



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1587 99

Int.Cl.³

3(51) C 22 C 14/00

C 22 C 1/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 22 C/ 2298 146
(31) P3017782.3-24

(22) 07.05.81
(32) 09.05.80

(44) 02.02.83
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) BUETTNER, GUENTER;DOMAZER, HANS-GUENTER,DR.;EGGERT, HORST;DE;
(73) TH. GOLDSCHMIDT AG, ESSEN;DE;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SINTERFAEHIGEN LEGIERUNGSPULVERN AUF DER BASIS VON
TITAN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan durch calciothermische Reduktion der Oxide der die Legierungen bildenden Metalle, wobei die Oxide zunächst durch Glühen zu einem einheitlichen Mischoxid umgewandelt werden, welches dann in Gegenwart von Boostern im verschlossenen Gefäß bei 1000 bis 1300°C mit Calcium reduziert wird und wobei das im Reaktionsprodukt enthaltene Calciumoxid durch Lösen vom Legierungspulver getrennt wird. Die erhaltenen Legierungspulver weisen einheitliche Zusammensetzung der Struktur auf, sind frei von Ausscheidungen von Oxiden, Nitriden, Carbiden und/oder Hydriden. Sie haben hohe Schütt- und Klopfdichte. Die Legierungspulver können deshalb durch isostatisches Heißpressen zu konturnahen Bauteilen verformt werden. Die Legierungspulver sind insbesondere zur Herstellung von mechanisch hoch beanspruchbaren Teilen beim Flugzeugbau geeignet.

Th. G o l d s c h m i d t AG, Essen

Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan durch calciothermische Reduktion der Oxide der die Legierungen bildenden Metalle in Gegenwart indifferenten Zusätze.

5 Bekannte technische Lösungen

Titan und Legierungen auf der Basis von Titan haben aufgrund der besonderen Werkstoffeigenschaften vielfach Anwendung gefunden. Bedingt durch die relativ aufwendigen Herstellverfahren sind insbesondere die Legierungen des Titans jedoch re-
10 lativ teuer.

Zur Herstellung von Titan reduziert man das in der Natur vorkommende Oxid mit Kohle in Gegenwart von Chlor und gewinnt Titan-tetrachlorid, das durch Reduktion mit metallischem Na-
15 trium oder Magnesium zum Titanschwamm verarbeitet wird. Der Titanschwamm wird dann, nach Zusatz der weiteren Legierungsbestandteile, wie z.B. Aluminium und Vanadium, aufgeschmolzen und zu Stangen, Profilen oder Blechen gegossen bzw. gewalzt. Die konturnahen Formteile erhalten dabei durch spanabhebende
20 Bearbeitung ihre endgültige Gestalt. Ein Nachteil dieser Verfahrensweise ist der teilweise beträchtliche Anfall von zerspanter Legierung. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, kompliziert geformte Formteile auf diese Art zu vertretbaren Preisen herzustellen.

25

Die Herstellung derartiger Formteile gelingt besser auf pulvermetallurgischem Wege. Für die Herstellung des Legierungs-

pulvers sind insbesondere zwei Verfahren bekannt geworden. Das eine Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Titanschwamm zusammen mit Legierungspartnern zu einer stabförmigen Elektrode verschmolzen wird. Die Elektrode wird unter
5 Einwirkung einer Plasmaflamme und bei hohen Drehzahlen rotierend zu Pulver verdüst, wobei allerdings wegen der Bildung von Agglomeraten im Regelfalle das erhaltene Pulver einer zusätzlichen Zerkleinerung (Aufmahlung) unterworfen werden muß. Dieses sogenannte REP-Verfahren ist jedoch ins-
10 besondere durch die apparativen Kosten außerordentlich aufwendig und ist überdies bezüglich des Chargengewichtes auf eine bestimmte Elektrodengröße beschränkt.

Der zweite, zur Herstellung des Pulvers bekannte Weg besteht darin, daß man den Titanschwamm hydriert, das spröde Titanhydrid mahlt, mit den übrigen Legierungspartnern in pulverförmiger Form versetzt, innig vermahlt, bei erhöhten Temperaturen im Vakuum dehydriert und das erhaltene Pulver in an sich bekannter Weise verpreßt und sintert. Auch die-
20 ser Verfahrensweg ist aufwendig und kann verfahrenstechnisch nicht befriedigen.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan zu finden, welches diese Nachteile
25 nicht aufweist. Die Legierungspulver müssen zur Erzielung einer ausreichenden Schütt- und Klopfdichte eine bestimmte Korngröße und Korngrößenverteilung haben. Die Legierungspulver sollen einheitlich sein, d.h., jedes Pulverteilchen
30 muß bezüglich seiner Zusammensetzung und Struktur den anderen Legierungsteilchen entsprechen. Die Legierungspulver müssen ferner frei von Ausscheidungen von Oxiden, Nitriden, Carbiden und Hydriden sein, da sonst die Sinterfähigkeit nicht gegeben ist. Erst die Summe der vorgenannten Eigen-
35 schaften macht ein Legierungspulver zur Herstellung von Formteilen durch Pressen und Sintern möglich. Die Pulver sollten somit dem isostatischen Heißpressen unterworfen werden können, wodurch es gelingt, konturnahe Bauteile ohne aufwendige spanabhebende Nachbearbeitung herzustellen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, Legierungspulver einer solchen Gleichmäßigkeit und Reinheit herzustellen, daß sie in der Flugzeugindustrie zur Herstellung von mechanisch hoch beanspruchbaren Teilen geeignet sind.

Aus der DE-PS 935 456 ist ein Verfahren zur Gewinnung von vorzugsweise zur Herstellung von Sinterkörpern geeigneten Legierungspulvern durch Reduktion von Metallverbindungen und gegebenenfalls nachfolgendem Herauslösen von Nebenerzeugnissen bekannt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß innige Gemische solcher Metallverbindungen, von denen mindestens eine schwer reduzierbar ist, mit Metallen, wie Natrium, Calcium, reduziert werden. Eine Ausbildung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in Gegenwart indifferenten, feuerfester, leicht herauslösbarer Stoffe erfolgt.

In diesem Patent ist somit die Koreduktion von Oxiden des Titans, des Kupfers und des Wolframs sowie anderer Oxide beschrieben. Das Verfahren hat jedoch in der Praxis keinen Eingang gefunden, da nach dieser Arbeitsweise keine sinterfähigen, bezüglich ihrer Zusammensetzung und Struktur homogenen Pulver erhalten werden konnten. Das in dieser Patentschrift beschriebene Verfahren schien jedoch ein möglicherweise geeigneter Schritt in die richtige Richtung gewesen zu sein. Das erfindungsgemäße Verfahren baut deshalb auf diesem Stand der Technik auf.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die eingangs genannten Aufgaben durch ein Verfahren gelöst werden können, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) Titanoxid mit den Oxiden der anderen Legierungsbestandteile in, bezogen auf Metalle, den der gewünschten Legierung entsprechenden Mengen versetzt, Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Metalloxiden zu Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat von 1 : 1 bis 6 : 1 zugibt, das Gemisch homoge-

nisiert, bei Temperaturen von 1000 bis 1300°C 6 bis 18 h
glüht, abkühlt und auf eine Teilchengröße ≤ 1 mm zer-
kleinert,

5 b) kleinstückiges Calcium in einer, bezogen auf Sauerstoff-
gehalt der zu reduzierenden Oxide, 1,2- bis 2,0fachen
äquivalenten Menge, sowie einen Booster in einem Molver-
hältnis von zu reduzierenden Oxiden zu Booster von
1 : 0,01 bis 1 : 0,2 zugibt, diesen Reaktionsansatz ver-
10 mischt, die Mischung zu Grünlingen verpreßt und in einen
Reaktionstiegel einfüllt und verschließt,

c) den Reaktionstiegel in einen evakuierbaren und beheiz-
baren Reaktionsofen eingibt, den Reaktionstiegel auf
15 einen Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ bar eva-
kuiert und auf eine Temperatur von 1000 bis 1300°C für
eine Dauer von 2 bis 8 h aufheizt, sodann abkühlt und

d) den Reaktionstiegel aus dem Reaktionsofen entnimmt, das
20 Reaktionsprodukt aus dem Reaktionstiegel entfernt und
auf eine Korngröße ≤ 2 mm zerkleinert, sodann das Cal-
ciumoxid mit einem geeigneten Lösemittel, welches das
Legierungspulver nicht löst, auslaugt und das erhaltene
Legierungspulver auswäscht und trocknet.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit durch eine Kombi-
nation spezieller Verfahrensmaßnahmen gekennzeichnet.

