

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 699 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **B22F 9/30**

(21) Anmeldenummer: **98102811.1**

(22) Anmeldetag: **18.02.1998**

(54) Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen

Fine iron powder containing phosphorus

Poudre fine de fer contenant du phosphore

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.1998 Patentblatt 1998/36

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Leutner, Bernd**
67227 Frankenthal (DE)
• **Friedrich, Gabriele**
67061 Ludwigshafen (DE)
• **Schlegel, Reinhold**
67454 Hassloch (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-C- 819 690 **GB-A- 824 147**
GB-A- 1 098 522

• **BOURCIER R.J. ET AL.:** 'Effect of film
composition and microstructure on
microindentation response in amorphous alloy
coatings' JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND
TECHNOLOGY: PART A Bd. 4, Nr. 6, November
1986, Seiten 2943 - 2948, XP000885419

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).

EP 0 861 699 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feinteiliges phosphorhaltiges Eisen und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Für bestimmte Anwendungen, beispielsweise in der Pulvermetallurgie, werden feine Metallpulver mit definierten mechanischen Eigenschaften benötigt. Für solche Anwendungen besonders geeignet ist sogenanntes Carbonyleisenpulver, das nach einem klassischen Verfahren durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in der Gasphase hergestellt wird. Die besonders günstigen Eigenschaften, wie die gute Sinterfähigkeit des Pulvers, beruhen auf seiner Reinheit, seiner niedrigen Entstehungstemperatur sowie der geringen Größe, der großen spezifischen Oberfläche und der Kugelform der Pulverteilchen. Durch Verwendung von Fremdelementen als Legierungsbestandteile können, bei möglichst niedrigem Gehalt an weiteren Nebenbestandteilen, die mechanischen Eigenschaften des Pulvers gezielt beeinflusst werden. In Frage kommt hier insbesondere die Verwendung von Phosphor zur Herstellung von Pulvern aus Phosphor-Eisen-Legierung mit definiertem, die Härte oder Sprödigkeit der Pulver und der daraus gefertigten Teile bestimmenden Phosphorgehalt.

[0003] In Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band "Eisen", Teil A, Abt. II, 8. Auflage 1934/1939, Seite 1784-85 sind verschiedene klassische Verfahren zur Darstellung von Eisen-Phosphor-Legierungen beschrieben. Eisen-Phosphor-Legierungen entstehen beim Erhitzen von metallischem Eisen mit elementarem Phosphor, bei der Reduktion von Verbindungen des Phosphors in Gegenwart von Eisen sowie bei der gleichzeitigen Reduktion von Verbindungen des Eisens und des Phosphors.

[0004] Bei den dort aufgeführten Verfahren sind zum Teil hohe Reaktionstemperaturen erforderlich. Das Produkt fällt als amorphe, schlackeartige Masse an und kann einen hohen Anteil an Nebenbestandteilen enthalten.

[0005] Eine Legierung aus Eisen und Phosphor, Ferrophosphor, entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phosphor im Elektroofen. Das in den Rohmaterialien der Phosphor-Gewinnung enthaltene Eisenoxid wird zu Eisen reduziert und nimmt Phosphor auf. Ferrophosphor, mit 20 - 27 Gew.-% Phosphor, enthält als Nebenbestandteile 1 bis 9 Gew.-% Silizium sowie weitere Metalle wie Titan, Vanadium, Chrom und Mangan.

[0006] Für Anwendungen, bei denen hochreines Eisenpulver mit definiertem Phosphorgehalt erforderlich ist, ist Ferrophosphor ungeeignet.

[0007] In Bourcier et al., J. Vac. Sci. Technol. A 1986, 4, Seite 2943-48 ist die Herstellung von Eisen-Phosphor-Filmen durch Zersetzung von PH_3 und Eisenpentacarbonyl beschrieben. In diesem als PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) bekannten Verfahren wird aus einer Gasmischung, die die Komponenten verdünnt in einem Wasserstoff-Trägergasstrom enthält, in einer Glühentladung ein Plasma erzeugt, aus dem die Abscheidung der Filme auf einer beheizten Nickel-Substratoberfläche erfolgt. Die so hergestellten ultradünnen, amorphen Filme weisen einen Eisengehalt von 67 %, einen Sauerstoffgehalt von 2 % und einen Kohlenstoffgehalt von 10 % auf.

[0008] GB-A-824 147 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigem Eisen, bei dem Phosphortrichlorid als phosphorhaltige Komponente mit Eisenpentacarbonyl umgesetzt wird.

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen mit einem in weiten Grenzen variierbaren Phosphorgehalt und einem geringen Anteil an Nebenbestandteilen bereitzustellen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen auf der Basis des Verfahrens zur Herstellung von Carbonyleisenpulver bereitzustellen.

[0010] Die Erfindung geht aus von bekannten Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigem Eisen aus einer phosphorhaltigen und einer eisenhaltigen Komponente. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Anspruch 1 gegeben.

[0011] Geeignete Phosphorverbindungen sind Phosphane oder Alkylphosphane. Beispiele sind Phosphan (PH_3), Diphosphan (P_2H_4), Methylphosphan, Dimethylphosphan und Trimethylphosphan. Bevorzugt wird PH_3 verwendet.

[0012] Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß sich durch die Wahl der Gaszusammensetzung der Phosphorgehalt des feinteiligen phosphorhaltigen Eisenpulvers in weiten Grenzen variieren läßt. Grundsätzlich ist das Verhältnis von Eisenpentacarbonyl zu der Phosphorverbindung in der Gasmischung beliebig wählbar, wobei in der Regel - bezogen auf das Gewicht - Eisenpentacarbonyl im Überschuß verwendet wird. Vorzugsweise wird mit einem Überschuß an Eisenpentacarbonyl von mindestens 10:1, besonders bevorzugt 15:1, insbesondere mit einem Überschuß zwischen 15:1 und 300:1 gearbeitet.

[0013] Das entstandene feinteilige phosphorhaltige Eisen kann einen Phosphorgehalt bis zu 50 Gew.-% aufweisen. Vorzugsweise liegt der Phosphorgehalt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%. Der Phosphorgehalt kann nach bekannten Verfahren der Elementaranalyse, beispielsweise naßchemisch, durch Atomemissionsspektroskopie oder durch Röntgenmikrobereichsanalyse aus REM-Aufnahmen bestimmt werden.

[0014] Die Umsetzung kann in einem beheizbaren Zersetzer, wie er beispielsweise für die Herstellung von Carbonyleisenpulver durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl verwendet wird und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 14, Seite 599 bzw. in DE 3 428 121 oder DE 3 940 347 beschrieben ist, durchgeführt werden. Ein solcher Zersetzer umfaßt ein vorzugsweise vertikal angeordnetes Rohr aus einem hitzebeständigen Material wie Quarzglas oder V2A-Stahl, das von einer Heizeinrichtung, beispielsweise bestehend aus Heizbändern, Heizdrähten oder einem von einem Heizmedium durchströmten Heizmantel, umgeben ist. Bevorzugt ist die

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

[0015] Die Umsetzung wird bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt. Die Temperatur liegt oberhalb 200°C, besonders bevorzugt zwischen 250°C und 375°C.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak, das vermutlich die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Eisen und Kohlenmonoxid beschleunigt, durchgeführt. Vorzugsweise liegt der Anteil an Ammoniak in der Gasmischung zwischen 0,1 und 10 Vol-%.

[0017] Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Ausschluß von atmosphärischem Sauerstoff durchgeführt, wobei in Gegenwart zusätzlicher Trägergase gearbeitet werden kann. Bevorzugt wird Kohlenmonoxid als zusätzlichem Trägergas verwendet. Der CO-Gehalt der Gasmischung liegt dabei vorzugsweise zwischen 10 und 90 %. Der Gesamtdruck bei der Umsetzung beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt.

[0018] Besonders vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die hohe Reinheit des erhaltenen feinteiligen phosphorhaltigen Eisens, die auf die Verwendung der besonders reinen, gasförmigen Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. So liegen im allgemeinen der Kohlenstoffgehalt unter 1 Gew.-%, der Stickstoffgehalt unter 1 Gew.-% und der Wasserstoffgehalt unter 0,5 Gew.-%.

[0019] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß erhaltenen phosphorhaltigen Eisenpulver folgende Gehalte an Fremdelementen auf: Nickel < 100 ppm, Chrom < 150 ppm, Molybdän < 20 ppm, Arsen < 2 ppm, Blei < 10 ppm, Cadmium < 1 ppm, Kupfer < 5 ppm, Mangan < 10 ppm, Quecksilber < 1 ppm, Schwefel < 10 ppm, Silizium < 10 ppm, Zink < 10 ppm. Der Fremdelementgehalt kann mittels Atomabsorptions-Spektralanalyse bestimmt werden. Der geringe Fremdelementgehalt, der meist unterhalb der Nachweisgrenze der Atomabsorptions-Spektralanalyse liegt, unterscheidet das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte phosphorhaltige Eisen deutlich von nach bekannten Verfahren hergestelltem phosphorhaltigem Eisen.

[0020] Weiterhin ist vorteilhaft, daß das phosphorhaltige Eisen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in feinteiliger Form anfällt und insoweit eine mechanische Nachbehandlung, beispielsweise durch Mahlen, entfallen kann.

[0021] Bei der Umsetzung fällt das feinteilige phosphorhaltige Eisen entweder als im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen bestehendes Pulver oder als feine, polykristalline Fäden, sogenannten Whiskers, an.

[0022] Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenpulver bestehen im wesentlichen aus kugelförmigen Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,3 und 20 µm, bevorzugt zwischen 1 und 10 µm. Mittlere Teilchendurchmesser können nach bekannten Verfahren photographisch oder mit Streulichtmethoden, beispielsweise mit einem Laserstreulichtphotometer, bestimmt werden.

[0023] Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenwhiskers bestehen im wesentlichen aus fadenförmigen Aggregaten von Kugeln mit einem Durchmesser der Kugeln zwischen 1 und 3 µm.

[0024] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß durch Wahl der Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Durchströmgeschwindigkeit entweder Pulver oder Whiskers erhalten werden können, ferner der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver durch Wahl dieser Parameter variiert werden kann.

[0025] Die mechanischen Eigenschaften von Phosphor-Eisen-Legierungen werden insbesondere durch ihren Phosphorgehalt bestimmt. Die erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Eisenpulver werden daher besonders vorteilhaft für Anwendungen, bei denen es auf die Einstellung bestimmter mechanischer Eigenschaften wie Härte oder Sprödigkeit ankommt, eingesetzt.

[0026] Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen feinteiligen phosphorhaltigen Eisens liegen auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie. Die Pulvermetallurgie ist ein Spezialgebiet der Werkstoffherzeugung und -verarbeitung, bei dem pulverförmige Stoffe auf metallischer Basis durch Pressen und/oder Sintern zu Formkörpern verbunden werden. Bevorzugte Anwendungen sind beispielsweise das Formpressen und der Pulverspritzguß ("Metal Injection molding").

[0027] Das erfindungsgemäße feinteilige phosphorhaltige Eisen kann für sich allein oder gemischt mit anderen Metallpulvern - z.B. aus Nickel, Kobalt, Bronze - zur Herstellung von Eisenlegierungen eingesetzt werden.

[0028] Nach den obengenannten Verfahren kann das erfindungsgemäße feinteilige phosphorhaltige Eisen beispielsweise zum Einbetten von Industriediamanten in Schneide- und Schleifwerkzeugen sowie zur Herstellung von Metallkeramiken, sogenannten Cermets, verwendet werden.

[0029] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

BEISPIELE 1 BIS 13

[0030] Die Apparatur zur thermischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Phosphan (PH_3) besteht aus einem Zersetzerrohr von 1 m Länge und 20 cm Innendurchmesser aus V2A-Stahl. Das Zersetzerrohr wird mit Heizbändern beheizt, wobei im untersten Drittel des Rohres eine T_2 eingestellt wird, die um mindestens 20°C höher liegt als die Temperatur T_1 im oberen Teil des Rohres. Das flüssig vorgehaltene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird in einem elektrisch beheizten Vorlagegefäß verdampft und der Dampf zusammen mit PH_3 und CO (ca. 15 l/h) und NH_3 (ca. 1 l/h) von oben in das Zersetzerrohr eingeleitet. Im Zersetzerrohr läuft die Bildung des phosphorhaltigen Eisenpulvers unter Freisetzung von CO und H_2 ab. Das entstandene phosphorhaltige Eisenpulver rieselt nach unten aus dem Zersetzer heraus und wird in einem Glaskolben aufgefangen.

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

Mittlere Teilchendurchmesser werden mit einem Laserstreulichtphotometer bestimmt.

BEISPIEL 14

[0031] Die Darstellung erfolgte wie in den vorangegangenen Beispielen, doch wurde nicht in Gegenwart von Ammoniak gearbeitet.

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

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem phosphorhaltigem Eisen, im Wesentlichen bestehend aus sphärischen Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 1 und 10 µm oder aus fadenförmigen Aggregaten von Kugeln mit einem Durchmesser zwischen 1 und 3 µm, durch Umsetzung einer phosphorhaltigen mit einer eisenhaltigen Komponente in der Gasphase oberhalb von 200°C, **dadurch gekennzeichnet, dass** Eisenpentacarbonyl mit einem Phosphan oder Alkylphosphan umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Eisenpentacarbonyl mit Phosphorwasserstoff umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt wird.
4. Feinteiliges phosphorhaltiges Eisen, im wesentlichen bestehend aus sphärischen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 1 und 10 µm oder aus fadenförmigen Aggregaten von Kugeln mit einem Durchmesser zwischen 1 und 3 µm mit den Merkmalen:
 - Phosphorgehalt zwischen 0,1 und 50 Gew.-%,
 - Kohlenstoffgehalt unter 1 Gew.-%,
 - Stickstoffgehalt unter 1 Gew.-%,
 - Wasserstoffgehalt unter 0,5 Gew.-%,
 - Gehalt an weiteren Fremdelementen insgesamt unter 0,1 %, Rest Eisen,
 - herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

Claims

1. A process for preparing finely divided phosphorus- containing iron consisting essentially of spherical particles having a mean diameter of from 1 to 10 µm or of thread-like aggregates of spheres having a diameter of from 1 to 3 µm by reacting a phosphorus-containing component with an iron-containing component in the gas phase at above 200°C, wherein iron pentacarbonyl is reacted with a phosphine or alkylphosphine.
2. A process as claimed in claim 1, wherein iron pentacarbonyl is reacted with phosphine.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the reaction is carried out in the presence of ammonia.
4. Finely divided phosphorus-containing iron consisting essentially of spherical particles having a mean diameter of from 1 to 10 µm or of thread-like aggregates of spheres having a diameter of from 1 to 3 µm having the features:
 - phosphorous content of from 0.1 to 50% by weight,
 - carbon content below 1% by weight,
 - nitrogen content below 1% by weight,
 - hydrogen content below 0.5% by weight,
 - total content of further extraneous elements below 0.1%, balance iron,
 - able to be prepared by a process as claimed in any of claims 1 to 4.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de fines poudres de fer contenant du phosphore, essentiellement constituée de particules sphériques dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 10 µm ou d'agrégats en forme de fils constitués de billes d'un diamètre compris entre 1 et 3 µm, en faisant réagir en phase gazeuse au-dessus de 200°C un composant contenant du phosphore et un composant contenant du fer, **caractérisé en ce que** l'on fait réagir du pentacarbonyle de fer avec un phosphane ou un alkylphosphane.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on fait réagir du pentacarbonyle de fer avec de l'hydrure de phosphore.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la réaction est conduite en présence d'ammoniac.

4. Fer en fines particules contenant du phosphore, essentiellement constitué de particules sphériques dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 10 μm ou d'agrégats en forme de fils constitués de billes d'un diamètre compris entre 1 et 3 μm , avec les caractéristiques :

teneur en phosphore comprise entre 0,1 et 50 % en poids

teneur en carbone inférieure à 1 % en poids

teneur en azote inférieure à 1 % en poids

teneur en hydrogène inférieure à 0,5 % en poids

teneur globale en autres éléments étrangers inférieure à 0,1 %, le solde étant du fer, et pouvant être préparé par un procédé selon l'une des revendications 1 à 4.