

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 568 863 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.02.1997 Patentblatt 1997/09**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B22F 1/00**, B22F 9/30,  
B22F 9/28

(21) Anmeldenummer: **93106466.1**

(22) Anmeldetag: **21.04.1993**

**(54) Feinteiliges Metallpulver**

Fine metal particles

Poudre métallique finement divisée

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR GB SE**

(30) Priorität: **04.05.1992 DE 4214722**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.11.1993 Patentblatt 1993/45**

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**  
**D-38642 Goslar (DE)**

(72) Erfinder:  
• **König, Theo, Dr.**  
**W-7887 Laufenburg-Rotzel (DE)**  
• **Fister, Dietmar, Dr.**  
**W-7886 Murg-Niederhof (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**GB-A- 919 954**                      **GB-A- 950 148**  
**US-A- 4 383 852**

- **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'**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 12, no. 219 (C-506)22. Juni 1988 & **JP-A-63 016 041 (KAWASAKI STEEL CORP.)**

**EP 0 568 863 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige Pulver der Elemente 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 Schrittschritte wesentlich eingengt 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 Edalgaskondensationsverfahren 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, 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 Reaktionswand 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 zwischen 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 Zwangsanzfallsprodukte 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 Luftaustausch aus der Anlage ausgetragen werden.

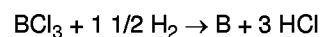
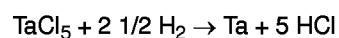
Bevorzugte Metallverbindungen im Sinne dieser Erfindung sind eine oder mehrere aus der Gruppe Metallhalogenide, teilweise hydrierte Metallhalogenide, Metallhydride, Metallalkoholate, Metallalkyle, Metallamide, Metallazide und Metallcarbonyle.

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 defenierter 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 inertem Trägergas (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 rotationssymmetrischen 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) ( $N_2$ , 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  $300^\circ C$  und  $1\ 000^\circ C$  betrieben, wodurch die Adsorption der Gase, insbesondere der nichtinerten 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  $300^\circ C$  bis  $1\ 000^\circ C$  weiter reduziert. Gute Wirkungen werden erzielt, wenn Gase wie  $N_2$ , Ar oder Kr eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird  $SF_6$  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  $2000^\circ C$  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,  $H_2$  und  $N_2$ , 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 her-

abgesetzt werden kann.

Als Schichten können z.B. SiC,  $B_4C$ , TiN, TiC und Ni (nur bis  $1200^\circ C$ ) 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 "gröberer" 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

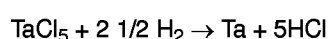
höhere Alkohole, Amine oder gleich Sinterhilfsmitteln wie Paraffine in einem inerten Trägergasstrom belegt werden. Die Beschichtung kann auch im Hinblick auf die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der Pulver durchgeführt werden.

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 Gasvorwärmer (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 Reaktoraußenwand, 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-Flutzyklen 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 Elemente B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und/oder Cr mit einer definierten Partikelgröße zwischen 1,0 nm und  $3 \mu\text{m}$ , dadurch gekenn-

zeichnet, 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.

2. Pulver 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.
3. Pulver 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.
4. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße von 1 bis kleiner 500 nm beträgt.
5. Pulver 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.
6. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 5.000 ppm aufweisen.
7. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Sauerstoffgehalt von weniger als 1.000 ppm aufweisen.
8. Pulver 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.
9. Pulver 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.
10. Pulver 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.
11. Pulver 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.

12. Pulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Mengen von größer 1 kg vorliegen.

#### 5 Claims

1. Finely divided powders of the elements B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta and/or Cr with a defined particle size between 1.0 nm and 3  $\mu$ m, characterized in that less than 1% of the individual particles deviate by more than 40% and no individual particles deviate by more than 60% from the average particle size.
2. Powders according to Claim 1, characterized in that less than 1% of the individual particles deviate by more than 20% and no individual particles deviate by more than 50% from the average particle size.
3. Powders according to one of Claims 1 or 2, characterized in that less than 1% of the individual particles deviate by more than 10% and no individual particles deviate by more than 40% from the average particle size.
4. Powders according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the particle size is from 1 to less than 500 nm.
5. Powders according to one or more of Claims 1 to 4, characterized in that the particle size is from 1 to less than 100 nm, preferably from 1 to less than 50 nm.
6. Powders according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that they have an oxygen content of less than 5,000 ppm.
7. Powders according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that they have an oxygen content of less than 1,000 ppm.
8. Powders according to one or more of Claims 1 to 7, characterized in that they have an oxygen content of less than 100 ppm, preferably less than 50 ppm.
9. Powders according to one or more of Claims 1 to 8, characterized in that the sum of their impurities, with the exception of the oxidic impurities, is less than 5,000 ppm.
10. Powders according to one or more of Claims 1 to 9, characterized in that the sum of their impurities, with the exception of the oxidic impurities, is less than 1,000 ppm.
11. Powders according to one or more of Claims 1 to 10, characterized in that the sum of their impurities, with the exception of the oxidic impurities, is less

than 200 ppm.

12. Powders according to one or more of Claims 1 to 11, characterized in that they are present in quantities of more than 1 kg. 5

### Revendications

1. Poudres fines des éléments B, Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta et/ou Cr avec une taille de particules définie comprise entre 1,0 nm et 3 µm, caractérisées en ce que moins de 1% des particules individuelles présentent un écart de plus de 40% et aucune particule individuelle ne présente un écart de plus de 60% par rapport à la taille de grains moyenne. 10 15

2. Poudres selon la revendication 1, caractérisées en ce que moins de 1% des particules individuelles présentent un écart de plus de 20% et aucune particule individuelle ne présente un écart de plus de 50% à la taille de grains moyenne. 20

3. Poudres selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que moins de 1% des particules individuelles présentent un écart de plus de 10% et aucune particule individuelle ne présente un écart de plus de 40% à la taille de grains moyenne. 25

4. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la taille de particules est comprise entre 1 et moins de 500 nm. 30

5. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la taille de particules est comprise entre 1 et moins de 100 nm, de préférence 1 à moins de 50 nm. 35

6. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles présentent une teneur en oxygène inférieure à 5 000 ppm. 40

7. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles présentent une teneur en oxygène inférieure à 1 000 ppm. 45

8. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles présentent une teneur en oxygène inférieure à 100 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm. 50

9. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que la somme de leurs impuretés à l'exception des impuretés oxydes, est inférieure à 5 000 ppm. 55

10. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que la somme de leurs impuretés, à l'exception des impuretés oxy-

des, est inférieure à 1 000 ppm.

11. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que la somme de leurs impuretés, à l'exception des impuretés oxyde est inférieure à 200 ppm.

12. Poudres selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisées en ce qu'elles se présentent en des quantités supérieures à 1 kg.

