

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR G  
Internationales  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENT  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF I



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B01J 19/08</b>	<b>A1</b>	(11) I <b>WO 9607475A1</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)
--	-----------	---

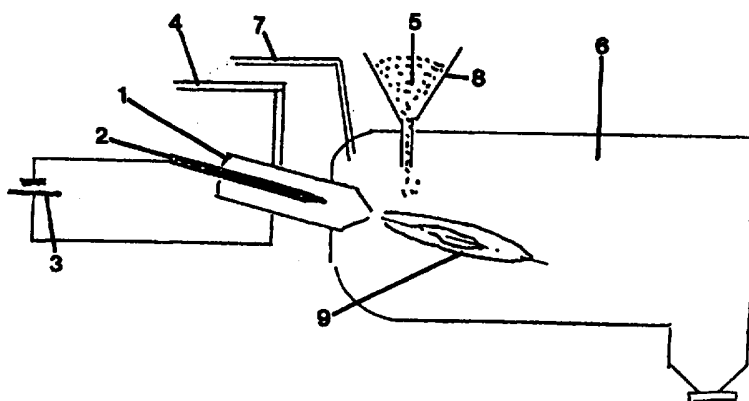
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03513</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1995 (07.09.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 94/10874 7. September 1994 (07.09.94) FR</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): W. C. HERAEUS GMBH [DE/DE]; Heraeusstrasse 12-14, D-63450 Hanau (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEROLE, Bernard [FR/FR]; L'Enfer, F-26380 Peyrins (FR).</p> <p>(74) Anwalt: KÜHN, Hans-Christian; Heraeus Holding GmbH, Schutzrechte, Heraeusstrasse 12-14, D-63450 Hanau (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
--	--

(54) Title: METHOD OF PREPARING A POWDER IN A PLASMA ARC AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG EINES PULVERS IN EINEM PLASMALICHTBOGEN UND VORRICHTUNG FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Abstract

Methods are known for continuously preparing a powder by reacting at least two reagents in a plasma arc, at least one first and one second reagent being fed to the plasma arc which is maintained by a voltage applied between a first and a second electrode. At least the first reagent is electrically conductive and is used as the first electrode. A device suitable for this purpose comprises a feed arrangement for feeding at least the first reagent to a plasma chamber having an interior which tapers in the direction of a passage lying opposite the feed opening. In order to provide on this basis a simple and economical method for the continuous and reproducible preparation of a powder by reacting at least two reagents in a plasma arc (9) and to propose a device for this purpose, the first reagent is fed in fluid form to the plasma arc (9) and the feed arrangement comprises a vessel which accommodates the first reagent and is provided with an outlet on its underside facing the feed opening in the plasma chamber (6).



#### (57) Zusammenfassung

Es sind Verfahren für die kontinuierliche Herstellung eines Pulvers durch die Reaktion mindestens zweier Reaktionspartner in einem Plasmalichtbogen bekannt, bei denen mindestens ein erster und ein zweiter Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen zugeführt werden, der mittels einer zwischen einer ersten und einer zweiten Elektrode angelegten Spannung aufrechterhalten wird, wobei mindestens der erste Reaktionspartner elektrisch leitend ist und als erste Elektrode verwendet wird. Bei einer hierfür geeigneten Vorrichtung ist eine Zuführeinrichtung für die Zufuhr mindestens des ersten Reaktionspartners zu einer Plasmakammer, die einen sich in Richtung auf einen der Einfüllöffnung gegenüberliegenden Durchlass verjüngenden Innenraum aufweist, vorgesehen. Um hiervon ausgehend ein einfaches und preisgünstiges Verfahren für die kontinuierliche und reproduzierbare Herstellung eines Pulvers durch die Reaktion mindestens zweier Reaktionspartner in einem Plasmalichtbogen (9) anzugeben und eine Vorrichtung hierfür bereitzustellen, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass der erste Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen (9) in einer fluiden Form zugeführt wird, und dass die Zuführeinrichtung ein Gefäss für die Aufnahme des ersten Reaktionspartners umfasst, das an seiner der Einfüllöffnung der Plasmakammer (6) zugewandten Unterseite mit einem Auslass versehen ist.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren für die Herstellung eines Pulvers in einem Plasmalichtbogen  
und Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die kontinuierliche Herstellung eines Pulvers durch die Reaktion mindestens zweier Reaktionspartner in einem Plasmalichtbogen, bei dem ein erster und ein zweiter Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen zugeführt werden, der mittels einer zwischen einer ersten und einer zweiten Elektrode angelegten Spannung aufrechterhalten wird, wobei mindestens der erste Reaktionspartner elektrisch leitend ist und als erste Elektrode verwendet wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung für die kontinuierliche Herstellung eines Pulvers durch Reaktion mindestens eines ersten und eines zweiten Reaktionspartners in einem Plasmalichtbogen, mit einer Zuführeinrichtung für die Zufuhr mindestens des ersten Reaktionspartners zu einer Einfüllöffnung einer Plasmakammer, die einen sich in Richtung auf einen der Einfüllöffnung gegenüberliegenden Durchlaß verjüngenden Innenraum aufweist, und mit mindestens zwei mit einem Generator verbundenen Elektroden zur Aufrechterhaltung eines Plasmalichtbogens in der Plasmakammer, wobei die erste Elektrode durch den ersten Reaktionspartner gebildet wird.

Das Plasma ist ein komplexes Medium, das man bei sehr hohen Temperaturen von beispielsweise 3000 °C erhält. Es ist sehr reaktiv, so daß die chemischen Reaktionen mit hoher Geschwindigkeit ablaufen. Plasma wird durch die Ionisation eines Gases durch elektrische Entladung von Gleichstrom, bei Hochfrequenzentladung und bei Mikrowellenentladung gebildet. Beispiele für die derzeitige Nutzung sind: Reduktion von Eisenerz durch Einspritzen von Eisenerz

(Oxid) und Kohle in einen Plasmabrenner; durch Einspritzen zahlreicher Metalloxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ...

