



(11) **EP 1 731 631 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.2012 Patentblatt 2012/12

(51) Int Cl.:
C25D 3/66 ^(2006.01) **C25C 3/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06114825.0**

(22) Anmeldetag: **01.06.2006**

(54) **Herstellung eines Verbundwerkstoffs**

Production of a composite material

Fabrication d' un matériau composite

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **08.06.2005 DE 102005026267**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.12.2006 Patentblatt 2006/50

(73) Patentinhaber: **Deutsches Zentrum für Luft- und
Raumfahrt e.V.
51147 Köln (DE)**

(72) Erfinder:
• **Hausmann, Joachim
50670, Köln (DE)**
• **Arnold Alexander
52223 Stolberg (DE)**

• **Friedrich Bernd
52159 Roetgen (DE)**

(74) Vertreter: **von Kreisler Selting Werner
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-2005/019501 DE-A1-102004 002 343
US-A- 2 722 509 US-A- 3 498 890**

• **"Preparing aluminum-titanium alloy by direct
electrolysis with carbon anode containing
titanium oxide" DERWENT,, 1. Januar 1900
(1900-01-01), XP002325420 & CN 1 376 813 A
(ZHENGZHOU INST OF LIGHT METALS [CN] INT
EPODOC Caesar accession number) 30. Oktober
2002 (2002-10-30)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

[0002] Aus Lagerstätten werden Metalle häufig in Form von Metalloxiden abgebaut. Zur Gewinnung des Metalls werden abhängig vom Erz mehr oder weniger aufwendige Prozesse zur Reduktion der Oxide und Reinigung von Fremdstoffen eingesetzt. Nachfolgend wird dies an Hand der Herstellung von Titan näher erläutert.

[0003] Zur Reduktion von Titanoxiden wird in der Regel der Kroll-Prozess eingesetzt (W. Kroll, Production of Ductile Titanium, Transact. Electrochem. Soc. 78 (1940), S. 35-37). Ausgangsprodukt hierfür ist Rutil (TiO_2) oder Ilmenit (FeTiO_3), das nach der bergbaulichen Gewinnung aufbereitet wird. Wesentlich für den Prozess ist die Chlorierungs-Zwischenstufe, die aus Titanoxiden Titantetrachlorid (TiCl_4) erzeugt und Verunreinigungen abtrennt. Die Endreduktion des TiCl_4 zum Titan erfolgt mit Magnesium. Das dabei entstehende Magnesiumchlorid wird elektrolytisch zerlegt und dem Kreislauf wieder als Chlor und Magnesium zugeführt. Endprodukt dieses Verfahrens ist ein poröser, aber reiner Titanschwamm. Der Prozess besteht aus einer Kette mehrerer Teilprozesse. Hierdurch ergibt sich apparativ als auch energetisch ein erheblicher Aufwand.

[0004] Der nach dem Kroll-Prozess oder einem beliebigen anderen Prozess gewonnene Titanschwamm kann durch Umschmelzen, Zulegieren weiterer Elemente, Schmieden oder Walzen zu Halbzeugen verarbeitet werden, aus denen entsprechende Bauteile hergestellt werden können. Für extreme Anwendungen in Bezug auf Festigkeit und Steifigkeit ist auch die Weiterverarbeitung zu Titanmatrix-Verbundwerkstoffen (TMC) möglich. Hierzu existieren eine Reihe von Verfahren, von denen eines im Folgenden kurz dargestellt wird. Ausgangsstoff der bestehenden Verfahren ist stets ein Halbzeug einer Titanlegierung.

[0005] Die Schwierigkeit in der Herstellung von TMCs liegt im hohen Schmelzpunkt und der Reaktionsfreudigkeit der Titanlegierungen. Daher wurden Verfahren entwickelt, die eine Verbundherstellung unterhalb der Matrixschmelztemperatur ermöglichen. Eine möglichst geringe Prozesstemperatur in Verbindung mit kurzen Zykluszeiten ist die Voraussetzung für eine Minimierung schädlicher Reaktionsprodukte.

[0006] Die Verwendung relativ dicker Monofilamente (Dicke zwischen 100 und 140 μm) aus Siliziumkarbid ermöglicht Verfahren, die mit feineren Fasern nicht rationell wären. Dies sind beispielsweise Verfahren, bei denen die einzelnen Fasern mit dem Matrixmaterial beschichtet werden. Über die Beschichtungsdicke wird der Faservolumengehalt eingestellt. Die beschichteten Fasern werden gebündelt und in einer Hülse aus dem Matrixmaterial verkapselt. In einem anschließenden Pressvorgang in einer Heiß-Isostatischen-Pressen wird der Verbund bei etwa 1900 bar und in einem Temper-

aturbereich von 920 bis 980°C konsolidiert (Leyens, C., Hausmann, J., Kumpfert, J., Langfaserverstärkte Titanmatrix-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen, in Titan und Titanlegierungen, Peters, M., Leyens, C., Hrsg. 2002, Wiley-VCH: Weinheim. S. 321-350). Durch dieses Verfahren erhält man einen Verbundwerkstoff von höchster Qualität. Im Gegensatz zu anderen Verfahren lässt sich eine nahezu ideal hexagonale Faseranordnung erreichen. Ein gegenseitiges Berühren der Fasern ist durch die Faserbeschichtung nahezu ausgeschlossen. Dies ist die Grundvoraussetzung für exzellente mechanische Eigenschaften. Zusätzlich zu dem zuvor beschriebenen Prozess zur Titanherstellung sind zur Herstellung der Titanmatrix-Verbundwerkstoffe eine Reihe weiterer Prozessschritte erforderlich. Daher ist der Aufwand zur Herstellung von Titanmatrix-Verbundwerkstoffen nochmals erheblich höher als der zur Herstellung von Titan und Titanlegierungen. Dieser Sachverhalt betrifft allerdings nicht nur Titanmatrix-Verbundwerkstoffe, sondern auch Verbundwerkstoffe mit anderen metallischen Matrices, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium, Nickel und deren Legierungen.

[0007] DE 42 04 120 C1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstofffaser-Aluminium-Verbundwerkstoffes in organischen Lösungsmitteln, bei dem die Fasern in einem ersten Schritt lediglich beschichtet werden und in einem zweiten Schritt die beschichteten Fasern in eine Metallschmelze gegeben werden um den Verbundwerkstoff zu erhalten. Dabei ist der Anodenraum vom Kathodenraum nicht durch eine Membran getrennt. In dieser Druckschrift wird das Metall bereits in seinem Zielzustand (metallisch) als Anodenmaterial eingesetzt. Zudem dient die Beschichtung der Fasern als Hilfsschicht zur weiteren Verbundwerkstoffherstellung.