Nach dem vorgenannten erfindungsgemäßen Verfahren werden
30 somit entsprechend der gewünschten Legierung zunächst die
Oxide der Legierungspartner, bezogen auf Metall, in den
Mengen bereitgestellt, die der gewünschten Legierungszu-
sammensetzung entsprechen. Es hat sich in vielen Versuchen
gezeigt, daß man durch direkte Reduktion dieser Gemische
35 der Oxide unabhängig von der Vorbehandlung keine sinter-
fähigen Legierungspulver erhält. Es bilden sich Metallpul-
ver, die zum Teil aus der gewünschten Legierung bestehen
können, jedoch in unkontrollierbaren Mengen auch aus reinem
Titan oder aus den Metallen oder Legierungen der anderen

Reaktionspartner bestehen. Es sind ferner Teilchen enthalten, welche Titan als Basis und die übrigen Metallbestandteile in unterschiedlichen Mengen legiert enthalten.

- 5 Diese Schwierigkeiten können überraschend dadurch überwunden werden, daß die Gemische der zu reduzierenden Metalloxide mit bestimmten Mengen Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat versetzt und zu einem oxidischen Mehrstoffsystem verglüht werden, dessen Phasenanzahl kleiner als die Summe der Ausgangskomponenten ist (im folgenden als Mischoxid bezeichnet).
- 10

- Erfindungsgemäß ist das Molverhältnis der zu reduzierenden Metalloxide zu Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat 1 : 1 bis 6 : 1, bevorzugt ist ein Bereich von etwa 1,2 : 1 bis 2 : 1. Vorzugsweise wird als Erdalkalioxid oder -carbonat Calciumoxid oder Calciumcarbonat verwendet.
- 15

- Im Gegensatz zu der Lehre der im Stand der Technik genannten DE-PS 935 456 wird das Erdalkalioxid, also vorzugsweise das Calciumoxid, nicht als Phlegmatisierungsmittel zugesetzt, sondern dient zur Herstellung eines Mischoxids, in dem das Gemisch der zu reduzierenden Metalloxide mit dem Erdalkalioxid bzw. Erdalkalicarbonat nach dem Homogenisieren bei Temperaturen von 1000 bis 1300°C, insbesondere 1200 bis 1280°C, 6 bis 18 h, vorzugsweise 8 bis 12 h, geglüht wird. Es bildet sich dabei ein Mischoxid verringerter Phasenanzahl, das nach der Zerkleinerung auf eine Teilchengröße von etwa ≤ 1 mm Teilchen aufweist, die gleiche Bruttozusammensetzung haben.
- 20
- 25

- 30 Es ist von besonderem Vorteil, anstelle von Erdalkalioxid Erdalkalicarbonat, insbesondere Calciumcarbonat, zu verwenden. Bei dem Glühvorgang zur Herstellung des Mischoxids spaltet z.B. das Calciumcarbonat Kohlendioxid ab. Dabei bildet sich Calciumoxid mit frischer und aktiver Oberfläche. Gleichzeitig wird das geglühte Mischoxid aufgelockert und kann leichter zerkleinert werden. Die Zerkleinerung des Glühproduktes gelingt in einfacher Weise z.B. mittels Backenbrechern und nachfolgender Vermahlung mit einer Kegel-
- 35

mühle.

In dem zweiten Verfahrensschritt wird das so erhaltene ge-
glühte Mischoxid mit kleinstückigem Calcium versetzt. Das
5 Calcium soll insbesondere eine Teilchengröße von etwa 0,5
bis 8 mm, vorzugsweise etwa 2 bis 3 mm, aufweisen. Die Cal-
ciummenge steht dabei in einer Relation zu dem Sauerstoff-
gehalt der zu reduzierenden Oxide. Man verwendet, bezogen
auf den Sauerstoffgehalt der zu reduzierenden Oxide, die
10 1,2- bis 2,0fache, vorzugsweise die 1,3- bis 1,6fache, äqui-
valente Menge Calcium. Man benötigt somit z.B. je Mol TiO_2
2,4 bis 3,6 Mol Ca, je Mol Al_2O_3 3,6 bis 5,4 Mol Ca, je Mol
 V_2O_5 6,0 bis 9,0 Mol Ca.

15 Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz eines Boosters zu
dem Reaktionsgemisch. Unter einem Booster versteht man in
der Metallothermie eine Verbindung, die bei der metallo-
thermischen Reduktion mit starker exothermer Wärmetönung
reagiert. Beispiele derartiger Booster sind sauerstoffreiche
20 Verbindungen, wie z.B. Calciumperoxid, Natriumchlorat, Na-
triumperoxid, Kaliumperchlorat. Bei der Auswahl der Booster
hat man darauf zu achten, daß man keine Verbindungen ein-
bringt, die die Legierungsbildung als unerwünschter Legie-
rungspartner stören würden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren
25 hat sich in besonderer Weise Kaliumperchlorat als Booster
bewährt. Bei der Umsetzung von Kaliumperchlorat mit Calcium
erfolgt eine stark exotherme Reaktion. Außerdem ist Kalium-
perchlorat verhältnismäßig billig. Ein besonderer Vorteil
des Kaliumperchlorats besteht darin, daß es wasserfrei er-
30 hältlich und nicht hygroskopisch ist.

Die erfindungsgemäße Lehre, bei der calciothermischen Kore-
duktion einen Booster zu verwenden, steht in direktem Gegen-
satz zu der Lehre der DE-PS 935 456. Dort wird die Meinung
35 vertreten, daß die Reduktion unter so starker Wärmeentwick-
lung ablaufen würde, daß die entstehende Legierungsschmelze
oder das entstehende Pulver sehr grob anfallen würde. Die
DE-PS 935 456 lehrt deshalb, in solchen Fällen dem Reaktions-

gemisch indifferente, feuerfeste Verbindungen, insbesondere Oxide, zuzusetzen. Gerade der Zusatz eines Boosters führt aber beim erfindungsgemäßen Verfahren zu Legierungspulvern, bei denen die einzelnen Teilchen jeweils gleiche Zusammensetzung aufweisen und die zur Erzielung einer notwendig hohen Klopff- und Schüttdichte erforderliche Gestalt aufweisen.

Das Molverhältnis von zu reduzierenden Oxiden zu Booster beträgt 1 : 0,01 bis 1 : 0,2, vorzugsweise 1 : 0,03 bis 1 : 0,13. Der aus den Oxiden, Calcium und Booster bestehende Reaktionsansatz wird nun innig vermischt.

Es ist möglich, dem Reaktionsgemisch in der Stufe b) einen oder mehrere der gewünschten Legierungspulver in Form eines Metallpulvers einer Teilchengröße $\leq 40 \mu\text{m}$ zuzusetzen. Dies ist allerdings wegen der Probleme einer gleichmäßigen Verteilung des zugesetzten Metallpulvers im Oxidgemisch insbesondere nur dann zu empfehlen, wenn das entsprechende Oxid des Metalles bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen sublimiert und deshalb nicht in Stufe a) mit den anderen Oxiden gemeinsam ohne Verlust geglüht werden kann. Ein Beispiel für ein solches Metall ist Molybdän. Molybdäntrioxid sublimiert bei Temperaturen $> 760^\circ\text{C}$ und wird zweckmäßig in Stufe b) in Form eines Feinmetallpulvers zugesetzt. Die Mischung wird zu Grünlingen verpreßt. Diese Grünlinge werden in einen Reaktionstiegel eingefüllt. Es hat sich gezeigt, daß man einen guten Füllungsgrad erzielt, eine gleichmäßige Reaktion durch geeigneten Wärmetransport erreicht und gleichzeitig das reduzierte Reaktionsgut einwandfrei aus dem Tiegel entnehmen kann, wenn man Grünlinge mit zylindrischer Form verwendet. Die Grünlinge sollen etwa 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe aufweisen. Abweichungen von dieser Dimensionierung sind natürlich möglich.

