

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4106413号
(P4106413)

(45) 発行日 平成20年6月25日 (2008. 6. 25)

(24) 登録日 平成20年4月11日 (2008. 4. 11)

(51) Int. Cl.	F 1
B 2 2 F 9/30 (2006. 01)	B 2 2 F 9/30 Z
H 0 1 F 1/24 (2006. 01)	H 0 1 F 1/24

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-110932	(73) 特許権者	508020155
(22) 出願日	平成10年4月21日 (1998. 4. 21)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公開番号	特開平10-317023		B A S F S E
(43) 公開日	平成10年12月2日 (1998. 12. 2)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
審査請求日	平成17年1月11日 (2005. 1. 11)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	19716882.5	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成9年4月22日 (1997. 4. 22)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ヨーアヒム、ズィーモン
			ドイツ、68161、マンハイム、15、エン4
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ケイ素を含有する鉄粉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペンタカルボニル鉄および揮発性ケイ素化合物を含むガス混合物の非レーザー熱分解法において、ガス混合物が加熱反応器を通して流れ、ガス混合物の加熱が熱伝導で行われるケイ素含有鉄粉の製造方法であって、使用する揮発性ケイ素化合物が SiH_4 であることを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

分解がアンモニアおよび／または水素の存在下に行われる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

分解が $200 - 600^\circ\text{C}$ で行われる請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

分解が 1 から 2 パールの絶対圧力で行われる請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

得られたケイ素含有鉄粉が分解後に気体状水素によって還元される請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はケイ素含有鉄粉、その製造方法、その方法を実施する装置およびケイ素含有鉄粉

10

20

の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

長い間気相中のペンタカルボニル鉄の熱分解が高純度の微細鉄粉を製造するために、大工業規模に適用可能な簡単な、経費効率の良い方法を提供してきた。このようにして得られたカルボニル鉄粉は多方面の産業応用分野で使用されてきた。その大きな意義は例えば、純度、低い製造温度、小規模、球形および結果として生じた粉末粒子の特に良好な焼結しやすさに基づいた粉末冶金の分野でカルボニル鉄粉によって達成されたことである。その好ましい磁気特性ゆえに、カルボニル鉄粉は電気用品の製造にも大規模に使用されている。不活性の結合材と混合して、その粉末は圧縮成形または、射出成形によって加工され、プラスチック結合した、粉末化した鉄コアを製造する。そのようなコアは微粉体の強磁性体としてのカルボニル鉄粉を含んでおり、その絶縁性のある個々の粒子は互いに絶縁材の薄い膜で分離されている。出来るだけ小さい大きさを有するこれらの粒子の絶縁が完全であればあるほど、その他の条件が同一であるならば、粉末化したコアの渦電流による損失も低くなる。カルボニル鉄粉の場合には個々の粒子が理想の球形を有しているので、不規則な角および縁を有する粒子の場合よりも電気絶縁がより簡単であり、より信頼性が高い。特に高圧成形の場合には、絶縁層は簡単には損傷を受けにくく、粒子間に金属接触が生じない。カルボニル鉄粉はさらに電磁遮蔽板の製造にも使用される。

10

【0003】

ケイ素の混合はカルボニル鉄粉の磁気特性に影響を与える追加の可能性も提供している。電気工事分野での上記の利用のためには、例えば、1から4%までのケイ素含有量の鉄-ケイ素合金は類似の高い透磁率を持っているにもかかわらず、純粋の鉄よりもかなり低いヒステリシス損失と保磁力を示しているので、鉄粉内のある程度のケイ素含有量が好ましい。さらに、鉄-ケイ素合金は純粋な鉄より環境効果に対して高い抵抗力がある。

20

【0004】

微細分散金属粉末は触媒としても極めて適している。その文献は例えば、フィッシャートロプシュ法のCOの水素添加においてケイ素-鉄合金の触媒効果を開示している。

【0005】

D. J. FruripなどはJournal of Non-Crystalline Solids 68(1984)の1頁において、Fe(CO)₅、SiH₄およびSF₆の気体混合物のレーザー熱分解によって5から30nmの大きさを有する無定形のフェロシリコン粒子の製造を記載している。この方法ではSiH₄およびSiF₆によるIRレーザー光の吸収が350から600℃にまでガス混合物の局所的加熱を起こし、当然の帰結として、この成分の熱分解を起こしている。