[0008] Auch das in WO 2005/019501 A2 beschriebene Verfahren setzt keine Membran zur Trennung der Anoden von der Kathodenkammer ein.

[0009] US 4,341,823 A beschreibt ebenfalls ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung eines Faser-Metall-Verbundwerkstoffes, bei dem die Fasern zunächst stromlos ('electroless plating') mit Metall beschichtet werden und nach mehreren weiteren Beschichtungsvorgängen anschließend in eine Bleischmelze getaucht werden, um den fertigen Verbundwerkstoff zu erhalten.

[0010] In EP 0 339 464 A1 werden Metallpartikel zunächst stromlos mit einer dünnen Kupferschicht versehen und in einem zweiten Schritt mit Hilfe von Galvanisierung zu einem Verbundwerkstoff weiterverarbeitet.

[0011] EP 1 489 192 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Titan-Faser-Verbundwerkstoffen, wobei die zu beschichtenden Fasern in einem ersten Schritt mit einem Schlicker versehen werden müssen, um anschließend in einem zweiten Schritt mit Titan beschichtet zu werden.

[0012] FR 2 297 261 beschreibt eine Vorrichtung für elektrochemische wässrige Verfahren, die den hohen Temperaturen vom Salzsammeln keine Rechnung trägt.

[0013] Den meisten der elektrolytischen Herstellungsverfahren ist es gemein, dass der auf der Anodenseite produzierte Sauerstoff nicht schnell genug abtransportiert werden kann. Hierzu wäre ein leitfähiges Material notwendig, welches zusätzlich eine hohe Sauerstoffaffinität besitzt. Weiterhin sind zur Herstellung des Verbundwerkstoffes meist mindestens zwei Schritte notwendig.

[0014] Für die Herstellung von Titan ist in der JP 2004-143557 A beschrieben, dass die Anode aus einer Kohlenstoffplatte bestehen kann, wobei Titandioxid in einer Metallsalzschmelze zu Titan reduziert wird.

[0015] CN 1376813 beschreibt die Herstellung von Al-Ti-Legierungen unter Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Anode, die Titandioxid enthält.

[0016] Der Erfindung liegt also die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Faser-Verbundwerkstoffes aufzufinden, wonach der Verbundwerkstoff in einem Schritt erhältlich ist und der entstehende Sauerstoff leicht abtransportiert werden kann, ohne das Verfahren anderweitig einzuschränken. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt in der Elektrolyse einer Me_xO_y -C-Anode mit dem Ziel der umweltfreundlichen einstufigen und chlogasfreien Herstellung von kostengünstigen Verbundwerkstoffen mit Me-Metallmatrix.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht weiterhin in der Bereitstellung von Verbundwerkstoffen mit einer Metallmatrix, insbesondere von Metallen, die einen Schmelzpunkt oberhalb der Zersetzungstemperaturen des Verstärkungsmaterials aufweisen oder zu unerwünschten Reaktionen zwischen dem Metall und dem Verstärkungswerkstoff neigen.

[0018] Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird gelöst in einer ersten Ausführungsform durch ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Verstärkungsmaterial-Verbundwerkstoffes gemäß Anspruch 1.

[0019] Die Membran beziehungsweise das Diaphragma ist schon deshalb wesentlich für die Erfindung, damit der im Anodenraum befindliche Kohlenstoff nicht zur Kathode gelangen kann und dort mit den sehr reaktiven Metallen wie beispielsweise Ti reagieren kann. Weiterhin bewirkt die Membran, dass die vorzugsweise vorhandene lose Schüttung von Kohlenstoff und Metalloxiden auf den Anodenraum beschränkt bleibt. Die Membran ist dabei vorteilhafterweise so ausgestaltet, dass es höchstens für Ionen durchlässig ist, so dass größere Teilchen im Anodenraum verbleiben. Daher besteht die Membran vorzugsweise aus Schamott oder porösen Al_2O_3 -FF-Materialien (feuerfest) und weist bevorzugt eine Dicke in einem Bereich von 8 bis 15 mm auf.

[0020] Durch die Elektrolyse von Metalloxid-Kohlenstoff-Anoden in Salzschnmelzen kann das Metall im Elektrolyt gelöst und an der Kathode abgeschieden werden. Gegenüber den bisher bekannten Verfahren zeichnet sich der vorgeschlagene Prozess durch eine deutlich reduzierte Anzahl von Prozessschritten aus, insbesondere wenn man den Prozess der Metallherstellung in die Betrachtung mit einbezieht. Hierdurch ergeben sich erheb-

liche ökonomische und ökologische Vorteile.

[0021] Der wesentliche Erfindungsgedanke besteht also darin, ein neues Verfahren der Metallerzeugung mit dem der Verbundwerkstoffherstellung unmittelbar zu kombinieren. Hierdurch lässt sich die Anzahl der Prozessschritte zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes mit Metallmatrix gegenüber dem Stand der Technik erheblich reduzieren. Vorteil ist eine wesentlich ressourcenschonendere und umweltfreundlichere Herstellung des Verbundwerkstoffes. Erreicht werden kann dies durch ein elektrolytisches Verfahren, bei dem eine Anode aus Metalloxiden und Kohlenstoff eingesetzt wird, mittels der das Metall in einer Salzschnmelze gelöst und am vorzugsweise als Kathode ausgebildeten Verstärkungsmaterial abgeschieden wird.

[0022] Verwendet man als Kathode nämlich vorteilhafterweise einen Werkstoff der zugleich als Verstärkungsmaterial in einem Verbundwerkstoff dienen kann, beispielsweise Keramik- oder Kohlenstofffasern, dann erhält man als Endprodukt einen Metallmatrix-Verbundwerkstoff, ohne eine Hilfskathode zu benötigen.

[0023] Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Verbundwerkstoff kann zunächst Poren aufweisen und/oder sehr spröde sein. In diesem Fall kann der Werkstoff vorteilhafterweise durch einen anschließenden Pressvorgang verdichtet werden. Das Pressen kann unidirektional oder isostatisch mit oder ohne Einfluss von Wärme erfolgen. Weiterhin entspricht es einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführung des Verfahrens, wenn ein Verstärkungsmaterial mit der metallischen Matrix beschichtet wird und dieser in einem anschließenden Pressvorgang zu einem kompakten Verbundwerkstoff verpresst wird.

