



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 000 433 A1** 2009.09.03

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 000 433.2**

(22) Anmeldetag: **28.02.2008**

(43) Offenlegungstag: **03.09.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B22F 9/18** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Karaca, Ahmet, 38640 Goslar, DE; Sermond,  
Bernd, 35614 Aßlar, DE; Wilfing, Gerhard, 35091  
Cölbe, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium, legiert mit den Elementen Ni, Cu, Ta, W, Re, Os und Ir**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium, legiert mit den Elementen Ni, Cu, Ta, W, Re Os und Ir, bei dem ein Oxid von Ti und/oder Zr und/oder Hf mit einem Metallpulver der genannten Elemente und mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen, gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride), erhitzt wird bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt und anschließend gewaschen und getrocknet wird, wobei das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 20 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m<sup>2</sup>/g und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-% aufweist.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium, legiert mit den Elementen Ni, Cu, Ta, W, Re, Os und Ir.

**[0002]** Legierungspulver auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium werden in der Pyroindustrie, bei der Herstellung von elektrischen Zündern, beispielsweise in Airbags und Zündverzögerungselementen, als Gettermaterialien in Vakuumröhren, in Lampen, in Vakuumapparaturen und in Gasreinigungsanlagen eingesetzt. Wegen der sehr hohen Anforderungen an die Zuverlässigkeit der oben genannten Produkte, beispielsweise Airbagzünder, ist es wünschenswert, die Legierungspulver von Charge zu Charge reproduzierbar mit gleichbleibenden Eigenschaften herzustellen, insbesondere in Bezug auf Brennzeit, Zündpunkt, mittlere Korngröße, Korngrößenverteilung und Oxidationswert. Außerdem ist es wünschenswert, die genannten Eigenschaften von vornherein auf bestimmte Werte einstellen zu können.

**[0003]** Die Herstellung der Legierungspulver kann durch ein kombiniertes Reduktions- und Legierungsverfahren erfolgen. Dazu wird das Oxid von Titan ( $\text{TiO}_2$ ), Zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) oder Hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) zusammen mit den pulverförmigen Legierungselementen und einem Reduktionsmittel wie Calcium und/oder Calciumhydrid und/oder Magnesium und/oder Barium reduziert. Die Reduktion wird in einem geschlossenen, inertisierbaren Gefäß durchgeführt. Das oder die Reduktionsmittel werden in der Regel im Überschuss zugegeben. Nach der Reduktion werden die entstandenen Reduktionsmitteloxide durch Laugen mit Säure und nachfolgendem Waschen mit Wasser entfernt. Der Sauerstoffgehalt der erhaltenen Metalllegierungspulver liegt bei diesem Verfahren zwischen 1 und 5%.

**[0004]** Alternativ können die Legierungspulver auf der Basis von Ti, Zr, Hf aus dem jeweiligen Metall durch Hydrieren und Dehydrieren gewonnen werden (HDH-Verfahren). Das jeweilige Metall wird hydriert und kann in dieser dann spröden Form zu Pulver der gewünschten Feinheit mechanisch zerkleinert werden. Um Schädigungen durch Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff zu vermeiden, muss zur Hydrierung hoch reiner Wasserstoff verwendet werden. Die Zerkleinerung des hydrierten Metalls auf die gewünschte Korngröße muss ebenfalls in einer reinen Schutzgasatmosphäre erfolgen, beispielsweise Helium oder Argon. Zur nachfolgenden Entfernung des Wasserstoffs und Bildung der Legierung wird das Titan-, Zirconium- oder Hafnium-Metallhydridpulver und das jeweilige zu legierende Metallhydridpulver oder Metallpulver im Vakuum bei erhöhter Temperatur zersetzt und gleichzeitig legiert.

**[0005]** Von Nachteil der so hergestellten Legierungspulver ist unter anderem, dass diese keine reproduzierbare Brennzeit, keine reproduzierbare spezifische Oberfläche, keine reproduzierbare Korngrößenverteilung und keinen reproduzierbaren Zündpunkt aufweisen.