Die Grünlinge werden nun in einen Reaktionstiegel eingefüllt. Man verwendet einen Reaktionstiegel, der unter den gegebenen Bedingungen chemisch und mechanisch stabil ist. Dabei haben sich insbesondere Tiegel aus Titanblechen bewährt.

In dem dritten Verfahrensschritt wird nun der Reaktionstiegel verschlossen, wobei sich im Verschlußdeckel ein Stutzen niedrigen Lumens befindet, durch welchen der Tiegel evakuiert werden kann. Der Reaktionstiegel wird in einen
5 beheizbaren Reaktionsofen eingebracht und auf einen Anfangsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ bar evakuiert. Der Reaktionstiegel wird nun auf eine Temperatur von 1000 bis 1300°C aufgeheizt. Dabei destilliert etwas Calcium in den Absaugstutzen, kondensiert dort und verschließt den Stutzen. Ein
10 derartig selbstverschließender Tiegel ist beispielsweise aus der DE-AS 11 24 248 bekannt. Im Reaktionstiegel stellt sich nun ein Druck ein, der dem Druck des Calciums bei der gegebenen Temperatur entspricht. Dabei kann das bei der Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernte, als Oxid gebundene
15 Calcium vernachlässigt werden, da die Nachbildung des gasförmigen Calciums schneller als die Wegreaktion erfolgt. Der Reaktionstiegel wird etwa 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 h, bei der Reaktionstemperatur belassen.

20 In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das bei der Reduktion des als Booster verwendeten Kaliumperchlorates gebildete gasförmige Kalium, welches vor dem Verschluß des Reaktionstiegels durch kondensierendes Calcium durch den Evakuierungsstutzen tritt, in
25 einem Zwischengefäß absorbiert, welches mit Silicagel gefüllt ist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß das gasförmige Kalium vom Silicagel in einer Form aufgenommen wird, daß
30 man das kaliumbeladene Silicagel gefahrlos an der Luft handhaben kann. Gibt man das so beladene Silicagel in Wasser, entwickelt sich langsam und über einen längeren Zeitraum Wasserstoff, so daß auf diese Weise das metallische Kalium gefahrlos aufgefangen und beseitigt werden kann.

35 Während der Reaktionsperiode wird der Booster, insbesondere das Kaliumperchlorat, reduziert. Neben metallischem Kalium bilden sich Calciumoxid und Calciumchlorid. Durch die hierbei freigesetzte Wärme wird die Reduktion der Metalloxide

- begünstigt und beschleunigt. Es tritt bei und nach der Reduktion die gewünschte Legierungsbildung ein. Die Schmelztemperatur der Legierung, die allseitig vom Calciumoxid umgeben ist, wird kurzzeitig überschritten. Dabei bilden sich, unterstützt durch das schmelzflüssige Calciumchlorid und unter Einwirkung der Oberflächenspannung, die Legierungsteilchen in der gewünschten Form angenäherter Kugelgestalt aus.
- 10 In der letzten Verfahrensstufe wird nun der Reaktionstiegel aus dem Ofen entnommen, der Tiegel geöffnet, das Reaktionsprodukt aus dem Tiegel entfernt und auf eine Korngröße ≤ 2 mm zerkleinert. Das Calciumoxid wird mit einem geeigneten Lösemittel, insbesondere verdünnten Säuren, z.B. verdünnter Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, oder Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure, ausgelaugt. Das zurückbleibende Legierungspulver wird neutral gewaschen und getrocknet.
- 20 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, einen oder mehrere der Verfahrensschritte unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Als Schutzgas wird insbesondere Argon verwendet. Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Verfahrensschritte unter Schutzgasatmosphäre durchführt, und zwar insbesondere einen oder mehrere der Verfahrensschritte
- 30 der Stufe a): Abkühlen der geglühten Oxidmischung, Zerkleinern der geglühten Oxidmischung,
- der Stufe b): Mischen des Reaktionsgemisches, Verpressen des Reaktionsgemisches zu Grünlingen, Einfüllen der Grünlinge in den Reaktionstiegel,
- 35 der Stufe c): Einbringen des Reaktionstiegels in den heizbaren Ofen,

der Stufe d): Entnehmen des Reaktionstiegels aus dem Reaktionsofen, Entfernen des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionstiegel, Zerkleinern, Auslaugen, Trocknen des Reaktionsproduktes.

5

Enthält das in der Verfahrensstufe c) erhaltene reduzierte Reaktionsprodukt Wasserstoff in unzulässiger Menge, empfiehlt es sich, das Reduktionsprodukt einer Vakuumbehandlung bei $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ bar bei einer Temperatur von 600 bis 1000°C, insbesondere 800 bis 900°C, für eine Zeit von 1 bis 8 h, vorzugsweise 2 bis 3 h, zu unterwerfen.

10

Das erfindungsgemäß erhaltene Legierungspulver weist infolge seiner Korngröße und Korngrößenverteilung die geforderte Klopfdichte von etwa ≥ 60 % der theoretischen Dichte auf. Es werden Klopfdichten bis nahe 70 % der Theorie erzielt. Die Untersuchung der Legierungspulver durch mikroskopische Schliffbildbetrachtung sowie mit der Mikrosonde beweisen eine gleichmäßige Zusammensetzung jedes einzelnen der Legierungsteilchen. Sie sind frei von Ausscheidungen, die die Sinterfähigkeit beeinträchtigen bzw. die mechanische Beanspruchbarkeit der durch isostatisches Heißpressen erhaltenen Formkörper verringern würden.

15

20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die bezüglich ihrer Eigenschaften untersuchten Normlegierungen, wie z.B. TiAl6V4; TiAl6V6Sn2; TiAl4Mo4Sn2; TiAl6Zr5Mo0,5Si0,25; TiAl2V11,5Zr11Sn2; TiAl3V10Fe3; einwandfrei herstellen.

25

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen zusätzlich darin, daß die Rohstoffe, nämlich die Oxide der Metalle, in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen. Sie bedürfen außer ihrer Reinigung keiner besonderen Aufarbeitung. Durch Wahl der Art und Menge der zu reduzierenden Metalloxide lassen sich die Legierungen in der gewünschten Zusammensetzung ohne weiteres herstellen. Die Ausbeuten sind beim erfindungsgemäßen Verfahren sehr hoch (> 96 %), da keine verlustbringenden Zwischenschritte, wie bei dem Verfahren des Standes der Technik, erforderlich

30

35

sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist deshalb besonders preisgünstig. Die apparativen Aufwendungen sind auf ein Minimum beschränkt. Die Reproduzierbarkeit der verfahrensgemäß hergestellten Legierungen ist groß. Es lassen sich
5 die sinterfähigen Legierungspulver unter Vermeidung von Umschmelzprozessen direkt aus in der Natur vorkommenden gereinigten Rohstoffen herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden
10 Beispiele noch näher erläutert.

Beispiel 1

15 Herstellung einer TiAl6V4-Legierung

1377,10 g TiO_2 , 85,63 g Al_2O_3 , 65,60 g V_2O_5 und 1601,20 g CaCO_3 werden homogen vermischt und bei 1100°C 12 h lang
20 geglüht. Das geglühte Mischoxid wird über einen Backenbrecher und eine Kegelmühle auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert und weist folgende Kornverteilungskurve auf:
(w/o = Gewichtsprozent)

> 500 μm	= 2,2 w/o	63 - 90 μm	= 23,8 w/o
25 355 - 500 μm	= 21,4 w/o	45 - 63 μm	= 11,0 w/o
250 - 355 μm	= 14,0 w/o	32 - 45 μm	= 3,8 w/o
180 - 250 μm	= 9,8 w/o	25 - 32 μm	= 1,2 w/o
125 - 180 μm	= 6,8 w/o	< 25 μm	= 0,2 w/o
90 - 125 μm	= 5,7 w/o		

30 Die Schüttdichte beträgt ca. $1,40 \text{ g/cm}^3$ und die Klopfdichte liegt bei ca. $2,30 \text{ g/cm}^3$. Nach dem Glühen beläuft sich die Ausbeute an gemischten Oxidphasen auf $2418,0 \text{ g} \approx 99,7 \%$.