[0024] Kohlenstoff im Anodenraum kann den entstehenden Sauerstoff leicht binden und, da er leitfähig ist, der Salzschnmelze wieder zuführen oder wahlweise transportieren und an die Umgebung abgeben. Vorzugsweise wird Kohlenstoff im Anodenraum in Form einer losen Schüttung eingesetzt. Der Kohlenstoff kann hierbei beispielsweise als festes Erdölpech oder als Koks vorliegen. Liegt der Kohlenstoff in Form einer losen Schüttung von festem Erdölpech vor, so kann dieser bei der notwendigen Prozessstemperatur gegebenenfalls schmelzen und die Metalloxidpartikel umschließen. Durch den Einsatz von Kohlenstoff im Anodenraum wird die Leitfähigkeit der Anode gegenüber allein dem Metalloxid signifikant verbessert und so das Verfahren wesentlich effizienter gestaltet. Weiterhin hat Kohlenstoff gegenüber vergleichbaren Materialien den nicht zu unterschätzenden Vorteil der leichten Verfügbarkeit.

[0025] Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt eine anorganische, insbesondere vollständig anorganische Anode einzusetzen. Dadurch kann das Verfahren bei hohen Temperaturen ausgeführt werden, wie diese beispielsweise in einer Salzschnmelze vorherrschen.

[0026] Salzschnmelzen im Sinne der Erfindung umfassen Schmelzen, in denen anorganische Salze (Elektrolyte) mehr oder weniger in ihren Ionen dissoziiert sind.

Man unterscheidet Salzschnmelzen, die aus einer, und solche, die aus mehreren Komponenten bestehen. In der Technik finden Salzschnmelzen Verwendung als Wärmeübertragungsmittel, beispielsweise in Heizbädern (Salzbäder) und in Wärmeaustauschern, neuerdings auch als Wärmespeicher (beispielsweise mit $\text{KF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Schmelzpunkt $18,5^\circ\text{C}$), zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle (Entzunderung, Verhinderung des Luftzutritts und Auflösung oxidischer Verunreinigungen) oder in der Wärmebehandlung von metallischen Werkstücken (insbesondere beim Anlassen und der Härtung von Stahl und beim Nitridieren), zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen sowie in Batterien.

[0027] Vorzugsweise wird das Verfahren in einer Salzschnmelze durchgeführt, bei der die Salze wiederum bevorzugt aus üblichen Flussmitteln ausgewählt sind, beispielsweise aus der Gruppe der Chloride und Fluoride und deren Mischungen. Die Salze sind vorzugsweise Metallsalze der ersten und zweiten Hauptgruppe, besonders bevorzugt Metalle ausgewählt aus der Gruppe K, Li, Ca und Mg, und Mischungen derselben. So kann das Metalloxid im Anodenraum beispielsweise chloriert werden, selbst zum Elektrolyten werden und sich anschließend an der Kathode abscheiden. Das Halogenid-Ion wird dabei wieder Teil der Salzschnmelze.

[0028] Vorzugsweise setzt man ein Metalloxid der Refraktär- und/oder Leichtmetalle, insbesondere der Metalle Al, Mg, Ti, Ni, Nb, W und/oder Zr ein, und ganz besonders bevorzugt TiO_2 oder Al_2O_3 , da diese Metalle mit Verstärkungsmaterialien besonders leichte und dabei doch mechanisch feste und verwindungsfreie Verbundwerkstoffe ergeben. Das Metalloxid wird bevorzugt als lose Schüttung, als Granulat oder als Pulver eingesetzt. Ein weiterer Vorteil dieser Ausgestaltung ist, dass zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes beispielsweise mit Ti kein teures Ti-Metall benötigt wird, sondern das viel günstigere TiO_2 eingesetzt werden kann.

[0029] Leichtmetall im Sinne der Erfindung sind metallische Werkstoffe mit einer spezifischen Dichte von maximal $4,5$, insbesondere 5 g/cm^3 . Dazu gehören beispielsweise Mg, Al, Be und Ti sowie ihre Legierungen. Leichtmetalle werden bevorzugt dort eingesetzt, wo das Gewicht von Komponenten im Hinblick auf optimale Energienutzung eine Rolle spielt, etwa in der Flug- und Kraftfahrzeugtechnik, aber auch in der Haustechnik.

[0030] Vorteilhafterweise wird die Anodenstromdichte so angepasst, dass sich die bildenden Ti-Chloride im Salz (Elektrolyt) lösen und nicht verflüchtigen. Dadurch wird bewirkt, dass das chemische Gleichgewicht innerhalb der elektrolytischen Zelle länger stabil ist und die Wartungsintervalle dementsprechend verlängert werden. Weiterhin sind viele dieser flüchtigen Salze giftig und/oder ätzend und sollten auch schon deshalb vermieden werden, um aufwendige Entfernungsvorrichtungen einzusparen.

[0031] Erfindungsgemäß setzt man ein Verstärkungsmaterial in Form von Fasern, Partikeln und/oder eines

offenporigen Schaums ein. Gerade bei Verwendung von Fasern oder Schaum kann eine besonders hohe Steifigkeit des Verbundwerkstoffes erzielt werden. Wird ein offenporiger Schaum eingesetzt so resultiert ein Verbundwerkstoff ähnlich wie bei der sogenannten Schmelzinfiltration mit einer hohen mechanischen Isotropie. Für den Fall, dass das Verstärkungsmaterial Fasern umfasst, ist der Faserwerkstoff bevorzugt ein Metall, eine Keramik oder Kohlenstoff, wobei unter den Fasern zylindrische Körper mit einem Durchmesser in einem Bereich von 4 bis $500 \mu\text{m}$ und einer Länge, die mindestens dem 10-fachen Durchmesser entspricht, bevorzugt werden. Bei der Verwendung von elektrisch nicht leitfähigen Keramiken als Faserwerkstoff können diese vorzugsweise zur Herstellung der Leitfähigkeit dotiert, gezielt verunreinigt oder leitend beschichtet werden. Eine entsprechende Vorbeschichtung, Dotierung oder gezielte Verunreinigung ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

[0032] Vorteilhafterweise setzt man ein Verstärkungsmaterial aus Metall, Kohlenstoff und/oder Keramik, insbesondere aus SiC, ein. Es hat sich herausgestellt, dass verglichen mit anderen Materialien mechanisch besonders stabile Verbundwerkstoffe erhältlich sind.

[0033] Vorzugsweise ist das Verstärkungsmaterial leitfähig oder leitfähig beschichtet, da dieses dann selbst als Kathode eingesetzt werden kann und eine Hilfskathode überflüssig macht.