**[0006]** Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

**[0007]** Es wird ein Pulver einer Zirconiumlegierung vorgestellt, das eine Brennzeit von 4 s/50 cm (Sekunde pro 50 cm) bis 2000 s/50 cm und einen Zündpunkt von 160°C bis 400°C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweist. Die Brennzeit, ausgedrückt in s/50 cm, wird dabei wie folgt bestimmt: Die zu prüfende Substanz wird zunächst zur Beseitigung störender Agglomerate über zwei Siebe mit Maschenweiten von 250 µm und 45 µm abgesiebt. Gegebenenfalls kann die Probe dabei mit einem Pinsel vorsichtig bewegt werden. Zur Bestimmung der Brennzeit wird das Feingut verwendet, welches das 45 µm-Sieb passiert hat. 15 g der Probe werden lose auf eine folgend beschriebene Metallrinne gegeben, mit einer Pappkarte glatt gestrichen und der Überschuss durch Abstreifen entfernt. Die Metallrinne ist mit zwei Markierungen versehen, die in einem Abstand von 500 mm voneinander angebracht sind. Vor der Anfangsmarkierung wird zusätzlich eine etwa erbsengroße Substanzmenge aufgetragen und mit einem Brenner entzündet. Mit Hilfe einer Zeitaufnahme wird nun die Zeit ermittelt, die der Brennvorgang zum Durchlaufen der Strecke zwischen Anfangs- und Endmarkierung benötigt. Das Analyseergebnis der Brennzeit wird in der Dimension [s/50 cm] (Sekunde pro 50 cm) angegeben. Die Brennrinne mit den Abmessungen 3 mm × 2 mm ist in einen Flachstahl mit den Abmessungen 40 mm × 9,4 mm × 600 mm eingearbeitet.

**[0008]** Der Zündpunkt wird dabei wie folgt bestimmt: 10 g der zu prüfenden Substanz werden in einen vorgewärmten, so genannten "Zündblock" eingebracht und es wird die Temperatur gemessen, bei der Selbstzündung eintritt. Der Zündblock, bestehend aus einem eisernen Würfel mit einer Kantenlänge von 70 mm mit Material- und Thermoelementbohrungen (20 mm und 8 mm Durchmesser, jede Bohrung 35 mm tief, Abstand der Bohrungsmittelpunkte: 18 mm), wird nach Einsetzen des Thermometers oder Thermoelements in die dafür vorgesehene Bohrung mit einem Gebläsebrenner auf eine knapp unterhalb der Zündtemperatur liegende Temperatur vorgeheizt. Dieser Punkt wird durch eine Vorprobe ermittelt. In die Materialbohrung des vorgeheizten Zündblockes wird nun eine Spatelspitze (10 g) des zu untersuchenden Metallpulvers oder Hydrides eingetragen und der Block mit maximaler Gebläseflamme so lange erhitzt, bis das Pulver sich von selbst entzündet. Die dabei erreichte Temperatur ist der Zündpunkt.

**[0009]** Weiterhin ist es wünschenswert, dass die Metalllegierungspulver einen Gehalt von mindestens 75 Gew.-% Metall bzw. Metallhydrid, bevorzugt mindestens 88 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, einen mittleren Korndurchmesser von 1 bis 15  $\mu\text{m}$ , eine bevorzugte Korngrößenverteilung  $d_{50}$  (gemessen mittels Laserbeugung) von 1 bis 20  $\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

**[0010]** Der mittlere Korndurchmesser wird mit einem "Fisher Sub-Sieve Size Korngrößenbestimmer" (im folgenden FSSS genannt) bestimmt. Eine Beschreibung dieser Messmethode findet sich in den "Instructions, Fisher Model 95 Sub-Sieve Sizer, Catalog No. 14-311, Part No. 14579 (Rev. C), published 01-94" von Fisher Scientific. Auf diese Messbeschreibung wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

**[0011]** Gelöst wird die Aufgabe weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium, legiert mit den Elementen Ni, Cu, Ta, W, Re Os und Ir, bei dem ein Oxid der Basiselemente mit einem Reduktionsmittel und dem zu legierenden Metall gemischt und diese Mischung in einem Ofen unter Argonatmosphäre, gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride), erhitzt wird, bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt wird und anschließend gewaschen und getrocknet wird, wobei das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 1 bis 6  $\mu\text{m}$ , eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 1 bis 12  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt von 1 bis 8  $\text{m}^2/\text{g}$ , und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-%, bevorzugt 96 Gew.-% und besonders bevorzugt 99 Gew.-%, aufweist.

