH_4 nachgewiesen, so daß auf eine praktisch vollständige Umsetzung des Silans geschlossen werden kann. Die Elementzusammensetzung der Teilchen wurde mittels AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmt, ihre spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) durch Stickstoffadsorption nach DIN 66 132 gemessen.

Vergleichsbeispiel V1:

Das Verfahren wurde wie oben beschrieben durchgeführt, doch wurde kein SiH_4 verwendet. Die Reaktionsbedingungen und die Charakterisierung der Verfahrensprodukte sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Beisp. Nr.	Fe(CO) ₅ [g]	SiH ₄ [g]	T ₁ [°C]	Fe-Gehalt [Gew.-%]	Si- Gehalt [Gew.-%]	C-Gehalt [Gew.-%]	H-Gehalt [Gew.-%]	N-Gehalt [Gew.-%]	BET- Oberfl. [m ² /g]	Verwendung von 5 Vol.-% NH ₃
1	920	4	270	95,6	0,7	1,4	<0,5	0,7	0,5	ja
2	900	4	270	93,4	1,0	1,6	0,3	1,0	2,2	ja
3	900	5	270	93,0	1,2	2,7	<0,5	0,5	3,8	ja
4	800	8,5	275	89,2	1,7	2,7	n.b.	<0,2	5,5	-
5	1000	10	270	90,0	1,8	2,2	n.b.	n.b.	4,3	-
6	900	7	270	89,0	2,0	2,3	<0,5	0,9	19,9	ja
7	900	9	260	89,1	2,4	2,7	<0,5	1,3	21,5	ja
8	900	9	260	87,6	2,5	3,0	<0,5	1,0	22,4	ja
9	900	8	280	86,7	2,8	3,2	<0,5	1,0	16,4	ja
10	900	9	265	85,5	3,1	3,4	<0,5	<0,5	25,3	-
11	630	11	335	80,5	4,8	6,6	<0,5	<0,2	28,0	-
12	520	13	335	77,5	5,0	6,3	<0,5	<0,2	33,1	-
13	920	17	260	76,1	7,6	5,6	<0,5	<0,5	20,5	-
V1	660	-	200	98,7	<0,05	0,7	<0,5	0,55	0,2	ja (+ 50 Vol.-%H ₂)

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung siliziumhaltiger Eisenpulver durch thermische Zersetzung einer Gasmischung, enthaltend Eisenpentacarbonyl und eine flüchtige Siliziumverbindung, bei dem die Gasmischung einen beheizten Reaktionsraum durchströmt und das Aufheizen der Gasmischung durch Wärmeleitung bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als flüchtige Siliziumverbindung ein Silan oder ein halogenfreies Organosilan, ausgenommen Triethylsilan und Tetraethoxysilan, eingesetzt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüchtige Siliziumverbindung SiH_4 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung in Gegenwart von Ammoniak und/oder Wasserstoff durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung zwischen 200 und 600°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung bei Drücken zwischen 1 und 2 bar absolut durchgeführt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene siliziumhaltige Eisenpulver nach der Zersetzung mit gasförmigem Wasserstoff reduziert wird.
- 25 7. Siliziumhaltiges Eisenpulver, im wesentlichen bestehend aus sphärischen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,005 bis 10 μm oder aus fadenförmigen Aggregaten dieser Teilchen mit einem Siliziumgehalt zwischen 0,5 und 25 Gew-%, herstellbar nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch
 - 30 a) ein beheizbares Zersetzerrohr,
 - b) eine Einrichtung zur Einstellung zweier verschiedener Temperaturzonen,
 - c) eine Einrichtung zum Verdampfen von flüssigem Eisenpentacarbonyl,
 - d) eine Einrichtung zum Zudosieren und Mischen von Gasen und
 - e) einen Abscheider für siliziumhaltiges Eisenpulver.
- 35 9. Verwendung von siliziumhaltigem Eisenpulver nach Anspruch 7 zur Herstellung von Spulenkernen, Magneten und radarabsorbierenden Materialien.
10. Verwendung von siliziumhaltigen Eisenpulver nach Anspruch 7 als Katalysator für die Hydrierung von CO.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 7122

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 4 558 017 A (GUPTA ARUNAVA ET AL) 10. Dezember 1985 * Abbildungen * * Spalte 4, Zeile 54 - Zeile 64 * * Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 12 * * Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 29 * * Ansprüche *	1-4,8,10	B22F9/30 C22B5/20
X,D	FRURIP D J ET AL : "Production of amorphous iron-silicon powders via laser pyrolysis of gaseous precursors" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, Bd. 68, 1984, Seiten 1-10, XP002075738 * Das ganze Dokument *	1,2	
X,D	GAO X ET AL : "Synthesis of iron-silicon (FexSiy) ultrafine powder by laser-induced chemical vapor pyrolysis" WUJI CAILIAO XUEBAO, Bd. 7, Nr. 4, 1992, Seiten 429-434, XP002075739 * Das ganze Dokument * -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 4, 24. Januar 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 35279, XP002075741 * Zusammenfassung *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B22F C22B C21B H01F B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. August 1998	Prüfer Riba Vilanova, M
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 Patendokument, 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)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 7122

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	<p>MING C ET AL : "Use of carbon dioxide laser to produce ultrafine powders as catalysts for C1 chemistry"</p> <p>SHIYOU HUAGONG, Bd. 16, Nr. 4, 1987, Seiten 288-292, XP002075740</p> <p>* Das ganze Dokument *</p> <p>-& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 10, 7. September 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 79913, XP002075742</p> <p>* Zusammenfassung *</p> <p>---</p>	1-10	
A	<p>DE 819 690 C (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 13. September 1951</p> <p>* Anspruch 1 *</p> <p>-----</p>	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. August 1998	Prüfer Riba Vilanova, M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>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 anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)