[0034] Das Verstärkungsmaterial setzt man bevorzugt ohne Vorbehandlung mit dem Metalloxid ein. Dadurch kann ein zusätzlicher Verfahrensschritt eingespart und das Verfahren so erheblich gestrafft werden. Es hat sich gezeigt, dass das Weglassen der Vorbehandlung zu keinen wesentlichen Einbußen der Eigenschaften des resultierenden Verbundwerkstoffes führt.

[0035] Das Verstärkungsmaterial, das Metalloxid und die Verfahrensbedingungen werden vorteilhafterweise so ausgewählt, dass das aus dem Metalloxid bei der Elektrolyse entstehende Metall mit dem Verstärkungsmaterial chemisch nicht oder begrenzt reagiert und dabei zu einem entsprechenden Verbundwerkstoff hergestellt wird. Dadurch wird ein Verbund des Verstärkungsmaterials mit dem Metall erreicht, der hervorragende mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Festigkeit und Steifigkeit aufweist.

[0036] Das Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen in einem Bereich von 400 bis 900°C , besonders bevorzugt in einem Bereich von 800 bis 900°C durchgeführt. Durch diese im Vergleich zum Stand der Technik niedrigen Temperaturen können in erheblichem Umfang Kosten eingespart werden. Diese niedrigen Temperaturen sind beispielsweise erzielbar durch Salzschnmelzen enthaltend eine Mischung von LiCl, KCl und CaCl_2 .

[0037] Der elektrolytisch hergestellte Verbundwerkstoff wird vorteilhafterweise einem anschließenden Pressvorgang gegebenenfalls mit Wärmebehandlung unterzogen, wodurch dieser verdichtet und so ein kompakter Verbundwerkstoff hergestellt wird. Zwischenprodukt ist vorzugsweise eine SiC-Faser, die bevorzugt mit

Titan beschichtet ist. Eine derartige beschichtete Faser kann zum Beispiel als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes dienen, indem Bündel hiervon verpresst werden und dabei die metallische Beschichtung zur Matrix in einem kompakten Verbundwerkstoff verdichtet wird.

[0038] Das Kathodenmaterial und/oder das Anodenmaterial wird bevorzugt kontinuierlich zugeführt und entnommen. Dadurch kann auch das gesamte Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden und somit der Herstellungsprozess vereinfacht werden.

[0039] Die Vermeidung einer aufwendigen Umarbeitung der Rohstoffe führt zu einer umweltfreundlichen beispielsweise Titanherstellung mit geringerem Energieaufwand, da die separate Herstellung von TiCl_4 entfällt. Zeitgleich mit dieser Titanherstellung werden wesentliche Schritte zur Herstellung des Titanmatrix-Verbundwerkstoffes vollzogen. Weiterhin werden die Rohstoffe äußerst effizient genutzt, da Abfallmengen durch zahlreiche Zwischenschritte und Umarbeitungen weitgehend entfallen.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch eine elektrolytische Zelle zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes, umfassend wenigstens einen Anodenraum und wenigstens einen Kathodenraum, der von dem Anodenraum durch eine Membran (also ein Diaphragma) getrennt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode eine leitfähige Anode, enthaltenden Kohlenstoff und wenigstens ein Metalloxid, wobei der Kathodenraum ein Verstärkungsmaterial in Form von Fasern, Partikeln und/oder einem offenporigen Schaum in einer Salzschnmelze als Elektrolyt vorgesehen ist.

[0041] Betrachtungen der bekannten Metallgewinnungsverfahren, insbesondere die Herstellung von Mg ergeben, dass es möglich ist, Leichtmetalle durch Elektrolyse mit einer Anode aus einer Metalloxid-Kohlenstoff-Mischung direkt zu gewinnen (elektrochemische Reduktion mit integrierter Chlorierung). Bei diesem Elektrolyseprozess wird der Zellenraum durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenkammer geteilt. Ein Gemisch von Me_xO_y und Kohlenstoff wird in die Anodenkammer eingesetzt, wobei Me vorteilhafterweise ein Element aus der Gruppe der Refraktär- oder Leichtmetalle insbesondere Al, Mg, Ti, Ni, Nb, W oder Zr. Als Elektrolyt wird ein schmelzflüssiges bevorzugt chlorhaltiges Salz wie beispielsweise CaCl_2 oder eine Mischung aus verschiedenen Salzen verwendet.

[0042] Im Kathodenraum kann eine Hilfskathode vorgesehen sein. Diese ist sogar notwendig, wenn das Verstärkungsmaterial nicht leitend ist oder das Verstärkungsmaterial aus einem anderen Grund nicht als Kathode wirken kann. In diesem Fall wird der Kathodenraum mit dem Verstärkungsmaterial teilweise oder vollständig gefüllt. Das Metall wird nun an der Hilfskathode abgeschieden und wächst so um das Verstärkungsmaterial herum, um den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff zu erhalten.

[0043] Vorteilhafterweise können mehrere Anoden-

räume vorgesehen sein. Dies ist vor allem deshalb von Vorteil, da hierdurch auch die Abscheidung von Legierungen, insbesondere mit Konzentrationsgradienten möglich ist.

[0044] Vorteilhafterweise besteht die Kathode selbst aus dem Verstärkungsmaterial, der zu diesem Zweck leitfähig oder leitfähig beschichtet ist. Dadurch ist eine zusätzliche Hilfskathode nicht mehr zwingend notwendig, auch wenn sie nach wie vor eingesetzt werden kann.

[0045] Die Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Figuren näher veranschaulicht:

Fig. 1: Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei das Verstärkungsmaterial gleichzeitig die Funktion der Kathode übernimmt.

Fig. 2: Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei im Kathodenraum eine Hilfskathode vorgesehen ist.

Fig. 3: Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei im Kathodenraum das Verstärkungsmaterial kontinuierlich zugeführt und entfernt wird und gleichzeitig als Kathode wirkt.

Fig. 4: Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei im Kathodenraum das Verstärkungsmaterial als Kathode wirkt und zwei Anodenräume vorgesehen sind.