Plasmalichtbogen werden vor allem in der Metallurgie bei hohen Temperaturen über  $1500^\circ\text{C}$  verwendet. Sie verbrauchen große Mengen an elektrischer Energie. Sie benötigen Elektroden, die nach Gebrauch als Abfall anfallen und sind insoweit umweltverschmutzend.

Zwar kann auch ein Induktionsplasma ohne Elektroden erzeugt werden, seine Leistung ist jedoch schwächer, wie dies in der Dokumentation "Les Plasmas Industriels" des französischen Ministeriums für Unterricht, Forschung und Hochschulwesen - La Documentation Française, Nr. 10, 1986 - ) beschrieben ist.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung gemäß der angegebenen Gattung sind aus der schweizerischen Patentschrift CH 281 749 bekannt. Darin wird ein Verfahren zur Herstellung von Metall-Halogeniden beschrieben, wobei eine aus einem Gemisch von Mineralien der entsprechenden Metalle und aus Kohlenstoff bestehende Anode hergestellt wird, zwischen dieser Anode und einer Kathode aus Kohlenstoff ein Lichtbogen in einer halogenhaltigen Atmosphäre erzeugt und so das Metall-Halogenid gebildet wird.

Dabei wird die Anode verbraucht. Wegen der Inhomogenität des Anodenmaterials brennt das Plasma ungleichmäßig. Zudem ist die Herstellung der Elektrode aufwendig und teuer.

Eine Vorrichtung gemäß der angegebenen Gattung ist aus der britischen Patentschrift GB 959,027 bekannt. Die dort beschriebene Plasmaspritz-Vorrichtung weist eine Plasmakammer und eine Zuführeinrichtung für die Zuführung eines metallischen als Elektrode geschalteten Drahtes in die Plasmakammer auf. Die Zuführeinrichtung ist an ihrer Unterseite mit einem Auslaß für den Draht versehen, der coaxial zu dem nach oben, in Richtung der Zuführeinrichtung, offenen Innenraum der Plasmakammer verläuft. Der Innenraum der Plasmakammer verengt sich nach unten konisch in Richtung einer Auslaßdüse.

Es hat sich gezeigt, daß bei der bekannten Vorrichtung das in der Plasmakammer erzeugte Plasma nicht ausreichend stabilisiert werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher einerseits die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und preisgünstiges Verfahren für die kontinuierliche und reproduzierbare Herstellung eines Pulvers durch die Reaktion mindestens zweier Reaktionspartner in einem Plasmalichtbogen anzugeben und

eine Vorrichtung hierfür bereitzustellen, die ein homogenes und gleichmäßiges Plasma und somit reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet.

Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der erste Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen in einer fluiden Form zugeführt wird.

Der erste Reaktionspartner kann beispielsweise in Form einer Schmelze, einer Flüssigkeit, einer Suspension, einer Dispersion, eines Gels oder eines schüttfähigen und rieselfähigen Pulvers vorliegen. Es ist nicht erforderlich, eine den ersten Reaktionspartner enthaltende, feste Elektrode herzustellen. Abnutzungserscheinungen oder Verschmutzungen durch Abrieb, wie sie beispielsweise bei einem Induktionsplasma zu beobachten sind, sind daher nicht zu befürchten. Die Zufuhr des ersten Reaktionspartners zu dem Plasmalichtbogen kann beispielsweise unter Ausnutzung der Schwerkraft aufgrund seines eigenen Gewichtes beruhen, indem ein Strom eines den ersten Reaktionspartner enthaltenden Materials dem Plasmalichtbogen von oben zugeführt wird. Dadurch, daß der erste Reaktionspartner in fluiden Form dem Plasmalichtbogen zugeführt wird, läßt sich auch eine homogene Verteilung des Reaktionspartners innerhalb eines derartigen Stromes leicht erreichen.

Der zweite Reaktionspartner kann ebenfalls in fluiden Form, beispielsweise als Gas, dem Plasmalichtbogen zugeführt werden. Dadurch wird ein besonders stabiles und homogenes Plasma erhalten.

Vorteilhafterweise wird der erste Reaktionspartner als Elektrode mit negativem Potential geschaltet.

Aus Gründen der Energieeinsparung und der Stabilisierung des Plasmalichtbogens wird dieser vorteilhafterweise mit einer Energie versehen, die der freien Bildungsenthalpie der aus den Reaktionspartnern herzustellenden chemischen Verbindung zuzüglich des Wärmeverlustes im Plasmalichtbogen entspricht.

Ein besonders stabiles Plasma wird erhalten, wenn der Plasmalichtbogen in einer Plasmakammer mit einem im Querschnitt gesehen im wesentlichen parabelförmigen Innenraum, der mit einer Einfüllöffnung für den ersten Reaktionspartner und mit einem der Einfüllöffnung gegenüberliegenden Durchlaß versehen ist, aufrechterhalten wird. Über den Durchlaß wird das im Plasmalichtbogen gebildete Reaktionsprodukt aus der Plasmakammer abgegeben. Der Innenraum hat im wesentlichen die Form eines Paraboloids.

Dabei hat es sich besonders bewährt, daß der Plasmakammer mindestens der erste Reaktionspartner in einem Strahl zugeführt wird, wobei die lange Achse des parabelförmigen Innenraums der Plasmakammer coaxial zum dem Strahl verläuft, und daß der Durchmesser des Plasmakammer-Innenraumes im Bereich der Einfüllöffnung größer ist als der mittlere Ionisationsabstand und daß der Durchlaß einen Durchmesser aufweist, der kleiner ist als der mittlere Ionisationsabstand.

Der Plasmalichtbogen wird vorteilhafterweise in einem der Zentren der Parabel gezündet. Das Zentrum der Parabel sollte dasjenige sein, das dem Durchlaß der Plasmakammer am nächsten liegt. Dadurch wird ein besonders stabiles Plasma erreicht.