30

【0006】

X. GaoなどはJournal of Inorganic Materials、7(1992)、429-434頁の中でCW-CO₂レーザー装置によって極微の鉄-ケイ素粒子を製造するための類似の連続方法を開示しており、ただしその方法は感光剤としてのSF₆の添加を必要としていない。中でもFe₃Si、Fe₂Si、Fe₅Si₃、FeSiおよびFeSi₂の組成を有する粒子が生成している。

【0007】

US 4,468,474はシラン、ハロゲン化シラン、有機鉄化合物（ペンタカルボニル鉄、鉄アセチルアセトネートおよびフェロセン）および炭化水素の気体混合物のレーザー熱分解によって触媒活性のある鉄-ケイ素合金を製造する方法を記載している。5から15原子%までの鉄、65から88原子%までのケイ素、2から30原子%までの炭素を含む鉄-ケイ素-炭素合金または10から30原子%までの鉄、70%から90%までのケイ素を含む鉄-ケイ素合金が得られた。その粉末はCOないしC₂-C₆アルカンの水素添加に選択的に触媒作用する。

40

【0008】

上記の方法の欠点は気体混合物を加熱するために高出力の赤外レーザーを使用することであり、その結果としてその方法は複雑かつ高価になり、当然のこととして大規模な工業規

50

模による使用には不適當の様に見える。

【0009】

V. G. Syrkinaなどは、Soviet Powder Metallurgy and MetalCeramics 1970 447ないし449 頁にペンタカルボニル鉄の熱分解によって鉄粉の製造の間に粒子径を制御するためにある種の添加剤の使用を記載している。使用した添加剤は、なかでも、テトラエトキシシラン、トリエチルシラン、エチルジクロロシランおよびメチルエチルジクロロシランのような有機ケイ素化合物である。この添加剤の存在下に、平均粒子径約2.5 μmを有する鉄粉または鉄繊維が得られる。テトラエトキシシランおよびエチルジクロロシランを使用するならば、その粉末は0.35または0.09重量%の低いケイ素含有量、トリエチルシランおよびメチルエチルジクロロシランを使用するならば、得られた粉末のケイ素含有量は0であると記載されている。有機ケイ素化合物の使用量については全く情報がない。

10

【0010】

SU-A 344 014は鉄-ケイ素合金の微細分散粉末を製造する方法を記述しており、その方法とは350℃まで加熱した反応器の中にミストとして $(SiCl_3)_2Fe(CO)_4$ のベンゼン溶液の導入を含んでいる。場合によっては、その溶液は追加として、ペンタカルボニル鉄を含有している。鉄50重量%およびケイ素50重量%を含む粉末が得られ、ペンタカルボニル鉄を使用するならば、鉄94重量%およびケイ素6重量%を含む粉末が得られる。この方法の欠点はハロゲン含有する出発物質を使用することであり、結果として生ずる腐食および廃棄問題が起こる。特に、ハロゲン含有出発物質の使用は塩の生成を誘発する可能性もあり、更にその方法は大量の溶媒を必要としている。

20

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

多くの利用目的のために、広い限界値内で変更可能であるケイ素含有量を有し、特にそれ以降の加工に関してカルボニル鉄粉の有利な特性を示す。小さい割合の副成分を有するケイ素含有鉄粉を製造する方法を提供することが本発明の目的である。特にカルボニル鉄粉の製造のための方法に基づいてケイ素含有鉄粉を製造するために、経費効率良く実行できる複雑でない方法を提供することも本発明の目的である。

【0012】

本発明はペンタカルボニル鉄および揮発性ケイ素化合物を含む気体混合物の熱分解によってケイ素含有鉄粉を製造するための公知の方法を基にしており、気体混合物が加熱した反応器を通して流入し、気体混合物の加熱は熱伝導によって行われる。使用した揮発性ケイ素化合物がシランまたはトリエチルシランおよびテトラエトキシシランを除くハロゲンを含まない有機ケイ素でることによって本発明は優れている。