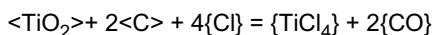
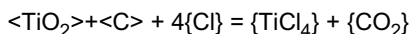
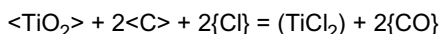
[0046] Der Aufbau der Vorrichtung und die Wirkungsweise des Verfahrens zur erfindungsgemäßen Herstellung eines Verbundwerkstoffes werden anhand von Fig. 1 beschrieben. Die elektrolytische Zelle 1 wird durch ein Diaphragma 2 in Anoden- 3 und Kathodenkammer 4 unterteilt. In der Zelle 1 befindet sich der Elektrolyt 5. In die Anodenkammer 3 wird eine Mischung aus Metalloxid- (beispielsweise TiO_2) und Kohlenstoffträger 6 beispielsweise Ölpech gegeben. In die Oxid-Kohlenstoffmischung 6 wird ein Stromleiter 7 eingesetzt. In dem Kathodenraum 4 kann vorteilhafterweise zusätzlich eine Hilfsanode aus einem Metall enthalten sein. Durch die anodische Auflösung des Metalloxids der Metalloxid-Kohlenstoffanode 7 in einem Cl-haltigem Elektrolyt bilden sich im Elektrolyt niedrigwertige Metallchloride, die elektrolytisch gespalten werden. Dabei scheidet sich das Metall an der Kathode 9 ab, die Cl-Ionen werden unter der Wirkung des elektrischen Felds zur Anode 7 transportiert. An der Metalloxid-Kohlenstoffanode 7 reagiert das atomare Chlor mit der Oxid-Kohlenstoffmischung 6 unter Bildung von Chloriden und CO_x . Die Chloride lösen sich im Elektrolyt 5, dissoziieren und scheiden sich an den Elektroden (beispielsweise 9) ab. Im beispielhaft dargestellten Fall (Fig. 1) besteht die Kathode aus den Verstärkungsfasern 9, die über einen Halter 8 (Kathode) gehalten und elektrisch kontaktiert sind. Abhängig von der Stromdichte an der Kathode 9 und Elektrolytauswahl (Me-Konzentration) bildet Me ein Pulver, Schwamm oder dichten Überzug auf

dem Verstärkungsmaterial 9. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise als Kathode 9 ein Faserwerkstoff verwendet, der mit einer dichten Me-Schicht überzogen wird, die später die Matrix in einem Verbundwerkstoff bildet. Als Kathode 9, die später als Verstärkungsmaterial dient, kann aber auch vorteilhafterweise ein offenporiger Schaum aus Kohlenstoff, einer Keramik oder ein Metall dienen, wobei dann während der Elektrolyse die Poren teilweise oder vollständig mit dem Elektrolyseprodukt Me gefüllt werden.

[0047] Weiterhin entspricht es dem Erfindungsgedanken, wenn sich im Kathodenraum zusammen mit dem Verstärkungsmaterial eine Hilfskathode 10 entsprechend Fig. 2 befindet. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn das Verstärkungsmaterial 11 ein Nichtleiter ist oder in loser Form, beispielsweise als Partikel oder geschnittene Faser vorliegt. Kathode 10 und Verstärkungsmaterial 11 sind dann so angeordnet, dass das abgeschiedene Metall 12 im Bereich der Kathode anfällt und dabei das Verstärkungsmaterial umschließt oder durchdringt.

[0048] In Fig. 3 wird als Elektrolyt 5 eine Mischung aus LiCl, KCl und CaCl₂ eingesetzt. Dieser hat einen Schmelzpunkt von etwa 430°C. Der Elektrolyt 5 wird in einem Tiegel 13 aufgeschmolzen. In dem durch ein Diaphragma 2 abgeteilten Anodenraum wird eine Mischung aus Kohlenstoff- und Titandioxid-Pulver 6 gegeben. In der Salzschnmelze 5 des Kathodenraumes 4 befinden sich die Verstärkungsfasern 9, die über eine Zuführung 14 kontinuierlich zugeführt und mit der Führung 15 kontaktiert und umgelenkt werden.

[0049] Die Chlor-Ionen des Elektrolyten werden unter Wirkung des elektrischen Feldes zur Anode 7 transportiert. An der Anode 7 reagiert Chlor mit der TiO₂-Kohlenstoff-Mischung unter Bildung von Ti-Chloriden und CO und CO₂ entsprechend nachfolgend aufgeführten Reaktionen.



[0050] Die gebildeten Ti-Chloride lösen sich im Elektrolyt 5 und werden durch das im Elektrolyten 5 gelöste Ca an der Kathode zu Ti und CaCl₂ umgesetzt. CaCl₂ dissoziiert in 2Cl⁻ und Ca²⁺. Die Anodenstromdichte wird so eingestellt, dass sich überwiegend TiCl₂ bildet. Auf der Seite der Kathode 9 wird das insbesondere TiCl₂ wiederum zusammen mit Ca²⁺ in Ti und CaCl₂ umgewandelt. Das Ti bildet auf der als Kathode geschalteten Verstärkungsfaser 9 einen dichten Überzug. Durch die Abführung 16 wird die mit Titan beschichtete Faser kontinuierlich dem Prozess entnommen.

[0051] In Fig. 4 enthält der Tiegel 13 zwei Anodenkam-

mern 3, die Mischungen aus Kohlenstoff und unterschiedlichen Metalloxiden 6 enthalten. Durch das Anlegen geeigneter Potenziale zwischen den Anodenkammern 3 und der Kathode 9 kann die Abscheiderate der unterschiedlichen Metalle angepasst werden, um so eine Metalllegierung als Matrixmaterial herstellen zu können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Verstärkungsmaterial-Verbundwerkstoffs, bei dem man eine leitfähige Anode enthaltend Kohlenstoff und wenigstens ein Metalloxid elektrolytisch mit einer Kathode in Kontakt bringt, in deren Bereich sich das Verstärkungsmaterial in einer Salzschnmelze als Elektrolyt befindet und das Metall kathodisch unter Einschluss des Verstärkungsmaterials niederschlägt, wobei eine elektrolytische Zelle durch die Membran in Anoden- und Kathodenraum unterteilt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Verstärkungsmaterial in Form von Fasern, Partikeln und/oder eines offenporigen Schaums einsetzt und man das Metall an dem als Kathode ausgebildeten Verstärkungsmaterial abscheidet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine im Wesentlichen anorganische, insbesondere vollständig anorganische Anode einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Anode einsetzt, die ein Fließmittel, insbesondere ein Chlorid und/oder Fluorid, insbesondere CaCl₂, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Metalloxid ausgewählt aus den Refraktär- und/oder Leichtmetallen, insbesondere den Metallen Al, Mg, Ti, Ni, Nb, W und/oder Zr einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Verstärkungsmaterial aus Metall, Kohlenstoff und/oder Keramik, insbesondere aus SiC, einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Verstärkungsmaterial ohne Vorbehandlung mit dem Metalloxid einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Verstärkungsmaterial einsetzt, das mit dem entstehenden Metall chemisch reagiert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **da-**

durch gekennzeichnet, dass man den Verbundwerkstoff im Anschluss an die Elektrolyse einem Pressvorgang gegebenenfalls in Kombination mit einer Wärmebehandlung unterzieht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Kathodenmaterial und/oder das Anodenmaterial kontinuierlich zuführt und entnimmt.
10. Elektrolytische Zelle zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs **aus einer Metallmatrix und einem Verstärkungsmaterial**, umfassend wenigstens einen Anodenraum und wenigstens einen Kathodenraum, der von dem Anodenraum durch eine Membran getrennt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode eine leitfähige Anode, enthaltenden Kohlenstoff und wenigstens ein Metalloxid umfasst, wobei in dem Kathodenraum ein Verstärkungsmaterial in Form von Fasern, Partikeln und/oder einem offenen Schaum in einer Salzschnmelze als Elektrolyt vorgesehen ist.
11. Zelle gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kathode aus dem Verstärkungsmaterial besteht.
12. Zelle gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Vorrichtungen zur kontinuierlichen Zuführung und Entnahme des Materials im Anoden- und/oder Kathodenraum vorhanden sind.