Ein besonders stabiles Plasma wird dann erhalten, wenn der Durchlaß der Plasmakammer nach außen hin mit einem Mischrohr verlängert wird, an dessen Auslaßöffnung ein Unterdruck aufrechterhalten wird. Dabei kann das Mischrohr als sogenannte "Venturidüse" wirken.

Vorteilhafterweise wird der Unterdruck mittels einer sich an das Mischrohr anschließenden Überschalldüse aufrechterhalten.

Das Verfahren hat sich auch als vorteilhaft erwiesen für Reaktionen, bei dem der erste Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen in Form eines Pulvers zugeführt wird, wobei die elektrische Verbindung zu einem die Spannung aufrechterhaltenden Generator mittels Ionisation eines Trägergases erzeugt wird.

Als erste Reaktionspartner kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise folgende Metalle in Frage:

Pb, Sn, Bi, Ga, Cu, In, Ag, Zn.

Als zweite Reaktionspartner kommen beispielsweise folgende Gase in Frage:

O<sub>2</sub>, Luft, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder kohlenstoffhaltige Gase, wie beispielsweise Methan.

Besonders bewährt hat sich ein Verfahren, bei dem als erster Reaktionspartner eine Schmelze von Indium und Zinn, und als zweiter Reaktionspartner ein oxidierendes Gas eingesetzt wird.

Hinsichtlich der Vorrichtung wird die oben genannte Aufgabe ausgehend von der eingangs genannten Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Zuführeinrichtung ein Gefäß

für die Aufnahme des ersten Reaktionspartners umfaßt, das an seiner der Einfüllöffnung der Plasmakammer zugewandten Unterseite mit einem Auslaß versehen ist.

Das Gefäß für die Aufnahme des ersten Reaktionspartners ist mit einem Auslaß versehen, über den der Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen in fluiden Form zugeführt werden kann. Dies ermöglicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, dessen Vorteile oben erläutert sind.

Durch die bevorzugte Ausführungsform mit einem im Querschnitt im wesentlichen parabelförmigen Innenraum der Plasmakammer wird ein sowohl hinsichtlich der örtlichen Fixierung, seiner geometrischen Ausbildung als auch ein hinsichtlich seiner Energie besonders stabiler Plasmalichtbogen ermöglicht. Abgesehen von Unstetigkeiten beispielsweise im oberen oder unteren Bereich bildet der Innenraum ein Paraboloid.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Vorrichtung ergeben sich aus den übrigen Unteransprüchen. Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Patentzeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen im einzelnen in schematischer Darstellung

- Fig. 1** das Prinzip der Reduktion eines Erzes durch einen Plasmalichtbogen,
- Fig. 2** das Prinzip des Einspritzens von Pulver in eine Plasmaflamme,
- Fig. 3** das Prinzip des Induktionsplasmas,
- Fig. 4** ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung in einem Gesamtüberblick,
- Fig. 5** eine vergrößerte Darstellung der in Fig. 4 dargestellten Plasmakammer,
- Fig. 6** einen Ausschnitt der in Figur 5 gezeigten Plasmakammer zum Zwecke der Erläuterung des Ionisationsabstandes und
- Fig. 7** ein weiteres Beispiel einer Plasmakammer bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

**Figur 1** veranschaulicht das Prinzip der Reduktion eines Erzes durch einen Plasmalichtbogen. Der Brenner 1 und die Elektrode 2 werden durch den von einem Generator 3 erzeugten

Gleichstrom gespeist. Das Plasmagas 4 wird dem Brenner zugeführt, während ein externes Gas 7 eingeführt oder abgesaugt wird.

Das Oxid 5 oder die Bestandteile werden dem Plasmalichtbogen 9 durch einen Trichter 8 zugeführt. Die im Plasmalichtbogen 9 entstehende pulverförmige Verbindung wird in einem Behälter 6 aufgefangen.

**Figur 2** veranschaulicht ein weiteres gebräuchliches Verfahren zur Herstellung eines Pulvers in einem Plasmalichtbogen, wobei ein Ausgangspulver 10 mittels eines Zerstäubers 11 in die Flamme 11 eines Brenners 13 eingespritzt wird. Anhand der Darstellung ist ersichtlich, daß das so hergestellte Pulver nicht sehr homogen sein kann.

**Figur 3** veranschaulicht das Prinzip des Induktionsplasmas. In ein Quarzrohr 14 wird ein Gas 15 eingeleitet, das innerhalb einer Hochfrequenzspule 19 durch einen energiereichen Strahl 16 mit hoher Geschwindigkeit ionisiert wird und erzeugt auf diese Weise das Plasma 17, in dem das gewünschte Reaktionsprodukt 18 erzeugt wird.

**Figur 4** veranschaulicht das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Beispiels. Flüssiges Metall 20 befindet sich in einem Tiegel 21. Innerhalb der Metallschmelze 20 ist ein Stab 24 aus einem hochtemperaturstabilen, elektrisch leitenden Cermet angeordnet, der mit einer Spannungsquelle 26 verbunden ist. Die Metallschmelze 20 bildet so die negativ geladene Elektrode der Vorrichtung.

Der Tiegel 21 ist an seiner Unterseite mit einer kalibrierten Keramikdüse 22 versehen, aus der die Metallschmelze 20 in einem Strahl 23 austritt. Der elektrisch negativ geladene Strahl 23 fließt über die Einfüllöffnung 37 der Plasmakammer 28 an der entgegengesetzt geladenen Elektrode 25 vorbei, die mit dem Gegenpol der Spannungsquelle 26 verbunden ist. Die Plasmakammer 28 ist innerhalb der Elektrode 25 ausgebildet. In die Plasmakammer 28 wird auch der weitere oder werden auch noch weitere Reaktionspartner eingeleitet, die mit der Metallschmelze 20 innerhalb des Plasmalichtbogens zu dem gewünschten Pulver reagieren. Selbstverständlich ist das Verfahren auch für die Verwendung anderer bekannter Vorrichtungen und Verfahren zur Plasmagenerierung, wie zum Beispiel die Verwendung von Hochfrequenzstrom, geeignet.