**[0012]** Der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt jeweils < 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,08 Gew.-% (jeweils gerechnet als Oxid). Der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Gew.-% (gerechnet als  $\text{SiO}_2$ ). Der Anteil an Na-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,05 Gew.-% (gerechnet als  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,2 Gew.-% (gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Der Glühverlust des Oxids bei 1000°C (Gewichtskonstanz) beträgt bevorzugt < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,5 Gew.-%. Die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids beträgt bevorzugt 800 bis 1600  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Das Oxid kann bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO, CaO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$  ersetzt sein.

**[0013]** Es wurde gefunden, dass bei der gezielten Auswahl der oxidischen Rohstoffe mit den beschriebenen Eigenschaften und anschließender Durchführung des Verfahrens Produkte erhalten werden, die

eine Brennzeit von 10 s/50 cm bis 3000 s/50 cm, eine Zündenergie von 1  $\mu\text{J}$  bis 10 mJ, eine mittlere Korngröße von 1 bis 8  $\mu\text{m}$ , eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , einen Zündpunkt von 160°C bis 400°C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweisen, wobei jeweils reproduzierbare Korngrößenverteilungen erhalten werden. Die Kombination von durchschnittlicher Korngröße und spezifischer Oberfläche in den jeweils angegebenen Bereichen der oxidischen Ausgangsverbindung führt zusammen mit dem angegebenen Mindestgehalt zum gewünschten Produkt.

**[0014]** Als Reduktionsmittel können bevorzugt eingesetzt werden: Erdalkalimetalle und Alkalimetalle und deren jeweiligen Hydride. Besonders bevorzugt sind Magnesium, Calcium, Calciumhydrid und Barium oder definierte Mischungen davon. Bevorzugt hat das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 99,5 Gew.-%.

**[0015]** Je nach Anteil des Legierungsmittels werden pulverförmige reine Metalllegierungspulver, teilweise hydrierte Metalllegierungspulver oder Metallhydridlegierungspulver erhalten. Je höher der Wasserstoffgehalt und je höher der Anteil des Legierungselements des Verfahrensproduktes ist, desto größer ist die Brennzeit, d. h. das Metalllegierungspulver brennt langsamer, und desto höher ist der Zündpunkt (Metalllegierungspulver zündet bei höheren Temperaturen) und jeweils umgekehrt.

**[0016]** Die Laugung des Reaktionsproduktes wird bevorzugt mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen, die besonders bevorzugt in geringem Überschuss eingesetzt wird.

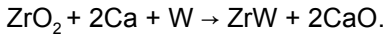
**[0017]** Die Erfindung wird im Folgenden an Hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung eines Zirconium/Wolfram-Legierungspulvers, Zielzusammensetzung 50/50 (Zr/W)

**[0018]** 21,6 kg  $\text{ZrO}_2$  (pulverförmiges Zirconiumoxid, natürlicher Baddeleyit) mit folgenden Eigenschaften:  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  min. 99,0%,  $\text{HfO}_2$  1,0 bis 2,0%,  $\text{SiO}_2$  max. 0,5%,  $\text{TiO}_2$  max. 0,3%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  max. 0,1%, Glühverlust max. 0,5%, mittlere Korngröße (FSSS) 4 bis 6  $\mu\text{m}$ , Anteil an monokliner Kristallstruktur min. 96%, spezifische Oberfläche (nach BET) 0,5 bis 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$  und

16,0 kg Wolfram-Metallpulver mit folgenden Eigenschaften: W min. 99,95% (ohne Sauerstoff), Sauerstoff max. 0,5%, Al max. 10 ppm, Cr max. 80 ppm, Cu max. 5 ppm, Fe max. 100 ppm, Mo max. 100 ppm, Na max. 20 ppm, Ni max. 100 ppm, Si max. 30 ppm, durchschnittliche Partikelgröße (FSSS) 0,7  $\mu\text{m} + - 0,1 \mu\text{m}$ , Klopfdichte 0,150 bis 0,220  $\text{dm}^3/\text{kg}$ , Schüttdichte 0,570 bis 0,740  $\text{g}/\text{l}$  und