Claims

1. A process for producing a metal/reinforcement material composite material, comprising the steps of contacting a conductive anode containing carbon and at least one metal oxide electrolytically with a cathode in the zone of which said reinforcement material is present as an electrolyte in a salt melt and said metal is cathodically deposited with inclusion of said reinforcement material, wherein an electrolytic cell is divided by the membrane into anode and cathode compartments, **characterized in that** a reinforcement material in the form of fibers, particles and/or an open-cell foam is employed, and that said metal is deposited on the reinforcement material formed as a cathode.
2. The process according to claim 1, **characterized in that** an essentially inorganic, especially completely inorganic, anode is employed.
3. The process according to claim 1 or 2, **characterized in that** an anode containing a flux, especially a chloride and/or fluoride, especially CaCl_2 , is employed.

4. The process according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** a metal oxide selected from oxides of the refractory metals and/or light metals, especially the metals Al, Mg, Ti, Ni, Nb, W and/or Zr, is employed.

5. The process according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** a reinforcement material of metal, carbon and/or ceramics, especially of SiC, is employed.

6. The process according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** a reinforcement material that has not been pretreated is employed with the metal oxide.

7. The process according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** a reinforcement material that will chemically react with the metal produced is employed.

8. The process according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** said composite material is subjected to a pressing process, optionally in combination with a heat treatment, subsequently to the electrolysis.

9. The process according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** said cathode material and/or anode material is continuously supplied and removed.

10. An electrolytic cell for producing a composite material consisting of a metal matrix and a reinforcing material, comprising at least one anode compartment and at least one cathode compartment, which is separated from said anode compartment by a membrane, **characterized in that** said anode includes a conductive anode containing carbon and at least one metal oxide, wherein a reinforcement material in the form of fibers, particles and/or an open-cell foam is provided as the electrolyte in a salt melt.

11. The cell according to claim 10, **characterized in that** said cathode consists of said reinforcement material.

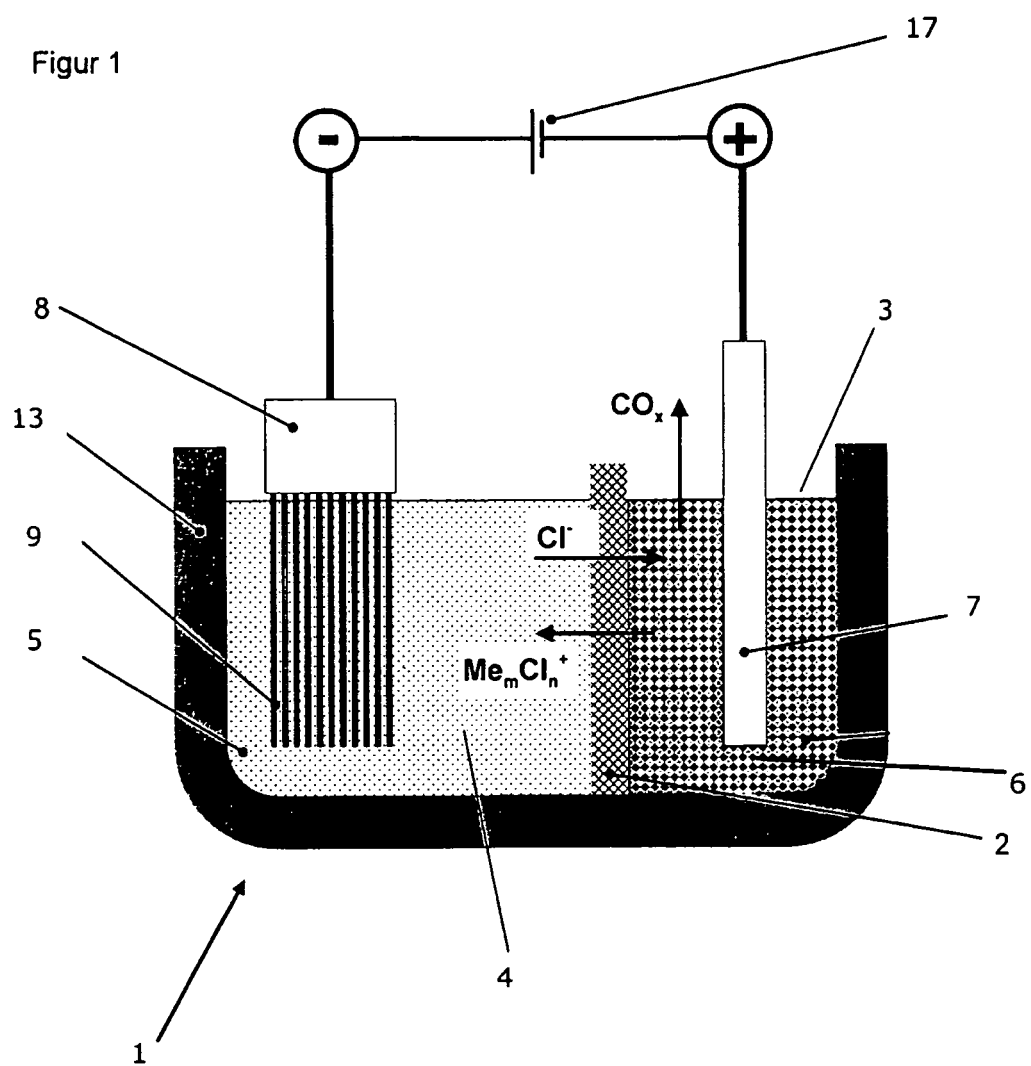
12. The cell according to claim 10 or 11, **characterized in that** means for continuously supplying and removing the material are present in the anode and/or cathode compartments.