35 1000 g dieses Mischoxids werden mit 1070,6 g Ca und 91,40 g KClO_4 ($\approx 0,08 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen miteinander vermischt und Grünlinge mit den Abmessungen von 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe daraus hergestellt. An-

schließlich werden diese Grünlinge bei einer Temperatur von 1150°C 8 h lang und bei einem Anfangsdruck von 1×10^{-5} bar im Titantiegel reduziert, nach der Reduktion auf eine Korngröße < 2 mm zerkleinert, das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, das erhaltene Legierungspulver vakuumbehandelt und getrocknet. Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt ca. 361,0 g $\approx 95,6$ %, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Das erhaltene Legierungspulver hat eine Schüttdichte von $1,96 \text{ g/cm}^3 \approx 44,95$ % und eine Klopfdichte von $2,56 \text{ g/cm}^3 \approx 58,6$ % der theoretischen Dichte.

Die Kornverteilungskurve weist folgende Zusammensetzung auf:

> 500 μm = 1,5 w/o	63 - 90 μm = 4,6 w/o
355 - 500 μm = 1,2 w/o	45 - 63 μm = 9,6 w/o
250 - 355 μm = 1,3 w/o	32 - 45 μm = 10,5 w/o
180 - 250 μm = 2,7 w/o	25 - 32 μm = 10,1 w/o
125 - 180 μm = 3,5 w/o	< 25 μm = 49,0 w/o
90 - 125 μm = 4,9 w/o	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

Al = 5,85 w/o
V = 3,93 w/o
Fe = 0,05 w/o
Si = < 0,05 w/o
H = 0,008 w/o
N = 0,0160 w/o
C = 0,07 w/o
O = 0,11 w/o
Ca = 0,07 w/o
Mg = < 0,01 w/o
Rest Ti

Die metallographische Untersuchung des Legierungspulvers ergibt, daß strukturhomogene Legierungspartikel vorliegen, wobei die Gefügebildung als lamellar bis feinglobular ein-

zuordnen ist. Eine homogene Verteilung zwischen einem hohen α - und geringen β -Anteil ist in der Legierung auszumachen.

5

Beispiel 2

Herstellung einer TiAl6V4-Legierung

10 Für eine zweite Legierung werden 1377,10 g TiO_2 , 85,63 g Al_2O_3 , 65,60 g V_2O_5 und 644,9 g MgO homogen vermischt und bei 1250°C ca. 12 h lang geglüht und das erhaltene geglühte Oxid wie im Beispiel 1 behandelt.

15 Das Mischoxid weist nach der Zerkleinerung folgende Kornverteilung auf:

	> 500 μm = 0,5 w/o	63 - 90 μm = 14,2 w/o
	355 - 500 μm = 0,2 w/o	45 - 63 μm = 21,4 w/o
	250 - 355 μm = 0,8 w/o	32 - 45 μm = 11,0 w/o
20	180 - 250 μm = 1,6 w/o	25 - 32 μm = 8,8 w/o
	125 - 180 μm = 5,4 w/o	< 25 μm = 19,8 w/o
	90 - 125 μm = 16,2 w/o	

25 Die Schüttdichte des zerkleinerten Mischoxids beträgt ca. 1,33 g/cm³, die Klopfdichte ca. 1,97 g/cm³. Nach der Glühung fällt das Mischoxid mit 2154,9 g $\approx$ 99,16 %iger Ausbeute an.

30 895 g des Mischoxids werden mit 1290 g Ca und 133 g KClO_4 ($\approx$ 0,12 Mol KClO_4 /Mol Legierungspulver) innig vermischt, bei 1100°C 12 h lang geglüht und wie unter Beispiel 1 weiterbehandelt.

35 Die Ausbeute an Titanlegierungspulver beträgt 365,5 g, das entspricht 96,75 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Das Legierungspulver weist eine Schüttdichte von 2,14 g/cm³ $\approx$ 48,97 % und eine Klopfdichte von 2,78 g/cm³ $\approx$ 63,76 %, bezogen auf die theoretische Dichte, auf.

Die Kornverteilungskurve des Legierungspulvers weist folgende Zusammensetzung auf:

	> 500 μm = 0,6 w/o	63 - 90 μm = 5,6 w/o
5	355 - 500 μm = 0,7 w/o	45 - 63 μm = 11,3 w/o
	250 - 355 μm = 0,8 w/o	32 - 45 μm = 25,9 w/o
	180 - 250 μm = 1,7 w/o	25 - 32 μm = 25,2 w/o
	125 - 180 μm = 2,7 w/o	< 25 μm = 21,6 w/o
	90 - 125 μm = 3,9 w/o	

10

Die chemische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung:

	Al = 5,96 w/o
	V = 3,96 w/o
15	Fe = 0,07 w/o
	Si = < 0,05 w/o
	H = 0,010 w/o
	N = 0,0120 w/o
	C = 0,08 w/o
20	O = 0,14 w/o
	Ca = 0,08 w/o
	Mg = 0,02 w/o
	Rest Ti

- 25 Aus den Ergebnissen der metallographischen Untersuchung läßt sich entnehmen, daß die Legierungspartikel die gleiche Struktur aufweisen, die weitgehend als lamellar bis feinglobular charakterisiert werden kann. Die Gefügestruktur zeigt außerdem, daß die Legierungspartikel eine homogene
- 30 α - und β -Phasenverteilung aufweisen.

Beispiel 3

35 Herstellung einer TiAl6V6Sn2-Legierung

1334,40 g TiO_2 , 103,90 g Al_2O_3 , 99,3 g V_2O_5 , 45,15 g SnO und 1601,2 g CaCO_3 werden innig bzw. homogen vermischt und

ca. 12 h bei 1250°C gegläht. Das geglähte Oxid wird über einen Backenbrecher und eine Kegelmühle auf eine Korngröße von $< 1 \text{ mm} \approx 1000 \text{ } \mu\text{m}$ zerkleinert und weist folgende Kornverteilungskurve auf:

5

$> 500 \text{ } \mu\text{m} = 0,8 \text{ w/o}$	$63 - 90 \text{ } \mu\text{m} = 18,9 \text{ w/o}$
$355 - 500 \text{ } \mu\text{m} = 0,9 \text{ w/o}$	$45 - 63 \text{ } \mu\text{m} = 20,3 \text{ w/o}$
$250 - 355 \text{ } \mu\text{m} = 1,5 \text{ w/o}$	$32 - 45 \text{ } \mu\text{m} = 12,0 \text{ w/o}$
$180 - 250 \text{ } \mu\text{m} = 2,4 \text{ w/o}$	$25 - 32 \text{ } \mu\text{m} = 8,0 \text{ w/o}$
$125 - 180 \text{ } \mu\text{m} = 6,9 \text{ w/o}$	$< 25 \text{ } \mu\text{m} = 13,8 \text{ w/o}$
$90 - 125 \text{ } \mu\text{m} = 14,3 \text{ w/o}$	

10

Die Schüttdichte des zerkleinerten Oxids beträgt $1,63 \text{ g/cm}^3$ und die Klopfdichte liegt bei $2,58 \text{ g/cm}^3$. Nach der Glühung fällt das Mischoxid mit einer Ausbeute von $2415,0 \text{ g} \approx 97,4 \%$ an.

15

1000 g dieses Mischoxids werden mit 1133,9 g Ca und 129,8 g KClO_4 ($0,12 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen vermischt, kompaktiert, bei 1150°C 8 h lang reduziert und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet. Die Ausbeute an Titanlegierungspulver beträgt 367,2 g, das entspricht 96,5 %, bezogen auf theoretische Ausbeute.