30

【0013】

適当なシランはモノシラン SiH_4 、ジシラン Si_2H_6 、トリシラン Si_3H_8 さらに構造異性体のすべてのテトラシラン Si_4H_{10} 、ペンタシラン Si_5H_{12} 、ヘキサシラン Si_6H_{14} のような室温で気体であるか、揮発性であるシラン類を包括している。さらに妥当な有機シラン化合物は室温で気体状であるか、揮発性であり、モノシランから誘導されるモノ置換ないしテトラ置換されている有機シランを包含しており、同一であっても、異なっても良いその置換基はアルキル、アルコキシ、アリール基であり、水素、アルキル、アルコキシ、アリール置換したシリル基であることができる。その例は：メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシランおよびテトラエチルシランである。アミノシラン、例えば、 H_3Si-NH_2 、 $(H_3Si)_2-NH$ 、および $(H_3Si)_3N$ を使用することも可能である。好ましい実施態様はモノシラン SiH_4 を使用している。

40

【0014】

新規な方法の有利な点は新規なケイ素含有鉄粉のケイ素含有量が広い限界値内に変更可能であり、さらにガス混合物の組成を選択することによって系統的に調整することが可能であることである。原理的にはガス混合物中のペンタカルボニル鉄と揮発性ケイ素化合物間

50

の比は随意に選択出来て、原則としてペンタカルボニル鉄が重量で過剰に使用される。しかしながら、ペンタカルボニル鉄および揮発性ケイ素化合物の合計をベースとして、揮発性ケイ素化合物が好ましくは50重量%まで、特に好ましくは0.4 から25重量%まで使用される。

【0015】

ペンタカルボニル鉄および揮発性ケイ素化合物をそれら自身のガス混合状態でまたはその他のガスとの混合状態で使用することができる。したがって、ガス混合物は追加として、それら自身または一緒になって存在していても良いその他のガスとして、CO、H₂およびアンモニアを含んでいてもよい。好ましい実施態様ではガス混合物は追加として一酸化炭素を含んでいてもよい。一酸化炭素の比は好ましくは99体積%までであり、特に好ましくは60から98体積%である。同時にアンモニアを使用するならば、増加した窒素含有量を有する製品が得られる。好ましくは、10体積%までのアンモニアが使用され、特に好ましくは1から5体積%までが使用される。アンモニアが一緒に使用できることは多分アンモニアがペンタカルボニル鉄を鉄と一酸化炭素への分解を加速する利点を持っているからだろう。他の実施態様では水素が追加としてガス混合物の中に存在している。好ましくは、ガス混合物の水素含有量は60体積%までであり、特に好ましくは、1から40体積%までである。

10

【0016】

本発明にしたがって製造したケイ素含有鉄粉は25重量%までのケイ素を含有していてもよい。好ましくはケイ素含有量は0.5 から25重量%まで、特に好ましくは0.5 から10重量%まで、さらに特に好ましくは1から4重量%までである。ケイ素含有量は公知の元素分析法によって、例えば、SEM露出のX線マイクロ分域分析によって求めることができる。ケイ素含有鉄粉は重要でない成分、特に酸素、炭素、水素および窒素を含んでいてもよい。酸素含有量は30重量%まで、好ましくは10重量%以下であり、特に好ましくは0.1 から5重量%までであってもよい。炭素含有量は10重量%まで、好ましくは8重量%以下であり、特に好ましくは0.1 から7重量%までであってもよい。窒素含有量は2重量%までであってもよい。アンモニアを使用するならば、窒素含有量は好ましくは0.5 から2重量%までであり、アンモニアを使用しないならば、好ましくは、0.5重量%以下である。水素含有量は1重量%までであり、好ましくは0.5重量%以下である。

20

【0017】

新規な方法のその他の有利な点はケイ素含有鉄粉の特に低い不純物金属濃度である。本発明にしたがって得られるケイ素含有鉄粉は好ましくは以下のような不純物元素濃度を持っている。ニッケル<100 ppm、クロム<150ppm、モリブデン<20ppm、砒素<2ppm、鉛<10ppm、カドミウム<1ppm、銅<5ppm、マンガン<10ppm、水銀<1ppm、亜鉛<10ppm、硫黄<10ppmである。不純物元素の濃度は原子吸収スペクトル分析装置で求めることができる。