Revendications

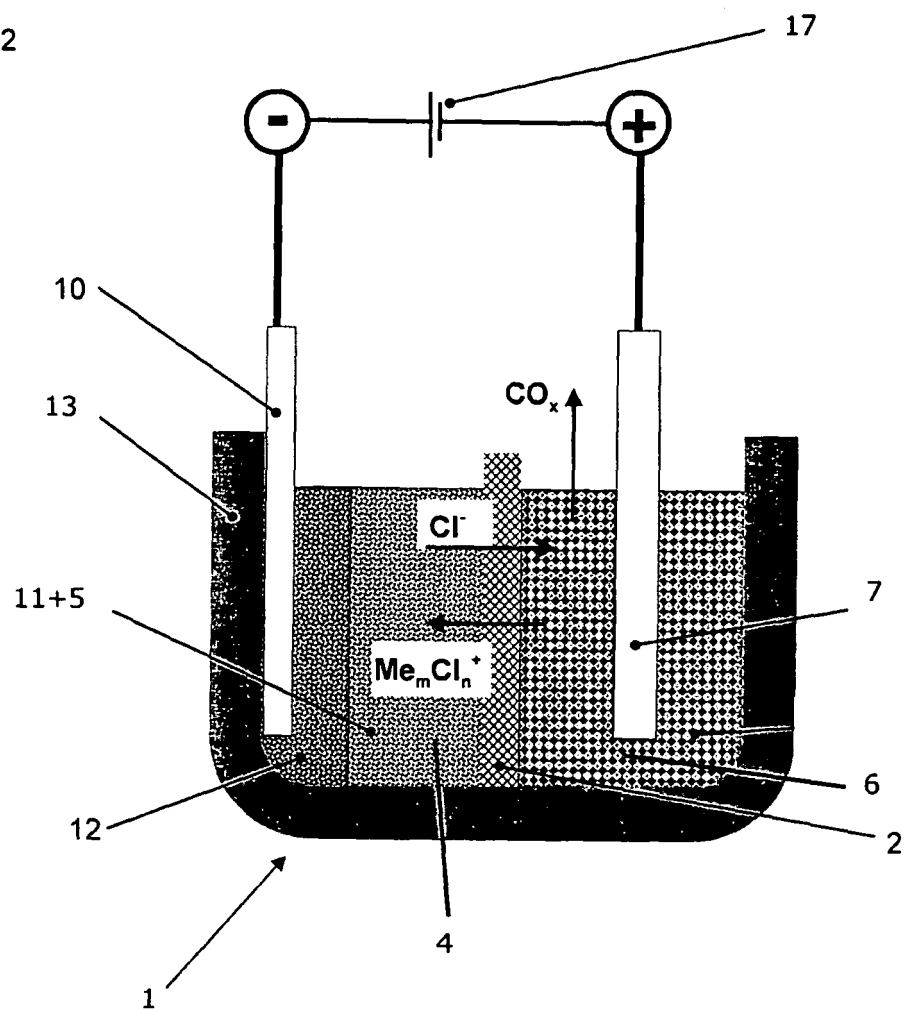
1. Procédé de production d'un matériau composite métal/matériau de renforcement, comprenant la mise en contact électrolytique d'une anode conductrice contenant du carbone et au moins un oxyde métallique avec une cathode, à la proximité de laquelle le

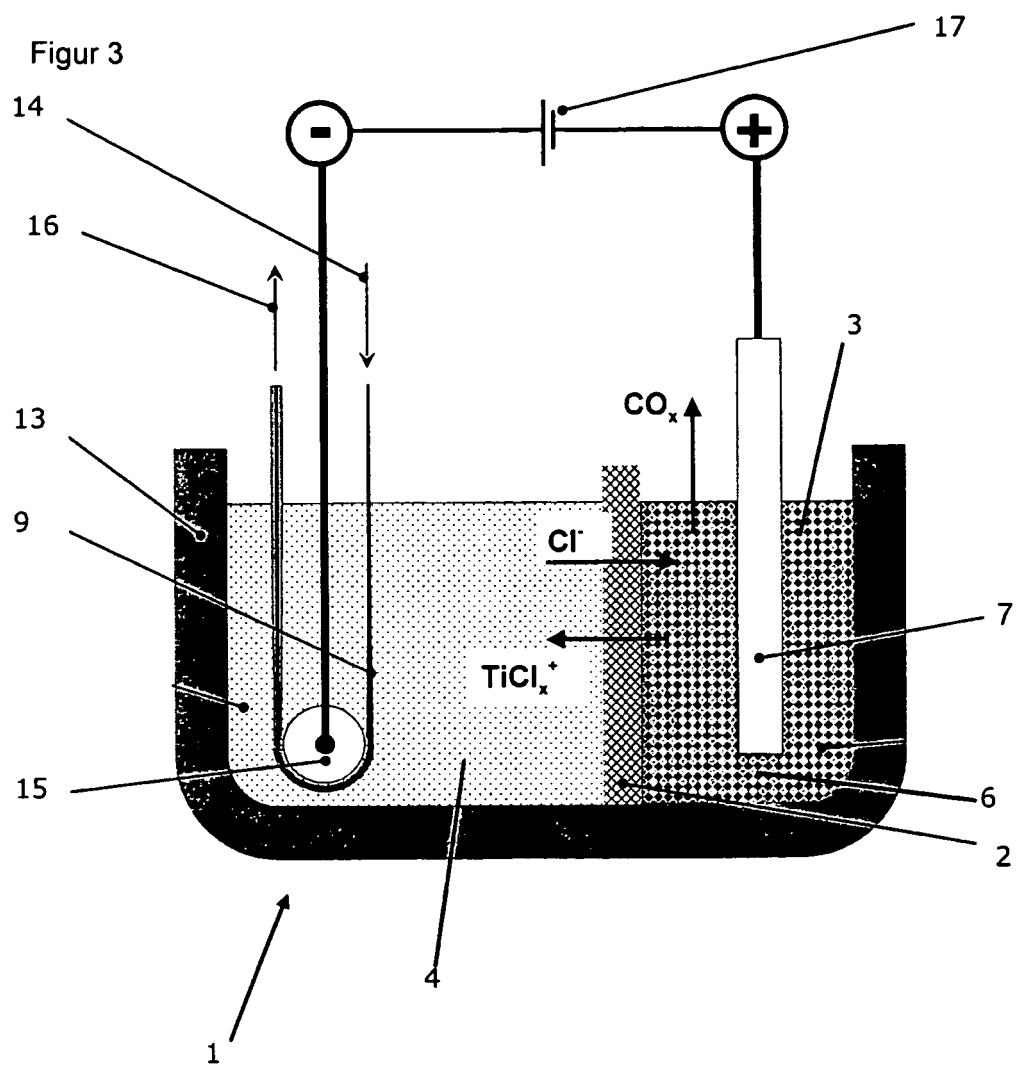
- matériau de renforcement se trouve en tant qu'électrolyte dans une masse de sel fondu, et le métal se dépose cathodiquement en enfermant le matériau de renforcement, une cellule électrolytique étant divisée en compartiments anodique et cathodique par une membrane, **caractérisé en ce qu'un** matériau de renforcement sous la forme de fibres, de particules et/ou de mousse à cellules ouvertes est utilisé, et le métal se dépose sur le matériau de renforcement façonné en forme de cathode. 5
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise une anode essentiellement inorganique, notamment complètement inorganique. 10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on utilise une anode contenant un fondant, notamment un chlorure et/ou un fluorure, notamment du CaCl_2 . 20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de métaux réfractaires et/ou de métaux légers, notamment des métaux Al, Mg, Ti, Ni, Nb, W et/ou Zr. 25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on utilise un matériau de renforcement en métal, en carbone et/ou en céramique, notamment en SiC. 30
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise un matériau de renforcement non prétraité avec l'oxyde métallique. 35
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on utilise un matériau de renforcement qui réagit chimiquement avec le métal formé. 40
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on soumet le matériau composite à un procédé de pressage combiné avec un traitement thermique après l'électrolyse. 45
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on alimente ou élimine continuellement la matériau cathodique et/ou la matériau anodique. 50
10. Cellule électrolytique pour la production d'un matériau composite constitué d'une matrice métallique et d'un matériau de renforcement, comprenant au moins un compartiment anodique et au moins un compartiment cathodique séparé du compartiment anodique par une membrane, **caractérisée en ce que** ladite anode est une anode conductrice contenant du carbone et au moins un oxyde métallique, dans laquelle un matériau de renforcement sous la forme de fibres, de particules et/ou de mousse à cellules ouvertes se trouve dans ledit compartiment cathodique en tant qu'électrolyte dans une masse de sel fondu. 55
11. Cellule selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** ladite cathode est réalisée en ledit matériau de renforcement.
12. Cellule selon la revendication 10 ou 11, **caractérisée en ce que** des moyens pour l'alimentage et l'élimination du matériau continus sont présents dans le compartiment anodique et/ou cathodique.