31,5 kg Calcium in Form von Granulat mit folgenden Eigenschaften: Ca min. 99,3%, Mg max. 0,7%, wurden zusammen in einem Mischfass 20 Minuten unter Argonatmosphäre gemischt. Dann wurde das Gemisch in einen Behälter eingetragen. Der Behälter wurde in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Überdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Der Reaktionsofen wurde in einer Stunde auf eine Temperatur von ca. 1250°C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:

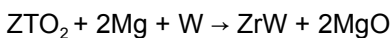


**[0019]** Sechzig Minuten nach dem Einschalten der Ofenheizung wurde diese wieder abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50°C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde eine Zirconium/Wolfram-Metallpulverlegierung mit folgender Analyse: 96,1% Zr + Hf + W, 2,2% Hf, 0,7% O, 0,06% H, 0,38% Mg, 0,076% Fe, 0,25% Al, 1,2 µm mittlere Korngröße, Korngrößenverteilung d50: 2,8 µm, spezifische Oberfläche: 0,5 m<sup>2</sup>/g, Zündpunkt: 220°C, Brennzeit: 55 s/50 cm.

Beispiel 2: Herstellung von Zirconium/Wolfram-Legierungspulver, Zielzusammensetzung 50/50 (Zr/W)

**[0020]** 16,2 kg ZrO<sub>2</sub> (pulverförmiges Zirconiumoxid) mit folgenden Eigenschaften: ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> min. 99,0%, HfO<sub>2</sub> 1,0 bis 2,0%, SiO<sub>2</sub> max. 0,2%, TiO<sub>2</sub> max. 0,25%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> max. 0,02%, Glühverlust max. 0,4%, mittlere Korngröße (FSSS) 3 bis 5 µm, Anteil an monokliner Kristallstruktur min. 96%, spezifische Oberfläche (nach BET) 3,0 bis 4,0 m<sup>2</sup>/g und 12,0 kg Wolfram-Metallpulver mit folgenden Eigenschaften: W min. 99,95% (ohne Sauerstoff), Sauerstoff max. 0,5%, Al max. 10 ppm, Cr max. 80 ppm, Cu max. 5 ppm, Fe max. 100 ppm, Mo max. 100 ppm, Na max. 20 ppm, Ni max. 100 ppm, Si max. 30 ppm, durchschnittliche Partikelgröße (FSSS) 0,7 + - 0,1 µm, Klopfdichte 0,150 bis 0,220 dm<sup>3</sup>/kg, Schüttdichte 0,570 bis 0,740 g/l und 7,2 kg Mg (Magnesium in Form von Spänen) mit folgenden Eigenschaften: Mg min. 99,5%, Schüttdichte max. 0,3 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup>

wurden analog Beispiel 1 in einem Behälter in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wurde auf 1050°C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:

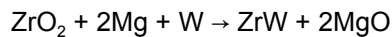


**[0021]** Die Ofenheizung wurde 20 Minuten nach Start der Reduktion abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50°C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter

Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde eine Zirconium/Wolfram-Metallpulverlegierung mit folgender Analyse: 97,9% Zr + Hf + W, 53% Zr, 0,9% Hf, 44% W, 0,083% Fe, 0,075% Al, 0,19% Mg, 0,087% Si, 0,04% H, mittlere Korngröße 1,2 µm, Korngrößenverteilung d50: 2,6 µm, Zündpunkt: 200°C, Brennzeit: 44 s/50 cm.

Beispiel 3: Herstellung von Zirconium/Wolfram-Legierungspulver, Zielzusammensetzung 40/60 (Zr/W)