Eine Besonderheit der Erfindung besteht darin, daß das Plasma an einem Ort verschlossen wird, der von seinem Aufbau her fest und stabil ist. Bei den bekannten Verfahren, wie beispielsweise in Figur 2 dargestellt, wird das Ausgangsmaterial, ob es nun aus einem festen Körper, aus



Granulaten oder aus Pulver besteht, innerhalb des Strahles aus ionisiertem Gas oder Plasma verteilt, der mit hoher Geschwindigkeit aus dem Brenner austritt. Die Einleitung und Verweilzeit des Ausgangsmaterial in das Plasma sind kurz und zufallsbedingt.

Demgegenüber wird beidem erfindungsgemäßen Verfahren der Strahl 23 aus Ausgangsmaterial, wie beispielsweise in der Vorrichtung gemäß Figur 4 dargestellt, in eine nach Art eines Paraboloids ausgebildete Plasmasammer 28 geleitet. Diese Kammer 28 besitzt eine für einen gegebenen Druck oder ein gegebenes Plasmagas optimierte Form. Sie geht nach unten in eine Mischdüse 27 über, die einen nach außen sich konisch erweiternden Innenraum umfaßt. Der Abstand zwischen dem Strahl 23 und der Innenwandung der Kammer 28 variiert zunächst langsam und nimmt auf dem Weg des Strahles 23 nach unten immer schneller ab. Die günstigste Form des Innenraumes der Kammer 28, die in **Figur 5** dargestellt wird, wurde durch Berechnungen herausgefunden und durch Experimente bestätigt. Es handelt sich um eine Parabel, die koaxial zum Strahl 23 des Ausgangsmaterials angeordnet ist.

In **Figur 5** ist der Strahl 23 zu erkennen, der zum Beispiel mit dem Minuspol des Generators 26 verbunden ist und der aus einer nichtleitenden Keramikdüse 29 herausfließt. Die Plasmakammer 30 weist eine Einfüllöffnung 37 auf, durch die der Strahl 23 in die Plasmakammer 30 einfließt. Außerdem wird der Plasmakammer 30 der zweite Reaktionspartner, beispielsweise über eine weitere (in der Figur nicht dargestellte) Öffnung in der Seitenwand der Kammer 30 oder über eine in die Einfüllöffnung hineinragende Düse, zugeführt. In der Figur 5 ist über die parabelförmige Plasmakammer 30 ein xy-Koordinatensystem gelegt, wobei der Strahlverlauf innerhalb der Plasmakammer der y-Achse entspricht. Die Parabel, die durch ihr Zentrum F und ihre Leitgerade D gekennzeichnet ist, hat auf die x- und y- Achse bezogen, folgende Gleichung:

$$(P) \quad y = a x^2 \quad \text{wobei } a \text{ eine Konstante ist.}$$

Die parabelförmige Innenwandung der Plasmakammer 30 gemäß der Erfindung ist durch numerische Steuerung (CN) oder mit einem Formwerkzeug herstellbar.

Für den Fall eines kontinuierlichen Strahles, der nach dem Newtonschen Gesetz aufgrund seiner Geschwindigkeit und Viskosität auf einer Länge Y1 erhalten bleibt, und unter der Annahme der Ionisationsabstand in Abhängigkeit vom Gas und vom Druck innerhalb der Plasmakammer 30 betrage  $L_1$ , hat sich ein Abstand L von mindestens  $2 L_1$  zwischen dem Strahl 23 im Bereich der

Keramikdüse 29 und der Innenwandung des Plasmakammer 30 in diesem Bereich als ausreichend erwiesen.

$$L \geq 2 L_i.$$

Dies genügt, um die Parabel zu kennzeichnen, die eine Kurve 2. Grades ist und durch den Punkt "A" und den Eigenschnittpunkt "B" in der folgenden Formel definiert wird:

$$(P) \quad y = a x^2.$$

Es wird also davon ausgegangen, daß "a" eine bekannte Konstante ist, deren Ermittlung für den Fachmann auf diesem Gebiet aus den oben gemachten Angaben selbstverständlich ist.

**Figur 6** veranschaulicht, daß dieser parabelförmige Innenraum der Plasmakammer 30 einen möglichst stabilen Plasmalichtbogen ergibt. In der Tat ergibt ein Punkt M (x,y) von P und seiner Tangente die Gleichung der Ableitung von P.

$$P : y = ax^2$$

$$T : y' = 2ax + b.$$

$$\text{wobei} \quad y = ax_m^2.$$

Der Ionisationsabstand  $L_i$  entspricht der Länge HM der Normalen N zur Parabel in M minus dem Radius des Strahls, das bedeutet zum Beispiel einen konstanten Wert 1,2,3,4 mm. Die Gleichung der Normalen N wird von der Gleichung von T abgeleitet.

$$N : y = -(1/2a) x + c$$

$$\text{wobei} \quad y = ax_m^2$$

$$y = ax_m^2 = -(1/2a) x_m + c.$$

$$c = ax_m^2 + (1/2a) x_m.$$

$$\text{aber} \quad x_m = (y_m/a)^{1/2}.$$

$$c = a(y_m/a) - 1/2a (y_m/a)^{1/2}$$

$$c = y_m - (1/2a^{3/2}) y_m^{1/2}.$$

- 9 -

$$N : y = - (1/2a)x + y_m - ky_m.$$

Berechnet werden soll der Ionisationsabstand in der Plasmakammer in bezug auf den der Plasmakammer zugeführten Strahl nach HM.

$$\begin{aligned} HM^2 &= (y - y_m)^2 + (x - x_m)^2 \\ &= [(y_m/a)^{1/2} - 0]^2 + [y_m^2 - (-2a^{3/2}b^{1/2})]^2 \\ &= y_m^4/a + y_m^4 + (2a^{3/2})^2 y_m + 2y_m^2 2a^{3/2} y_m^{1/2} \\ &= y_m^4 + 4a^{3/2} + y^{3/2} + (2a^3 + 1/a) y_m \end{aligned}$$

$$\text{der Formel } L^2 = y_m^4 + ay_m^{3/2} + by_m$$

Diese Berechnung ist eine Bestätigung dessen, was Figur 5 und Figur 6 veranschaulichen. Dies bedeutet, daß die Innenwandung der Plasmakammer 30 nahe dem Austritt des Strahles 23 aus der Keramikdüse 29 (benachbart zum Punkt A) praktisch parallel zum Strahl 23 verläuft, sich danach sehr schnell an den Strahl 23 annähert und schließlich, wie in Punkt B dargestellt, in Kontakt mit dem Strahl 23 tritt.