Figur 1

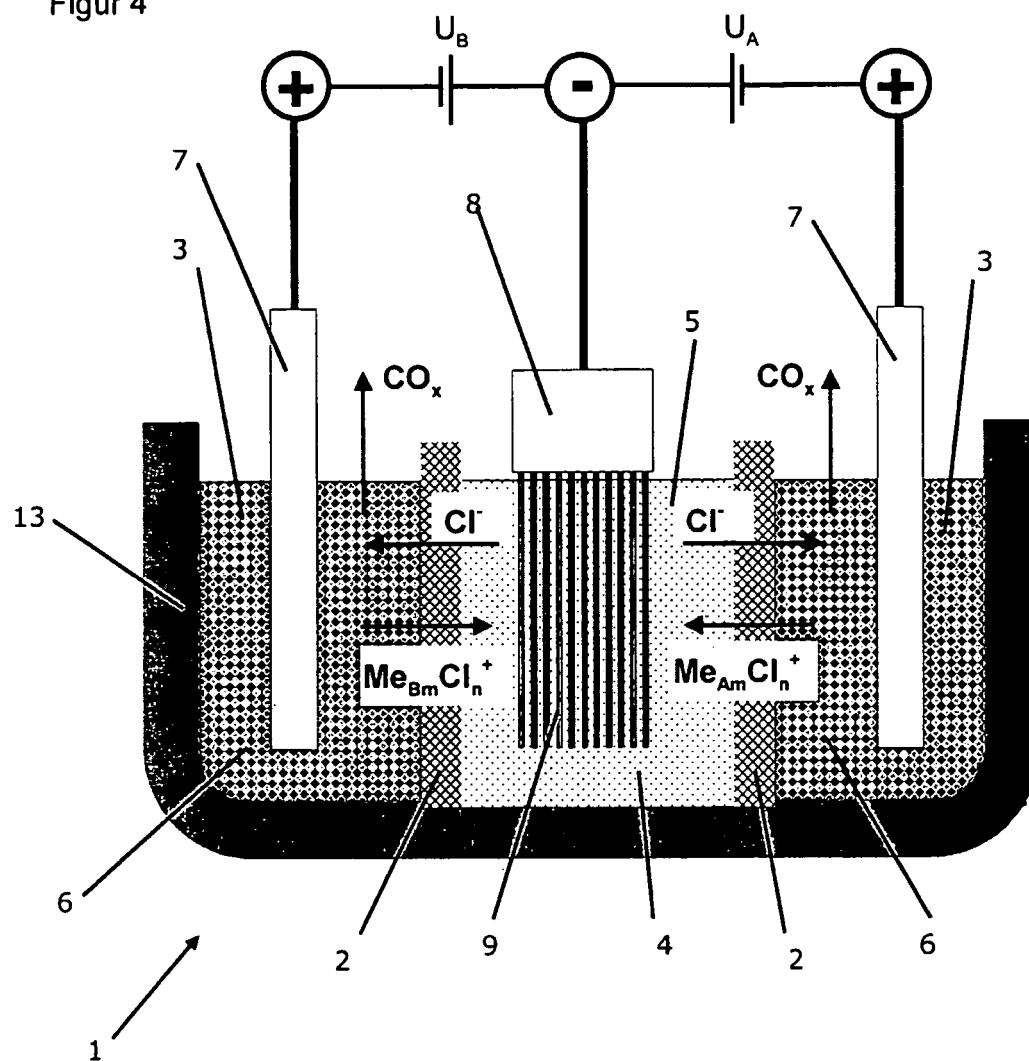


Figur 2





Figur 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4204120 C1 [0007]
- WO 2005019501 A2 [0008]
- US 4341823 A [0009]
- EP 0339464 A1 [0010]
- EP 1489192 A1 [0011]
- FR 2297261 [0012]
- JP 2004143557 A [0014]
- CN 1376813 [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. Kroll.** *Production of Ductile Titanium*, *Transact. Electrochem. Soc.*, 1940, vol. 78, 35-37 [0003]
- Langfaserverstärkte Titanmatrix-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen. **Leyens, C. ; Hausmann, J. ; Kumpfert, J.** Titan und Titanlegierungen. Wiley-VCH, 2002, 321-350 [0006]