30

【0018】

その他の有利な点はケイ素含有鉄粉が新規な方法によって微細分散状態で得られ、例えば、粉碎による機械的な後処理なしですますことができる程度に得られることである。ケイ素含有鉄粉は反応中に0.005 から10 μmまでの平均直径を有する本質的に球形粒子の形状で製造され、これらは糸またはノズル状の凝集体を形成するように会合していることもある。本質的に球形粒子の平均直径は好ましくは0.01から5 μmまでである。粒子の BET 法表面積は好ましくは30m²/gにまで達する。ケイ素含有量が増加するにつれて減少する新規粉末のバルク密度は好ましくは0.4 から4g/cm³までである。

40

【0019】

反応はガス混合物が流入する加熱した反応器の中で好ましくは連続的に行われる。例えば、反応はペンタカルボニル鉄の熱分解によってカルボニル鉄粉の製造のために使用されるような、しかもウルマンの工業化学百科事典 (Ullmann の Encyclopedia of Industrial Chemistry、5版、A14巻、599頁に記載されている加熱可能な分解装置の中でおこなうことが出来る。そのような分解装置は好ましくは垂直位置の中で石英ガラスまたはV2A

50

のような耐熱材料製の管を含み、その管は、例えば紐状ヒーター、加熱ワイヤーまたは加熱媒体が流入する加熱ジャケットを含む加熱装置で覆われている。好ましくは、加熱装置は低温領域および高温領域を設定する目的のために、少なくとも2部分に小分割されている。ガスは事前に混合され、ガス混合物はまず低温領域を通過して、好ましくは上から分解管に導入される。その管の底部での温度は好ましくは管の上部よりも少なくとも20℃高くなっている。得られたケイ素含有鉄粉は重力、遠心力を利用した公知の方法によってまたはろ過装置によってガスの流れから沈殿させられる。例えば、このことは沈殿容器を通過し、そこから外れるガスの流れによって実行することができる。大きな粒子の場合には、分離は粒子を分解装置から取出し、かつ受器に集めることによって容易に実行することが出来る。ガス流によって固体粒子が運び出される可能性を封じるために、ろ過装置を追加の形で利用することが好ましい。

10

【0020】

分解装置中の反応は好ましくは200 から600℃まで、特に好ましくは250 から350℃までで行われる。反応は40バールまでの圧力で行うことが出来る。その圧力は好ましくは1バールと2バールの絶対圧の間である。新規な方法のその他の有利な点は圧力、温度、流速さらにガス組成のような反応パラメータを選択することによって、粉末の平均粒径を変化させることが可能であることである。

【0021】

上記の方法によって得られるケイ素含有鉄粉は水素気流中で加熱還元することによって炭素、酸素および窒素をほとんど含んでいない。その粉末は好ましくは300 から600℃、特に好ましくは400 から500℃で還元されることが好ましい。還元粉は炭素0.05重量%、窒素0.01重量%、酸素0.2重量%より少ない濃度含んでいることもある。

20

【0022】

新規なケイ素含有鉄粉は特に電子工業、電気工業に利用することには特に適しており、還元ずみ、未還元粉末両者とも使用可能である。例えば、新規なケイ素含有鉄粉はコアまたは磁石の製造に使用してもよい。鉄-ケイ素合金の顕著に低いヒステリシス損失および保磁力が特に有利である。ケイ素含有鉄粉はカルボニル鉄粉と同じように、例えば、硬化可能な結合剤、例えばフェノール樹脂またはエポキシ樹脂を配合することによって顆粒形態にしておよび乾燥状態で加圧成形して、その結果希望する形態の物品、リング、棒およびねじコアに加工することもできる。これらをその後に加熱硬化させる。そのようなプラスチック結合した磁心を加圧成形によって、しかし射出成形工法でも製造することができる。このようにして製造された粉末コアの大きな利点は粉末が極めて細かいことである。したがって、適当な絶縁によって、粗い粉末から製造された粉末コアを考慮するならば、渦電流損失の大幅な減少を達成することが可能である。渦電流損失の減少がその改善品質を証明している。絶縁が厚く、個々の主な粉末粒子間に接触が起こらないならば、特に高い品質が達成される。一定の絶縁層を有する粉末粒子の絶縁は例えば、有機溶媒に溶解した燐酸の希釈溶液で処理したケイ素含有鉄粉で達成することができて、燐酸鉄層が粒子の表面上にこの工法で形成される。さらに新規なケイ素含有鉄粉をマイクロ波吸収材料またはレーダー吸収材料の中に加工することも可能である。この目的のために、粉末をプラスチックまたはゴム状材料の中にまたは代りにコーティングシステムに導く。

30

40

【0023】

新規なケイ素含有鉄粉は1から100GHzまでの周波数範囲の電磁波のための吸収材としては特に適している。

【0024】

その高いケイ素含有量およびその大きな比表面積故に新規なケイ素含有鉄粉はさらにフィッシャー-トロプシュ法における一酸化炭素の水素添加のための触媒として使用される。本発明を以下の実施例によってより詳細に示すこととする。

【0025】

実施例1ないし13

ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ およびシラン (SiH_4) の熱分解のための装置は

50

長さ1m、内径20cmを有するV2A鋼の分解管を含んでいる。分解管の底部三分の一を管のその上部の温度 T_1 よりも約20℃高くするという方法で分解管を加熱する。液状で導入した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を電気加熱した供給容器の中で蒸発させ、その蒸気を上から分解管に SiH_4 (0-60リットル/h)、 H_2 (0-500リットル/h)、 NH_3 (0-150リットル/h)、更に出来れば CO (0-100リットル/h)とともに導入する。ケイ素含有鉄粉の生成は分解管の中で起こり、 CO と H_2 が発生する。こうして得られたケイ素含有鉄粉はガス流とともに沈殿容器に移り、そこで向きを変えたガスから分離される。ガス気流中に残存するいかなる固体もろ過カートリッジで捕捉される。

【0026】

鉄粉のケイ素含有量を元素分析で求め、この値は分析精度限度内で使用したモノシランの量に一致している。IRスペクトル装置では、廃棄ガスの中になお約2ppmの SiH_4 を検出することができて、その結果シランの見かけ上の完全な転換を推論することができる。粒子の元素組成はAAS（原子吸収スペクトル）装置によって求め、その比表面積（BET法表面積）をDIN66132に即して窒素吸着によって測定した。

10

比較例C1：

SiH_4 を使用しなかったことを除いては上記と同じような方法を実施した。

【0027】

反応条件および製品の特性は以下の表に示す。

【0028】

【表1】

20

実施例 番号	Fe(CO) ₅ [g]	SiH ₄ [g]	T ₁ [°C]	Fe含有量 [重量%]	Si含有量 [重量%]	C含有量 [重量%]	H含有量 [重量%]	N含有量 [重量%]	BET法表面積 [m ² /g]	NH ₃ の5容量% の使用
1	920	4	270	95.6	0.7	1.4	<0.5	0.7	0.5	あり
2	900	4	270	93.4	1.0	1.6	0.3	1.0	2.2	あり
3	900	5	270	93.0	1.2	2.7	<0.5	0.5	3.8	あり
4	800	8.5	275	89.2	1.7	2.7	n.d.	<0.2	5.5	-
5	1000	10	270	90.0	1.8	2.2	n.d.	n.d.	4.3	-
6	900	7	270	89.0	2.0	2.3	<0.5	0.9	19.9	あり
7	900	9	260	89.1	2.4	2.7	<0.5	1.3	21.5	あり
8	900	9	260	87.6	2.5	3.0	<0.5	1.0	22.4	あり
9	900	8	280	86.7	2.8	3.2	<0.5	1.0	16.4	あり
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	-
C1	660	-	200	98.7	<0.05	0.7	<0.5	0.55	0.2	あり (H ₂ の50容量% 追加)

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ラインホルト、シュレーゲル
ドイツ、67454、ハスロッホ、ゼグミュールヴェーク、91
- (72)発明者 ベルント、ロイトナー
ドイツ、67227、フランケンタール、タウヌスシュトラッセ、17

審査官 河口 展明

- (56)参考文献 特開昭59-222229 (JP, A)
特開昭64-011916 (JP, A)
特開平04-202602 (JP, A)
特開平05-105922 (JP, A)
特開平04-059903 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------------------------|
| B22F | 1/00-9/30 |
| C22C | 1/04-1/05, 33/00-38/60 |
| H01F | 1/24 |