Figur 7 zeigt, daß sich das Plasma an einem Punkt C niederläßt, den man günstigerweise mit dem Zentrum F der Parabel zusammentreffen läßt. Das Plasma verhält sich dort stabil und befindet sich im Ionisationsabstand  $L_1$  von der Innenwandung der Plasmakammer 30. Dieser Betriebspunkt ist besonders stabil, da sich der Elektrodenabstand oben langsam und unten schnell verkleinert.

Die Plasmakammer 30 gemäß Figur 7 hat einen oberen Durchmesser, der  $2 L_1$  entspricht. Das Plasma läßt sich mit einem Abstand zur Innenwandung der Plasmakammer 30, der gleich  $L_1$  ist, in C nieder. Die Plasmakammer 30 weist in ihrem unteren Teil einen Durchlaß 31 auf, der einen Durchmesser besitzt, der kleiner ist als die Länge  $L_1$ . Das Einspritzen des Plasmagases, im Ausführungsbeispiel wird hierfür Luft verwendet, wird durch die Richtungspfeile 32 charakterisiert. Der Durchlaß 31 weist einen sich nach außen konisch erweiternden Verlauf auf. Im Bereich seiner Auslaßöffnung 33 wird mittels einer Ringdüse 34 ein zusätzliches Gas eingespeist, derart, daß im Bereich der Auslaßöffnung 33 ein Unterdruck erzeugt wird. Die Ringdüse 34 ist dabei als Überschalldüse gemäß einer Venturidüse ausgebildet. Der Plasmalichtbogen ist in der Figur 7 mit der Bezugsziffer 36 gekennzeichnet.

Durch diese Ausführung des Durchlasses 31 wird dieser durch eine Art konisches Mischrohr, dessen Innenbohrung in Figur 7 mit der Bezugsziffer 35 gekennzeichnet ist, verlängert. Somit steht der Durchlaß 31 mit einer Venturi-Düse und damit mit einem Bereich mit hoher Strömungsgeschwindigkeit und niedrigem Druck in Verbindung. Das Mischrohr 35 besitzt im allgemeinen einen kleinen Konizitäts-Winkel, der 7 bis 14° betragen kann.

Die Stöchiometrie des herzustellenden Pulvers kann durch eine Veränderung der Gasmenge beliebig bestimmt werden. In einer bevorzugten Verfahrensweise wird ein Mischkristallpulver aus Indium-/Zinnoxid hergestellt, bei dem der Indiumoxidanteil 90 Gew.-% und der Zinnoxidanteil 10 Gew.-% beträgt. Um ein Mischkristallpulver mit unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt herzustellen, wird dem Plasma ein entsprechend niedrig gehaltener Luftstrom zugeführt, der mit der Metallschmelze im Plasmalichtbogen zu dem gewünschten unterstöchiometrischen Oxid reagiert.

Die Vorrichtung gemäß der Erfindung kann auch durch Pulver oder durch Granulate gespeist werden.

Ein Beispiel für die industrielle Anwendung der Erfindung ist die ununterbrochene Herstellung von Bleioxid  $PbO$ . Zur Herstellung von 1000 kg Oxid müssen 928 kg Blei und 72 kg Sauerstoff, d.h. 101 m<sup>3</sup>, verwendet werden. Des weiteren müssen 96 kcal/mol (Molgewicht von  $PbO$  = 224 g), d.h. ca. 430 000 kcal, zugeführt werden. Das flüssige Pb fließt aus einem Tiegel, dessen Boden mit einer Keramikdüse versehen ist. Es fließt mit einem Ausstoß von 1000 kg/h durch das Loch der Düse, die einen Durchmesser von 4 mm hat. Der für die Oxidation notwendige  $O_2$ -Strom wird in die parabelförmige Plasmakammer aus Graphit eingeleitet. Der obere Teil der Plasmakammer kann zum Beispiel einen Durchmesser von 60 mm, der untere Teil einen Durchmesser von 12 mm haben.

Die Spannung zwischen dem Metallstrom und der Plasmakammer hat zur Folge, daß sich das Plasma in einem stabilen Achsenpunkt niederläßt. Die Plasmablase wird durch die Venturidüse angesaugt und dadurch das Oxidpulver nach unten geschleudert. Das so hergestellte Pulver fällt feinteilig und mit enger Korngrößenverteilung an.

**Verfahren für die Herstellung eines Pulvers in einem Plasmalichtbogen  
und Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens**