20

Das Legierungspulver hat eine Schüttdichte von $2,18 \text{ g/cm}^3 \approx 49,3 \%$ und eine Klopfdichte von $2,81 \text{ g/cm}^3 \approx 63,45 \%$ der theoretischen Dichte.

25

Die Kornverteilungskurve des Legierungspulvers weist folgende Zusammensetzung auf:

30

$> 500 \text{ } \mu\text{m} = 2,1 \text{ w/o}$	$63 - 90 \text{ } \mu\text{m} = 10,2 \text{ w/o}$
$355 - 500 \text{ } \mu\text{m} = 1,4 \text{ w/o}$	$45 - 63 \text{ } \mu\text{m} = 16,7 \text{ w/o}$
$250 - 355 \text{ } \mu\text{m} = 1,4 \text{ w/o}$	$32 - 45 \text{ } \mu\text{m} = 31,9 \text{ w/o}$
$180 - 250 \text{ } \mu\text{m} = 2,4 \text{ w/o}$	$25 - 32 \text{ } \mu\text{m} = 20,3 \text{ w/o}$
$125 - 180 \text{ } \mu\text{m} = 3,1 \text{ w/o}$	$< 25 \text{ } \mu\text{m} = 4,5 \text{ w/o}$
$90 - 125 \text{ } \mu\text{m} = 5,8 \text{ w/o}$	

35

Die chemische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung:

	Al	=	6,05	w/o
	V	=	5,80	w/o
5	Sn	=	1,90	w/o
	Fe	=	0,12	w/o
	Si	=	0,06	w/o
	H	=	0,012	w/o
	N	=	0,010	w/o
10	C	=	0,09	w/o
	O	=	0,145	w/o
	Ca	=	0,10	w/o
	Mg	=	< 0,01	w/o
	Rest Ti		.	

15

Die metallographische Untersuchung zeigt Legierungspartikel mit homogener Gefügestruktur und Phasenverteilung. Das Gefüge zeigt feinlamellare Struktur der α -Phase, die durch Zinnzusätze stabilisiert wird. Ti_3Al -Phasen, die die spanlose Formgebung behindern, sind nicht vorhanden.

20

Beispiel 4

25 Herstellung einer $TiAl_4Mo_4Sn_2$ -Legierung

1439,5 g TiO_2 , 72,5 g Al_2O_3 , 21,8 g SnO und 1601,2 g $CaCO_3$ werden homogen vermischt und bei $1250^\circ C$ ca. 12 h lang geglüht, anschließend wird das geglühte Mischoxid über einen Backenbrecher und eine Kegelmühle auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert. Das Mischoxid weist folgende Kornverteilungskurve auf:

30

	> 500 μm	=	1,2 w/o	63 - 90 μm	=	20,3 w/o
35	355 - 500 μm	=	2,1 w/o	45 - 63 μm	=	25,0 w/o
	250 - 355 μm	=	2,8 w/o	32 - 45 μm	=	14,0 w/o
	180 - 250 μm	=	3,6 w/o	25 - 32 μm	=	6,5 w/o
	125 - 180 μm	=	8,9 w/o	< 25 μm	=	3,5 w/o
	90 - 125 μm	=	11,9 w/o			

Die Schüttdichte des Mischoxids beträgt $1,84 \text{ g/cm}^3$ und die Klopfdichte liegt bei $2,76 \text{ g/cm}^3$. Die Ausbeute an verwendungsfähigem Mischoxid liegt bei $2358,0 \text{ g} \approx 98,1 \%$ der theoretischen Ausbeute.

5

1000 g dieses Mischoxids werden mit 24,90 g Mo-Pulver, 1109,1 g Ca und 115,3 g KClO_4 homogen vermischt, kompaktiert und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterbehandelt. Die Ausbeute an Titanlegierungspulver beträgt 384,8 g

10 $\approx 96,5 \%$ der theoretischen Ausbeute.

Das Legierungspulver weist eine Schüttdichte von $2,39 \text{ g/cm}^3$ $\approx 52,8 \%$ und eine Klopfdichte von $2,88 \text{ g/cm}^3 \approx 63,6 \%$ der theoretischen Dichte auf.

15

Die Kornverteilungskurve weist folgende Zusammensetzung auf:

	> 500 μm = 1,8 w/o	63 - 90 μm = 13,8 w/o
	355 - 500 μm = 2,5 w/o	45 - 63 μm = 18,8 w/o
20	250 - 355 μm = 3,4 w/o	32 - 45 μm = 32,4 w/o
	180 - 250 μm = 4,1 w/o	25 - 32 μm = 7,4 w/o
	125 - 180 μm = 7,3 w/o	< 25 μm = 2,5 w/o
	90 - 125 μm = 5,7 w/o	

25 Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

	Al = 3,80 w/o
	Mo = 4,20 w/o
30	Sn = 1,85 w/o
	Fe = 0,10 w/o
	Si = 0,08 w/o
	H = 0,010 w/o
	N = 0,009 w/o
35	C = 0,07 w/o
	O = 0,11 w/o
	Ca = 0,09 w/o
	Mg = < 0,01 w/o
	Rest Ti

Die metallographische Untersuchung zeigt Legierungspartikel mit homogener Gefügestruktur. Neben der stabilisierten α -Phase als Hauptanteil ist ein kleiner β -Anteil in den Legierungspartikeln vorhanden.

5

Beispiel 5

Herstellung einer $\text{TiAl}_6\text{Zr}_5\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{0,25}$ -Legierung

10

1379,9 g TiO_2 , 106,3 g Al_2O_3 , 63,3 g ZrO_2 , 10,7 g SiO_2 und 1601,2 g CaCO_3 werden homogen vermischt und bei 1250°C 12 h lang geglüht. Anschließend wird das geglühte Mischoxid über einen Backenbrecher und eine Kegelmühle auf eine Korngröße von $< 1 \text{ mm} \approx 1000 \mu\text{m}$ zerkleinert. Die Kornverteilungskurve weist folgende Zusammensetzung auf:

15

	$> 500 \mu\text{m} = 1,3 \text{ w/o}$	$63 - 90 \mu\text{m} = 12,1 \text{ w/o}$
	$355 - 500 \mu\text{m} = 17,4 \text{ w/o}$	$45 - 63 \mu\text{m} = 19,1 \text{ w/o}$
20	$250 - 355 \mu\text{m} = 11,3 \text{ w/o}$	$32 - 45 \mu\text{m} = 13,8 \text{ w/o}$
	$180 - 250 \mu\text{m} = 9,4 \text{ w/o}$	$25 - 32 \mu\text{m} = 3,8 \text{ w/o}$
	$125 - 180 \mu\text{m} = 6,2 \text{ w/o}$	$< 25 \mu\text{m} = 0,6 \text{ w/o}$
	$90 - 125 \mu\text{m} = 4,6 \text{ w/o}$	

25

Die Schüttdichte des Mischoxids liegt bei $2,12 \text{ g/cm}^3 \approx 48,11 \%$ und die Klopfdichte bei $2,54 \text{ g/cm}^3 \approx 57,65 \%$ der theoretischen Dichte. Die Ausbeute an verwendungsfähigem Mischoxid liegt bei 2425,0 g und entspricht 98,7 % der theoretischen Ausbeute.

30

1000 g dieses Mischoxids werden mit 1,91 g sehr feinkörnigem Molybdänmetallpulver, 1125,9 g Ca und 131,2 g KClO_4 (0,12 Mol KClO_4 /Mol Legierungspulver) homogen vermischt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet. Die Ausbeute an Titanlegierungspulver beträgt 369,4 g $\approx 96,6 \%$, bezogen auf die theoretische Ausbeute an Legierungspulver.

35

Das Legierungspulver weist eine Schüttdichte von $2,12 \text{ g/cm}^3$

≅ 48,11 % und eine Klopfdichte von $2,68 \text{ g/cm}^3 \cong 60,9 \%$ der theoretischen Dichte auf.

Das Legierungspulver weist folgende Kornverteilungskurve auf:

	> 500 μm = 1,1 w/o	63 - 90 μm = 18,4 w/o
	355 - 500 μm = 6,3 w/o	45 - 63 μm = 18,0 w/o
	250 - 355 μm = 4,4 w/o	32 - 45 μm = 7,6 w/o
10	180 - 250 μm = 11,2 w/o	25 - 32 μm = 4,3 w/o
	125 - 180 μm = 12,0 w/o	< 25 μm = 7,6 w/o
	90 - 125 μm = 8,9 w/o	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

	Al = 5,87 w/o
	Zr = 4,90 w/o
	Mo = 0,45 w/o
20	Si = 0,26 w/o
	H = 0,012 w/o
	N = 0,0180 w/o
	C = 0,08 w/o
	O = 0,15 w/o
25	Ca = 0,12 w/o
	Mg = < 0,01 w/o
	Rest Ti

Metallographische Untersuchungen zeigen, daß strukturhomogene Legierungspartikel vorliegen, wobei eine ausgeprägte, β -stabilisierte Gefügestruktur vorhanden ist, die dieser Legierung nach dem Sintern bekanntlich höhere Warmfestigkeiten verleihen.

Beispiel 6

Herstellung einer $\text{TiAl}_2\text{V}_{11,5}\text{Zr}_{11}\text{Sn}_2$ -Legierung

- 5 1245,22 g TiO_2 , 38,0 g Al_2O_3 , 207,5 g V_2O_5 , 149,4 g ZrO_2 ,
23,1 g SnO und 1601,2 g CaCO_3 werden innig bzw. homogen
vermischt und bei 1250°C 12 h lang geglüht. Das geglühte
Mischoxid wird über einen Backenbrecher und eine Kegelmühle auf eine Korngröße von $< 1 \text{ mm} \approx 1000 \mu\text{m}$ zerkleinert
10 und weist danach folgende Kornverteilungskurve auf:

	$> 500 \mu\text{m} = 3,2 \text{ w/o}$	$63 - 90 \mu\text{m} = 14,8 \text{ w/o}$
	$355 - 500 \mu\text{m} = 10,3 \text{ w/o}$	$45 - 63 \mu\text{m} = 18,1 \text{ w/o}$
	$250 - 355 \mu\text{m} = 11,0 \text{ w/o}$	$32 - 45 \mu\text{m} = 12,6 \text{ w/o}$
15	$180 - 250 \mu\text{m} = 12,5 \text{ w/o}$	$25 - 32 \mu\text{m} = 2,4 \text{ w/o}$
	$125 - 180 \mu\text{m} = 8,4 \text{ w/o}$	$< 25 \mu\text{m} = 0,3 \text{ w/o}$
	$90 - 125 \mu\text{m} = 5,9 \text{ w/o}$	

- Die Schüttdichte des geglühten Mischoxids beträgt $2,415 \text{ g/cm}^3$
20 $\approx 50,15 \%$ und die Klopfdichte $3,185 \text{ g/cm}^3 \approx 66,2 \%$ der
theoretischen Dichte. Die Ausbeute an verwertbaren Misch-
oxiden liegt bei 2412,2 g, das sind $94,2 \%$ der theore-
tischen Ausbeute.

- 25 1000 g dieses Mischoxids werden mit 1640,2 g Ca und 162,3 g
 KClO_4 ($0,10 \text{ Mol } \text{KClO}_4 / \text{Mol } \text{Legierungspulver}$) homogen ver-
mischt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet.
Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt $378,2 \text{ g} \approx 95,55 \%$
der theoretischen Ausbeute.

- 30 Das Legierungspulver weist eine Schüttdichte von $2,68 \text{ g/cm}^3$
 $\approx 55,65 \%$ und eine Klopfdichte von $3,13 \text{ g/cm}^3 \approx 65,1 \%$ der
theoretischen Dichte auf.

- 35 Das Legierungspulver weist folgende Kornverteilungskurve
auf:

	> 500 μm = 1,8 w/o	63 - 90 μm = 15,9 w/o
	355 - 500 μm = 5,8 w/o	45 - 63 μm = 14,1 w/o
	250 - 355 μm = 6,3 w/o	32 - 45 μm = 4,1 w/o
	180 - 250 μm = 10,2 w/o	25 - 32 μm = 8,9 w/o
5	125 - 180 μm = 13,2 w/o	< 25 μm = 12,9 w/o
	90 - 125 μm = 6,2 w/o	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

10

Al	=	1,90	w/o
V	=	11,20	w/o
Zr	=	10,70	w/o
Sn	=	1,80	w/o
15	Si	= < 0,05	w/o
	Fe	= < 0,05	w/o
	H	= 0,010	w/o
	N	= 0,014	w/o
	C	= 0,07	w/o
20	O	= 0,10	w/o
	Ca	= 0,10	w/o
	Mg	= < 0,01	w/o
	Rest	Ti	

25

Die metallographische Untersuchung des Legierungspulvers zeigt Partikel mit homogener Gefügestruktur und β -Stabilisierung. Sinterteile, aus diesen Legierungen hergestellt, ergeben Bauteile mit relativ hoher Bruchzähigkeit.

30

Beispiel 7

Herstellung einer TiAl3V10Fe3-Legierung

35

1325,2 g TiO_2 , 55,2 g Al_2O_3 , 168,6 g V_2O_5 , 39,4 g Fe_3O_4 und 1601,2 g CaCO_3 werden homogen vermischt und bei einer Temperatur von 1100°C 12 h lang gegläht. Anschließend wird das geglähte Mischoxid über einen Backenbrecher und eine

Kegelmühle auf eine Korngröße von $< 1 \text{ mm} \approx 1000 \text{ } \mu\text{m}$ zerkleinert. Danach weist die Kornverteilungskurve folgende Zusammensetzung auf:

5	$> 500 \text{ } \mu\text{m} = 1,8 \text{ w/o}$	$63 - 90 \text{ } \mu\text{m} = 18,2 \text{ w/o}$
	$355 - 500 \text{ } \mu\text{m} = 8,9 \text{ w/o}$	$45 - 63 \text{ } \mu\text{m} = 17,5 \text{ w/o}$
	$250 - 355 \text{ } \mu\text{m} = 10,3 \text{ w/o}$	$32 - 45 \text{ } \mu\text{m} = 10,1 \text{ w/o}$
	$180 - 250 \text{ } \mu\text{m} = 13,4 \text{ w/o}$	$25 - 32 \text{ } \mu\text{m} = 1,6 \text{ w/o}$
	$125 - 180 \text{ } \mu\text{m} = 9,3 \text{ w/o}$	$< 25 \text{ } \mu\text{m} = 0,1 \text{ w/o}$
10	$90 - 125 \text{ } \mu\text{m} = 7,5 \text{ w/o}$	

Die Schüttdichte des geglühten Mischoxids beträgt $2,314 \text{ g/cm}^3 \approx 49,61 \%$ und die Klopfdichte $3,012 \text{ g/cm}^3 \approx 64,6 \%$ der theoretischen Dichte. Die Ausbeute an verwertbaren Mischoxiden liegt bei $2398,6 \text{ g} \approx 96,5 \%$ der theoretischen Ausbeute.

1000 g dieses Mischoxides werden mit $2833,8 \text{ g Ca}$ und $147,95 \text{ g KClO}_4$ ($0,12 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen vermischt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet. Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt $360,8 \text{ g} \approx 94,8 \%$ der theoretischen Ausbeute.

Das Legierungspulver weist eine Schüttdichte von $2,410 \text{ g/cm}^3 \approx 51,7 \%$ und eine Klopfdichte von $2,981 \text{ g/cm}^3 \approx 63,9 \%$ der theoretischen Dichte auf.