**[0022]** 13,0 kg ZrO<sub>2</sub> (pulverförmiges Zirconiumoxid) mit folgenden Eigenschaften: ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> min. 99,0%, HfO<sub>2</sub> 1,0 bis 2,0%, SiO<sub>2</sub> max. 0,2%, TiO<sub>2</sub> max. 0,25%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> max. 0,02%, Glühverlust max. 0,4%, mittlere Korngröße (FSSS) 3 bis 5 µm, Anteil an monokliner Kristallstruktur min. 96%, spezifische Oberfläche (nach BET) 3,0 bis 4,0 m<sup>2</sup>/g und 14,4 kg W Metallpulver mit folgenden Eigenschaften: W min. 99,95% (ohne Sauerstoff), Sauerstoff max. 0,5%, Al max. 10 ppm, Cr max. 80 ppm, Cu max. 5 ppm, Fe max. 100 ppm, Mo max. 100 ppm, Na max. 20 ppm, Ni max. 100 ppm, Si max. 30 ppm, durchschnittliche Partikelgröße (FSSS) 0,7 + - 0,1 µm, Klopfdichte 0,150 bis 0,220 dm<sup>3</sup>/kg, Schüttdichte 0,570 bis 0,740 g/l und 5,8 kg Mg (Magnesium in Form von Spänen) mit folgenden Eigenschaften: Mg min. 99,5%, Schüttdichte max. 0,3 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup> wurden analog Beispiel 1 in einem Behälter in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wurde auf 1050°C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:



**[0023]** Die Ofenheizung wurde 20 Minuten nach Start der Reduktion abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50°C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde eine Zirconium/Wolfram-Metallpulverlegierung mit folgender Analyse: 97,8% Zr + Hf + W, 41% Zr, 0,78% Hf, 56% W, 0,028% Fe, 0,090% Al, 0,14% Mg, 0,097% Si, 0,14% H, 1,2 µm mittlere Korngröße, Korngrößenverteilung d50: 2,2 µm, Zündpunkt: 200°C, Brennzeit: 37 s/50 cm.

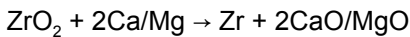
Beispiel 4: Herstellung von Zirconium/Nickel-Legierungspulver, Zielzusammensetzung 70/30 (Zr/Ni)

**[0024]** 36 kg ZrO<sub>2</sub> (pulverförmiges Zirconiumoxid) mit folgenden Eigenschaften: ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> min. 98,5%, HfO<sub>2</sub> 1,0 bis 2,0%, SiO<sub>2</sub> max. 0,6%, TiO<sub>2</sub> max. 0,15%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> max. 0,05%, Na<sub>2</sub> bis max. 0,3%, Glühverlust max. 0,5%, mittlere Korngröße (FSSS) 1,7 bis 2,3 µm und 26,4 kg Ca (Calcium in Form von Spänen) mit folgenden Eigenschaften: Ca min. 98,5%, Mg max. 0,5%

und

2,0 kg Mg (Magnesium in Form von Spänen) mit folgenden Eigenschaften: Mg min. 99,5%, Schüttdichte max. 0,3 bis 0,4 g/cm<sup>3</sup>

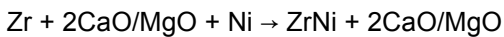
wurden zusammen in einem Mischfass 20 Minuten unter Argonatmosphäre gemischt. Dann wurde das Gemisch in einen Behälter eingetragen. Der Behälter wurde in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Überdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Der Reaktionsofen wurde in einer Stunde auf eine Temperatur von ca. 1250°C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:



**[0025]** Sechzig Minuten nach dem Einschalten der Ofenheizung wurde diese wieder abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50°C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit

13 kg Ni (Pulver) mit folgenden Eigenschaften: C max. 0,1%, Fe max. 0,01%, O max. 0,15%, S max. 0,002%, mittlere Korngröße (FSSS) 4 bis 6 µm in einem Mischer 30 min gemischt.

**[0026]** Dann wurde das Gemisch in einen Behälter eingetragen. Der Behälter wurde in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Überdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Der Reaktionsofen wurde auf Temperaturen von 500°C bis 1000°C aufgeheizt. Nach Beendigung der Legierungsreaktion:



wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde ein Zirconium/Nickel-Legierungspulver mit folgender Analyse: 98,3% Zr + Ni (inkl. Hf), Zr 70,2%, Ni 28,1%, Hf 1,4%, Ca 0,09%, Fe 0,046%, Al 0,13%, S 0,003%, Brennzeit: 210 s/50 cm, Zündpunkt: 40°C, mittlere Korngröße (FSSS): 4,2 µm.