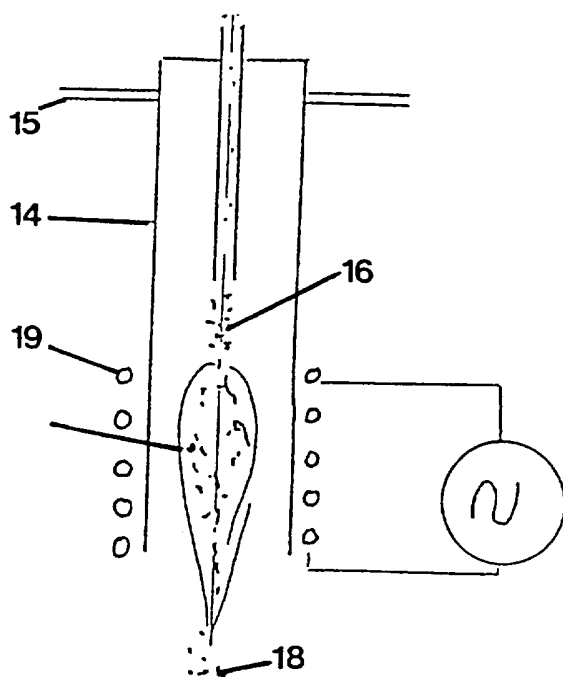
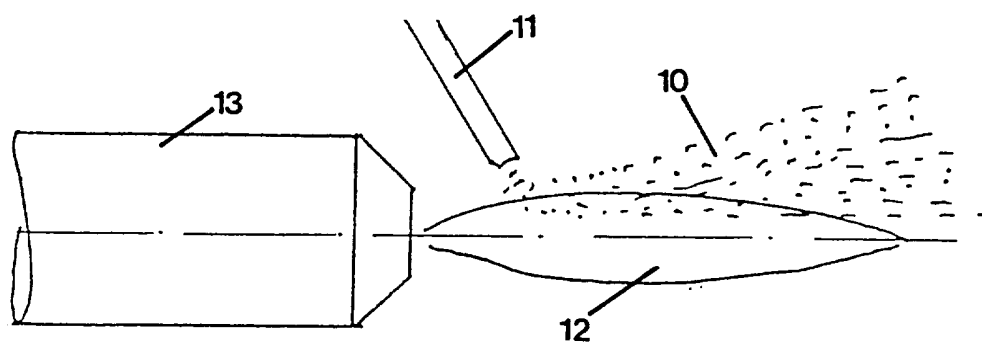
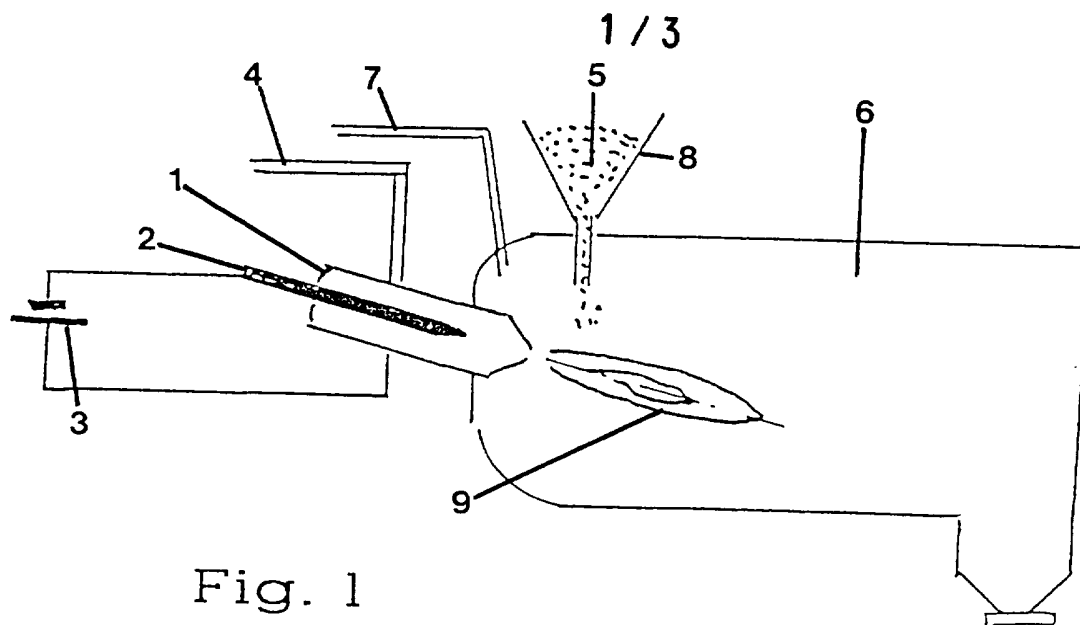
**Patentansprüche**

1. Verfahren für die kontinuierliche Herstellung eines Pulvers durch die Reaktion mindestens zweier Reaktionspartner in einem Plasmalichtbogen, bei dem ein erster und ein zweiter Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen zugeführt werden, der mittels einer zwischen einer ersten und einer zweiten Elektrode angelegten Spannung aufrechterhalten wird, wobei mindestens der erste Reaktionspartner elektrisch leitend ist und als erste Elektrode verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionspartner (20) dem Plasmalichtbogen (36) in einer fluiden Form zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionspartner (20) als Elektrode mit negativem Potential geschaltet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmalichtbogen (36) mit einer Energie versehen wird, die der freien Bildungsenthalpie des herzustellenden Pulvers zuzüglich des Wärmeverlustes im Plasmalichtbogen (36) entspricht.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmalichtbogen (36) in einer Plasmakammer (28; 30) mit einem im wesentlichen parabelförmigen Innenraum (30), der mit einer Einfüllöffnung (37) für den ersten Reaktionspartner (20) und mit einer der Einfüllöffnung (37) gegenüberliegenden Durchlaß (31) versehen ist, aufrechterhalten wird.

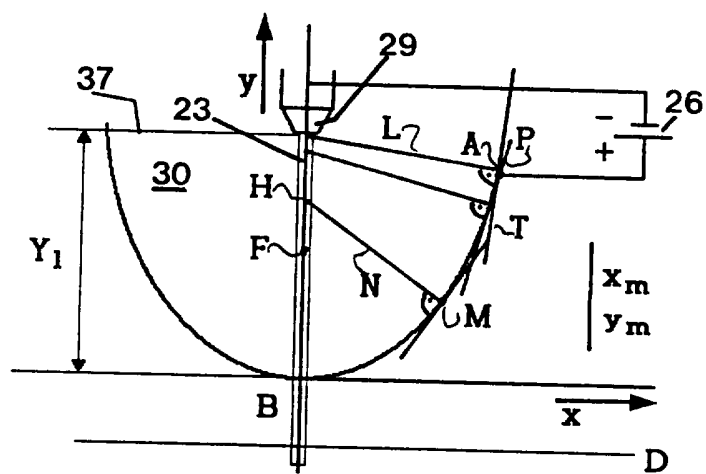
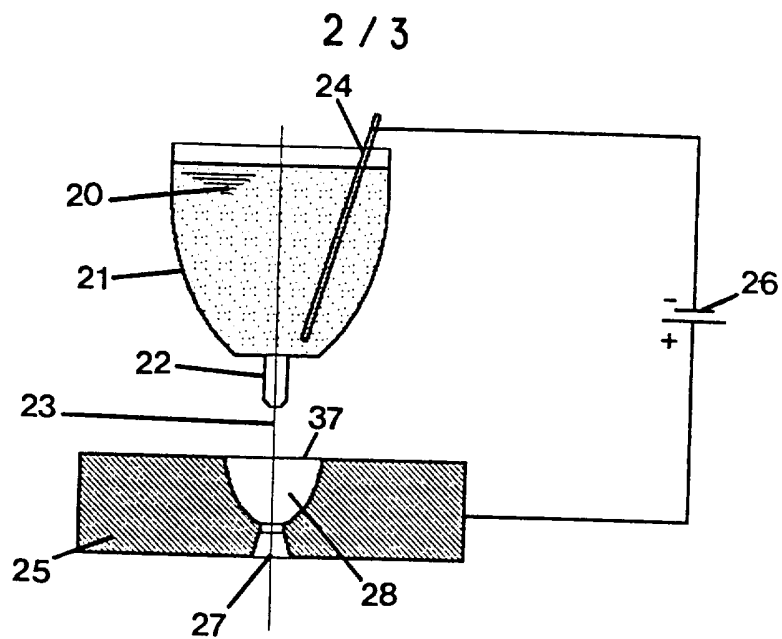
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmakammer (28; 30) mindestens der erste Reaktionspartner (20) in einem Strahl (23) zugeführt wird, wobei die lange Achse des parabelförmigen Innenraums (30) der Plasmakammer (28; 30) coaxial zum dem Strahl (23) verläuft, und daß der Durchmesser des Plasmakammer-Innenraumes (30) im Bereich der Einfüllöffnung (37) größer ist als der mittlere Ionisationsabstand im Plasmalichtbogen (36) und daß der Durchlaß (31) einen Durchmesser aufweist, der kleiner ist als der mittlere Ionisationsabstand im Plasmalichtbogen (36).
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmalichtbogen (36) in einem der Zentren (F) der Parabel gezündet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchlaß (27; 31) der Plasmakammer (28; 30) nach außen hin mit einem Mischrohr (27; 35) verlängert wird, an dessen Auslaßöffnung (33) ein Unterdruck aufrechterhalten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterdruck mittels einer sich an das Mischrohr (27; 35) anschließenden Überschalldüse (34) aufrechterhalten wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionspartner dem Plasmalichtbogen in Form eines Pulvers zugeführt wird, wobei die elektrische Verbindung zu einem die Spannung aufrechterhaltenden Generator mittels Ionisation eines Trägergases erzeugt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als erster Reaktionspartner eine Schmelze (20) von Zinn und Indium, und als zweiter Reaktionspartner ein sauerstoffhaltiges Gas eingesetzt wird.
11. Vorrichtung für die kontinuierliche Herstellung eines Pulvers durch Reaktion mindestens eines ersten und eines zweiten Reaktionspartners in einem Plasmalichtbogen, mit einer Zuführeinrichtung für die Zufuhr mindestens des ersten Reaktionspartners zu einer Einfüllöffnung einer Plasmakammer, die einen sich in Richtung auf einen der Einfüllöffnung gegenüberliegenden Durchlaß verjüngenden Innenraum aufweist, und mit mindestens zwei mit einem Generator verbundenen Elektroden zur Aufrechterhaltung eines Plasmalichtbogens in der Plasmakammer, wobei die erste Elektrode durch den ersten Reaktionspartner gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführeinrichtung ein Gefäß (21) für die

Aufnahme des ersten Reaktionspartners (20) umfaßt, das an seiner der Einfüllöffnung (37) der Plasmakammer (28; 30) zugewandten Unterseite mit einem Auslaß (22) versehen ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmakammer (28) mit einem im Querschnitt wesentlichen parabelförmigen Innenraum (30) ausgebildet ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die gedachte Verbindungslinie zwischen Einfüllöffnung (37) und Durchlaß (31) der Plasmakammer (28; 30) etwa koaxial zur langen Achse der Parabel verläuft, und daß der obere Durchmesser der Plasmakammer (28; 30) im Bereich der Einfüllöffnung (37) größer ist als der mittlere Ionisationsabstand  $L_i$ , und daß der Durchlaß (31) einen Durchmesser aufweist, der kleiner ist als der mittlere Ionisationsabstand  $L_i$ .
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchlaß (31) der Plasmakammer (28; 30) nach außen hin mit einem Mischrohr (27; 35) verlängert wird, dessen Innenquerschnitt sich von der Plasmakammer (28; 30) in Richtung auf seine Auslaßöffnung (33) gesehen gesehen konisch erweitert.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sich an das Mischrohr (27; 35) eine Überschalldüse (34) anschließt.







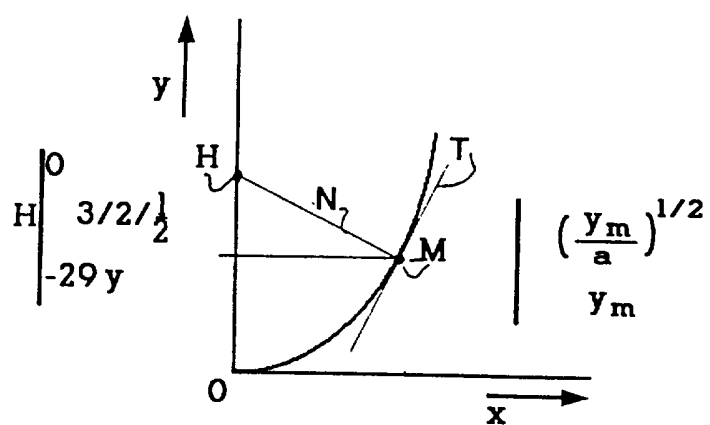


Fig. 6

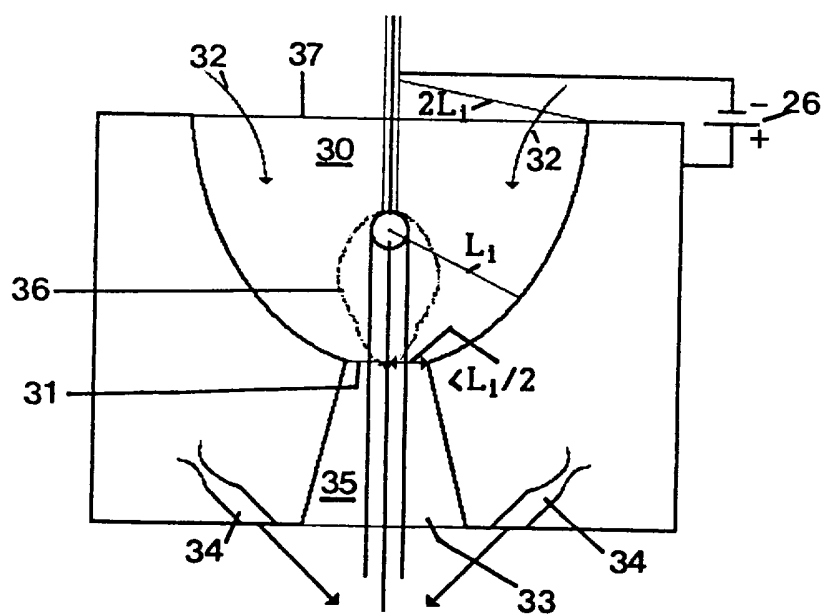


Fig. 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B01J19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01J C23C B22F C01B C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH,A,281 749 (ELECTRONIC REDUCTION CORPORATION) 16 July 1952 cited in the application see the whole document ---	1,9
A	US,A,2 157 498 (B. BERGHAUS) 9 May 1939 see the whole document ---	1,7,9,11
A	GB,A,959 027 (THE BRITISH OXYGEN COMPANY LIMITED) 27 May 1964 cited in the application see the whole document ---	1,2,5,6, 9,11
A	FR,A,378 483 (S.Z. DE FERRANTI) 5 October 1907 see the whole document ---	4,5,7, 12-14
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1995

Date of mailing of the international search report

22.12.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stevnsborg, N

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03513

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 560 417 (F. CRUSCO) 21 March 1969 see the whole document ---	5,7,14
A	DE,C,916 288 (J. WOTSCHKE) 1 December 1955 see the whole document ---	1,2,9,11
A	FR,A,2 603 209 (B.P. SEROLE) 4 March 1988 see the whole document ---	1-9, 11-15
A	US,A,5 196 102 (MICROELECTRONICS AND COMPUTER TECHNOLOGY CORPORATION) 23 March 1993 see abstract see column 1, line 63 - column 2, line 23 see column 3, line 25 - line 38 see column 5, line 23 - line 47 see figures 3,4 ---	1,9-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 328 (P-629) 27 October 1987 & JP,A,62 111 373 (RICOH CO. LTD.) 22 May 1987 see abstract; figure -----	10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03513

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH-A-281749		NONE	
US-A-2157498	09-05-39	BE-A- 419531 DE-C- 661185 FR-A- 816637 GB-A- 473940	12-08-37
GB-A-959027		US-A- 3064114	13-11-62
FR-A-378483		NONE	
FR-A-1560417	21-03-69	DE-A- 1900644 US-A- 3622493	28-08-69 23-11-71
DE-C-916288		NONE	
FR-A-2603209	04-03-88	NONE	
US-A-5196102	23-03-93	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03513

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J19/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C23C B22F C01B C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH,A,281 749 (ELECTRONIC REDUCTION CORPORATION) 16. Juli 1952 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,9
A	US,A,2 157 498 (B. BERGHAUS) 9. Mai 1939 siehe das ganze Dokument ---	1,7,9,11
A	GB,A,959 027 (THE BRITISH OXYGEN COMPANY LIMITED) 27. Mai 1964 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2,5,6, 9,11
A	FR,A,378 483 (S.Z. DE FERRANTI) 5. Oktober 1907 siehe das ganze Dokument ---	4,5,7, 12-14
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22-12-1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stevnsborg, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 95/03513

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,1 560 417 (F. CRUSCO) 21. März 1969 siehe das ganze Dokument ---	5,7,14
A	DE,C,916 288 (J. WOTSCHKE) 1. Dezember 1955 siehe das ganze Dokument ---	1,2,9,11
A	FR,A,2 603 209 (B.P. SEROLE) 4. März 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-9, 11-15
A	US,A,5 196 102 (MICROELECTRONICS AND COMPUTER TECHNOLOGY CORPORATION) 23. März 1993 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 23 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 38 siehe Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 47 siehe Abbildungen 3,4 ---	1,9-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 328 (P-629) 27. Oktober 1987 & JP,A,62 111 373 (RICOH CO. LTD.) 22. Mai 1987 siehe Zusammenfassung; Abbildung -----	10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03513

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH-A-281749		KEINE	
US-A-2157498	09-05-39	BE-A- 419531 DE-C- 661185 FR-A- 816637 GB-A- 473940	12-08-37
GB-A-959027		US-A- 3064114	13-11-62
FR-A-378483		KEINE	
FR-A-1560417	21-03-69	DE-A- 1900644 US-A- 3622493	28-08-69 23-11-71
DE-C-916288		KEINE	
FR-A-2603209	04-03-88	KEINE	
US-A-5196102	23-03-93	KEINE	