Die Messung der Kornverteilungskurve des Legierungspulvers ergibt folgende Werte:

30	$> 500 \text{ } \mu\text{m} = 2,1 \text{ w/o}$	$63 - 90 \text{ } \mu\text{m} = 14,2 \text{ w/o}$
	$355 - 500 \text{ } \mu\text{m} = 4,7 \text{ w/o}$	$45 - 63 \text{ } \mu\text{m} = 16,0 \text{ w/o}$
	$250 - 355 \text{ } \mu\text{m} = 3,9 \text{ w/o}$	$32 - 45 \text{ } \mu\text{m} = 10,6 \text{ w/o}$
	$180 - 250 \text{ } \mu\text{m} = 8,4 \text{ w/o}$	$25 - 32 \text{ } \mu\text{m} = 12,9 \text{ w/o}$
35	$125 - 180 \text{ } \mu\text{m} = 11,2 \text{ w/o}$	$< 25 \text{ } \mu\text{m} = 7,0 \text{ w/o}$
	$90 - 125 \text{ } \mu\text{m} = 8,1 \text{ w/o}$	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

	Al	=	2,90	w/o
	V	=	10,20	w/o
	Fe	=	2,80	w/o
	Si	= <	0,05	w/o
5	H	=	0,012	w/o
	N	=	0,016	w/o
	C	=	0,07	w/o
	O	=	0,135	w/o
	Ca	=	0,11	w/o
10	Mg	= <	0,01	w/o
	Rest Ti			

Die metallographische Untersuchung der pulverförmigen Legierung zeigt Partikel mit homogener Gefügestruktur und stabilisierter α -Phase. Sinterteile, aus diesen Legierungspulvern hergestellt, sollen eine höhere Kriechfestigkeit aufweisen.

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Legierungspulver einen verfahrenstypischen Gehalt von 0,05 bis 0,15 Gew.-% Calcium enthalten. Diese Menge hat jedoch keinen Einfluß auf die Qualität und die Verarbeitbarkeit der Legierungspulver.

30

Beispiel 8

Herstellung einer TiAl6V4-Legierung

35 1377,10 g TiO_2 , 85,63 g Al_2O_3 , 65,60 g V_2O_5 und 1034,52 g CaO (1:1) werden homogen vermischt und bei 1000°C 18 h lang geglüht. Das geglühte Mischoxid wird über Backenbrecher, Kegel- und Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert und weist folgende Kornverteilungskurve auf:

	> 500 μm = -	63 - 90 μm = 8,4 w/o
	355 - 500 μm = 2,2 w/o	45 - 63 μm = 3,5 w/o
	250 - 355 μm = 8,6 w/o	32 - 45 μm = 1,3 w/o
	180 - 250 μm = 15,8 w/o	25 - 32 μm = 1,0 w/o
5	125 - 180 μm = 19,1 w/o	< 25 μm = 1,5 w/o
	90 - 125 μm = 38,6 w/o	

Die Schüttdichte beträgt ca. $1,45 \text{ g/cm}^3$. Die Klopfdichte ist $2,28 \text{ g/cm}^3$. Nach dem Glühen beläuft sich die Ausbeute auf 2605,8 g $\approx 98,7 \%$.

1000 g dieses Mischoxids werden mit 1051,62 g Ca (1 : 1,2 Mol und 228,50 g KClO_4 ($\approx 0,20 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen miteinander vermischt und Grünlinge mit den Abmessungen von 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe daraus hergestellt.

Anschließend werden diese Grünlinge in den Reaktionstiegel eingebracht, der Reaktionstiegel in den Ofen eingesetzt und der Ofen verschlossen. Der Reaktionsraum mit Reduktionstiegel wird bei Raumtemperatur bis auf einen Druck von $< 1 \times 10^{-4}$ bar evakuiert und anschließend bis auf 1300°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 2 h lang gehalten.

Nach der Reduktion wird das Reaktionsprodukt bis auf eine maximale Korngröße von $< 2 \text{ mm}$ zerkleinert, das zerkleinerte Reaktionsprodukt mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt, filtriert und neutralgewaschen. Das erhaltene Legierungspulver wird vakuumbehandelt und getrocknet. Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt 363,5 g $\approx 94,8 \%$, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Das erhaltene Legierungspulver weist eine Schüttdichte von $2,03 \text{ g/cm}^3 \approx 46,56 \%$ und eine Klopfdichte von $2,69 \text{ g/cm}^3 \approx 61,7 \%$ der theoretischen Dichte auf.

Die Kornverteilungskurve des Legierungspulvers weist folgende Zusammensetzung auf:

	> 250 μm = -	45 - 63 μm = 9,8 w/o
	180 - 250 μm = 2,6 w/o	32 - 45 μm = 13,2 w/o
	125 - 180 μm = 2,8 w/o	25 - 32 μm = 15,5 w/o
	90 - 125 μm = 4,4 w/o	< 25 μm = 46,4 w/o
5	63 - 90 μm = 5,2 w/o	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

10	Al = 5,95 w/o
	V = 4,05 w/o
	Fe = 0,03 w/o
	Si < 0,05 w/o
	H = 0,015 w/o
15	N = 0,013 w/o
	C = 0,06 w/o
	O = 0,16 w/o
	Ca = 0,06 w/o
	Mg $\leq$ 0,01 w/o
20	Rest Ti

Die metallographische Untersuchung des Legierungspulvers ergibt, daß strukturhomogene Legierungspartikel mit gleichmäßiger α - und β -Verteilung vorliegen. Der α -Anteil bei den Legierungspartikeln überwiegt. Die Ausbildung der einzelnen Phasen läßt sich als feinglobular bis lamellar einordnen.

Beispiel 9

30

Herstellung einer TiAl6V4-Legierung

35

1377,10 g TiO_2 , 85,63 g Al_2O_3 , 65,60 g V_2O_5 und 172,45 g CaO werden homogen miteinander vermischt (6 : 1) und bei 1300°C 6 h lang geglüht.

Das geglühte Mischoxid wird über einen Backenbrecher, Kegel- und Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße von < 1 mm zerklei-

nert und weist folgende Kornverteilungskurve auf:

	> 500 μm =	6,4 w/o	63 - 90 μm =	7,4 w/o
	355 - 500 μm =	11,9 w/o	45 - 63 μm =	5,3 w/o
5	250 - 355 μm =	23,6 w/o	32 - 45 μm =	4,9 w/o
	180 - 250 μm =	16,3 w/o	25 - 32 μm =	0,7 w/o
	125 - 180 μm =	13,1 w/o	< 25 μm =	0,3 w/o
	90 - 125 μm =	10,0 w/o		

10 Die Schüttdichte der geglühten, gemischten Oxidphasen beträgt $1,58 \text{ g/cm}^3$ und die Klopfdichte liegt bei ca. $2,48 \text{ g/cm}^3$. Nach dem Glühen ergibt sich eine Ausbeute von $1665,7 \text{ g} \approx 97,9 \%$, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

15 1000 g dieses Mischoxids werden mit $1991,80 \text{ g Ca}$ und $11,43 \text{ g KClO}_4$ ($\approx 0,01 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen miteinander vermischt und Grünlinge mit den Abmessungen von 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe daraus hergestellt.

20 Die Grünlinge werden anschließend in den Reaktionstiegel eingesetzt, der Reaktionstiegel in den Ofen eingebracht und danach der Ofen verschlossen. Der Reaktionsraum mit dem Reduktionstiegel wird anschließend bei Raumtemperatur bis auf einen Druck von $< 1 \times 10^{-6} \text{ bar}$ evakuiert und danach bis auf
25 1000°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 8 h lang gehalten.

Nach der Reduktion wird das Reaktionsprodukt auf eine Korngröße $< 2 \text{ mm}$ zerkleinert, anschließend mit Ameisensäure
30 ausgelaugt, vakuumbehandelt und getrocknet. Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt ca. $358 \text{ g} \approx 93,5 \%$, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Das erhaltene Legierungspulver hat eine Schüttdichte von
35 $1,91 \text{ g/cm}^3 \approx 43,80 \%$ und eine Klopfdichte von $2,76 \text{ g/cm}^3 \approx 63,6 \%$ der theoretischen Dichte.

Die Kornverteilungskurve weist folgende Zusammensetzung auf:

	> 500 μm =	5,9 w/o	63 - 90 μm =	4,1 w/o
	355 - 500 μm =	16,6 w/o	45 - 63 μm =	3,3 w/o
	250 - 355 μm =	18,3 w/o	32 - 45 μm =	1,9 w/o
	180 - 250 μm =	28,1 w/o	25 - 32 μm =	0,9 w/o
5	125 - 180 μm =	12,5 w/o	< 25 μm =	0,2 w/o
	90 - 125 μm =	8,0 w/o		

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

10	Al	=	6,04	w/o
	V	=	3,98	w/o
	Fe	=	0,03	w/o
	Si	<	0,05	w/o
15	H	=	0,010	w/o
	N	=	0,020	w/o
	C	=	0,05	w/o
	Ca	=	0,05	w/o
	Mg	$\approx$	0,01	w/o
20	Rest	Ti		

Die metallographische Untersuchung des Legierungspulvers ergibt, daß strukturhomogene Legierungspartikel vorliegen, wobei die Gefügeausbildung lamellar bis feinglobular vor-
25 liegt. Die Legierung besteht überwiegend aus einem hohen α -Anteil und geringem β -Anteil.

Beispiel 10

30

Herstellung einer TiAl3V10Fe3-Legierung

1325,2 g TiO_2 , 55,2 g Al_2O_3 , 168,6 g V_2O_5 , 39,4 g Fe_3O_4
und 260,1 g CaO (4 : 1) werden homogen vermischt und bei
35 1300°C 10 h lang geglüht.

Das geglühte Mischoxid wird über Backenbrecher, Kegel- und Schlagkreuzmühle auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert

und weist folgende Kornverteilungskurve auf:

	> 500 μm = 3,8 w/o	63 - 90 μm = 9,2 w/o
	355 - 500 μm = 4,1 w/o	45 - 63 μm = 6,1 w/o
5	250 - 355 μm = 19,1 w/o	32 - 45 μm = 2,8 w/o
	180 - 250 μm = 28,4 w/o	25 - 32 μm = 1,1 w/o
	125 - 180 μm = 13,2 w/o	< 25 μm = 0,4 w/o
	90 - 125 μm = 11,6 w/o	

10 Die Schüttdichte des Mischoxids beträgt $1,54 \text{ g/cm}^3$ und die Klopfdichte $2,49 \text{ g/cm}^3$. Nach dem Glühen beläuft sich die Ausbeute auf $1869,6 \text{ g} \approx 99,7 \%$ der theoretischen Ausbeute.

15 1000 g dieses Mischoxids werden mit $598,8 \text{ g Ca}$ (1 : 1,5) und $128,5 \text{ g KClO}_4$ ($\approx 0,05 \text{ Mol KClO}_4/\text{Mol Legierungspulver}$) homogen vermischt und Grünlinge mit den Abmessungen von 50 mm Höhe und 30 mm Durchmesser daraus hergestellt.

20 Anschließend werden diese Grünlinge in den Reaktionstiegel eingebracht und danach wird der Reaktionstiegel in den Ofen einchargiert und bei Raumtemperatur bis auf einen Druck von $< 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ evakuiert und anschließend bis auf 1200°C aufgeheizt. Die Reaktionszeit beläuft sich auf 6 h .

25 Nach der Reduktion wird das Reaktionsprodukt bis auf eine maximale Korngröße von $< 2 \text{ mm}$ zerkleinert, anschließend mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, vakuumbehandelt und getrocknet. Die Ausbeute an Legierungspulver beträgt $501,8 \text{ g} \approx 97,4 \%$, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

30 Das hergestellte Legierungspulver hat eine Schüttdichte von $2,43 \text{ g/cm}^3 \approx 53,3 \%$ und eine Klopfdichte von $2,978 \text{ g/cm}^3 \approx 65,2 \%$ der theoretischen Dichte.

35 Die Messung der Kornverteilungskurve des Legierungspulvers ergibt folgende Werte:

	> 500 μm = 3,6 w/o	63 - 90 μm = 10,1 w/o
	355 - 500 μm = 2,3 w/o	45 - 63 μm = 8,3 w/o
	250 - 355 μm = 6,7 w/o	32 - 45 μm = 1,1 w/o
	180 - 250 μm = 8,9 w/o	25 - 32 μm = 10,2 w/o
5	125 - 180 μm = 18,4 w/o	< 25 μm = 3,0 w/o
	90 - 125 μm = 27,3 w/o	

Die chemische Analyse des Legierungspulvers ergibt folgende Zusammensetzung:

10	Al = 2,85 w/o
	V = 10,10 w/o
	Fe = 2,80 w/o
	Si < 0,05 w/o
15	H = 0,013 w/o
	N = 0,018 w/o
	C = 0,06 w/o
	O = 0,145 w/o
	Ca = 0,08 w/o
20	Mg < 0,01 w/o
	Rest Ti

Die metallographische Untersuchung des Legierungspulvers zeigt Partikel mit homogener Gefügestruktur und stabilisierter α -Phase.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von sinterfähigen Legierungspulvern auf der Basis von Titan durch calciothermische Reduktion der Oxide der die Legierungen bildenden Metalle in Gegenwart indifferenten Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Titanoxid mit den Oxiden der anderen Legierungsbestandteile in, bezogen auf Metalle, den der gewünschten Legierung entsprechenden Mengen versetzt, Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Metalloxiden zu Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat von 1 : 1 bis 6 : 1 zugibt, das Gemisch homogenisiert, bei Temperaturen von 1000 bis 1300°C 6 bis 18 h glüht, abkühlt und auf eine Teilchengröße ≤ 1 mm zerkleinert,
 - b) kleinstückiges Calcium in einer, bezogen auf Sauerstoffgehalt der zu reduzierenden Oxide, 1,2- bis 2,0fachen äquivalenten Menge, sowie einen Booster in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Oxiden zu Booster von 1 : 0,01 bis 1 : 0,2 zugibt, diesen Reaktionsansatz vermischt, die Mischung zu Grünlingen verpreßt und in einen Reaktionstiegel einfüllt und verschließt,
 - c) den Reaktionstiegel in einen evakuierbaren und beheizbaren Reaktionsofen eingibt, den Reaktionstiegel auf einen Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ bar evakuiert und auf eine Temperatur von 1000 bis 1300°C für eine Dauer von 2 bis 8 h aufheizt, sodann abkühlt und
 - d) den Reaktionstiegel aus dem Reaktionsofen entnimmt, das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionstiegel entfernt und auf eine Korngröße ≤ 2 mm zerkleinert, sodann das Calciumoxid mit einem geeigneten Lösemittel, welches

das Legierungspulver nicht löst, auslaugt und das erhaltene Legierungspulver auswäscht und trocknet.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man in Stufe a) Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat in einem Molverhältnis von zu reduzierenden Metalloxiden zu Erdalkalioxid oder Erdalkalicarbonat von 1 : 1 bis 2 : 1 zugibt.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß in Stufe a) als Erdalkalioxid bzw. Erdalkalicarbonat Calciumoxid bzw. Calciumcarbonat verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß man einen oder mehrere der Verfahrensschritte der Stufe a): Abkühlen der geglühten Oxidmischung, Zerkleinern der geglühten Oxidmischung, der Stufe b): Mischen des Reaktionsgemisches, Verpressen des Reaktionsgemisches zu Grünlingen, Einfüllen der Grünlinge in den Reaktionstiegel, der Stufe c): Einbringen des Reaktionstiegels in den heizbaren Ofen, der Stufe d): Entnehmen des Reaktionstiegels aus dem Reaktionsofen, Entfernen des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionstiegel, Zerkleinern, Auslaugen, Trocknen des Reaktionsproduktes, unter Schutzgasatmosphäre durchführt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man dem Reaktionsgemisch in Stufe b) einen oder mehrere der gewünschten Legierungspartner in Form eines Metallpulvers einer Teilchengröße von $\leq 40 \mu\text{m}$ zusetzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man in Stufe b) ein Calciumgranulat einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 8 mm verwendet.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man als Booster Kaliumperchlorat verwendet.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß man das gasförmig aus dem Reaktionsofen austretende Kalium in Silicagel absorbiert.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man das in der Stufe c) erhaltene Reaktionsprodukt einer Vakuumbehandlung bei $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ bar, einer Temperatur von 600 bis 1000°C für eine Zeit von 1 bis 8 unterwirft.