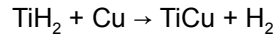
Beispiel 5: Herstellung von Titan/Kupfer-Legierungspulver, Zielzusammensetzung 75/25 (Ti/Cu)

**[0027]** 1,2 kg TiH<sub>2</sub> (pulverförmiges Titanhydrid) mit folgenden Eigenschaften: TiH<sub>2</sub> min. 98,8%, H min. 3,8%, N max. 0,3%, Mg max. 0,04%, Fe max. 0,09%, Cl max. 0,06%, Ni max. 0,05%, Si max. 0,15%, C max. 0,03%, mittlere Korngröße (FSSS) 3 bis 6 µm und

10,0 kg Cu (Kupfer in Form von Pulver) mit folgenden Eigenschaften: Cu min. 99,3%, Schüttdichte 2,6 bis 2,8 kg/dm<sup>3</sup>, Siebanalyse 325 mesh 50 bis 65 µm, Siebanalyse 150 mesh 10 bis 20 µm

wurden zusammen in einem Mischfass 20 Minuten unter Argonatmosphäre gemischt. Dann wurde das

Gemisch in Chargen von 5 kg auf Bleche aufgebracht. Die Bleche wurden in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Oberdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Danach erfolgte die Evakuierung des Ofens. Der Reaktionsofen wurde in mehreren Schritten innerhalb von 6 Stunde unter Vakuum auf eine max. Temperatur von ca. 800°C aufgeheizt. Die Reaktion läuft folgendermaßen ab:



**[0028]** Nach ungefähr 4 h (abhängig vom Druck im Ofen) wurde die Ofenheizung abgeschaltet. Nachdem der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt war wurde die Masse herausgenommen und die Agglomerate aufgebrochen. Erhalten wurde eine TiCu-Legierung mit folgender Analyse: 72,4% Ti, 25,3% Cu, 1,4% O, 0,02% H, 0,05% Al, 0,02% Fe, 0,005% Mg, Cd < 0,001%, Zn < 0,002%, Hg < 0,0002%, Korngrößenverteilung d50: 17,7%, mittlere Korngröße (FSSS): 9,4 µm.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Instructions, Fisher Model 95 Sub-Sieve Sizer, Catalog No. 14-311, Part No. 14579 (Rev. C), published 01-94" von Fisher Scientific [\[0010\]](#)
- EN ISO 787-11 [\[0012\]](#)
- DIN 53194 [\[0012\]](#)

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern auf der Basis von Titan, Zirconium und Hafnium, legiert mit den Elementen Ni, Cu, Ta, W, Re Os und Ir, bei dem ein Oxid von Ti und/oder Zr, und/oder Hf einem Metallpulver der oben genannten Elemente und mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen in Argonatmosphäre, gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride), erhitzt wird, bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt und anschließend gewaschen und getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße (FSSS) von 0,5 bis 20 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m<sup>2</sup>/g und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungselemente eine Korngröße von 0,5 bis 15 µm aufweisen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungselemente einen Mindestgehalt von 99,5 Gew.-% aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-, Fe- und Al-Verunreinigungen in den Legierungselementen < 0,1 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in dem Ofen auf 800 bis 1400°C erhitzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Gemisches unter He und/oder Ar und/oder H<sub>2</sub> und/oder N<sub>2</sub> durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße von 1 bis 6 µm aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 12 m<sup>2</sup>/g aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 8 m<sup>2</sup>/g aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 96 Gew.-% aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch ge-

kennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils < 0,2 Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils < 0,1 Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid < 1,5 Gew.-% (gerechnet als SiO<sub>2</sub>) beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an SiO<sub>2</sub> Verunreinigungen im Oxid < 0,3 Gew.-% (gerechnet als SiO<sub>2</sub>) beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Na-Verunreinigungen im Oxid < 0,05 Gew.-% (gerechnet als Na<sub>2</sub>O) beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid < 0,2 Gew.-% (gerechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) beträgt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Glühverlust des Oxids bei 1000°C (Gewichtskonstanz) < 1 Gew.-% beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids 800 bis 1600 kg/m<sup>3</sup> beträgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder CeO<sub>2</sub> ersetzt ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Erdalkalimetalle und/oder Alkalimetalle und/oder deren Hydride eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Mg, Ca, CaH<sub>2</sub>, oder Ba eingesetzt werden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Laugung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure vorgenommen wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen