Aluminothermische Reduktion von Titanoxid

1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Kroll- und Hunter-Verfahren vor über 60 Jahren wurde der technische Einsatz von Titan und Titanlegierungen eingeleitet. Titan hat seitdem aufgrund seiner geringen Dichte, der hohen Hochtemperaturfestigkeit sowie seiner Korrosionsbeständigkeit an Bedeutung gewonnen. In den letzten Jahren hat hierbei γ -TiAl wegen seiner guten Hochtemperatureigenschaften besondere Bedeutung erlangt. Der wachsende Druck, die Herstellungskosten zu reduzieren, hat dazu geführt, dass in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Alternativverfahren zum Kroll- und Hunter-Verfahren untersucht wurden. Einer dieser Verfahrenswege ist die Metallothermie mit Aluminium ausgehend von Rutil oder Titanpigment.[1] Besondere Bedeutung besitzt in diesem Verfahren die Reduzierbarkeit des TiO₂ durch Aluminium und die erreichbaren Grenzwerte der Sauerstoffkonzentration im Metall. Für die nach DIN genormten Titanwerkstoffe werden Sauerstoffgehalte unter 0,12 bis 0,2 % und Stickstoffgehalte unter 0,05 % gefordert [2]. In dieser Arbeit werden daher das Verhalten und die Grenzgehalte von Sauerstoff und Stickstoff in der entstehenden Ti-Al-Legierung untersucht.

2 Thermodynamische Modellierung der Aluminothermie

Unter Metallothermie versteht man die Reduktion von Metallverbindungen durch andere Metalle. Bei der Aluminothermie ist Aluminium das Reduktionsmittel. Sie wird in der Regel chargenweise durchgeführt, indem eine Mischung bestehend aus der zu reduzierenden Verbindung mit dem Reduktionsmetall zur Reaktion gebracht wird. Für eine metallothermische Reduktion, ist die höhere Affinität des Reduktionsmetalls gegenüber dem an das zu gewinnende Metall gebundene Element entscheidend. Ein Metalloxid wird um so leichter reduziert, je größer der Unterschied der Sauerstoffaffinität von diesem Metall und dem Reduktionsmittel ist. Die Reduzierbarkeit von Metallverbindungen kann durch thermodynamische Berechnung bestimmt werden. Je höher die Bildungsenergie des Reduktionsmitteloxids verglichen mit der Bildungsenergie des zu reduzierenden Metall ist, desto stärker wird die Umsetzung erfolgen. Titandioxid kann so z.B. durch Kalzium, Magnesium und Aluminium reduziert werden. In dieser Arbeit wird Aluminium verwendet, da es kostengünstig erhältlich ist. Die metallothermische Reaktion von Titandioxid mit Aluminium wurde bisher durch folgende idealisierte Gleichung ausgedrückt:[3], [4], [5], [6]

$$3 \operatorname{TiO}_2 + 4 \operatorname{Al} = 3 \operatorname{Ti} + 2 \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3$$
 (1)

Die direkte Gewinnung von metallischem Titan aus TiO₂, wie diese Gleichung vorgibt, ist thermodynamisch aber nicht möglich, wie nachfolgend dargestellt wird.

2.1 Modellierung des ternären Systems Ti-Al-O

Zur Beschreibung der Stabilitätsbereiche der bei der Aluminothermie auftretenden Phasen werden in einem ersten Ansatz die Hauptkomponenten Titan, Aluminium und Sauerstoff betrachtet. Basierend auf deren Interaktionen untereinander zeigt das ternäre Phasendiagramm Ti-Al-O die abhängig von der Einsatzmischung auftretenden Phasen und ihre Zusammensetzung. In einem zweiten Ansatz wird der Einfluss von CaO auf den Sauerstoffgehalt im γ -TiAl berücksichtigt.

2.1.1 Phasen des Systems Ti-Al-O

Für eine genaue Beschreibung des Systems Ti-Al-O wird ein thermodynamisches Modell der verschiedenen Phasen entwickelt. Nach Lee und Saunders [7] können folgende Verbindungen und Mischphasen auftreten, die für eine Untersuchung der aluminothermische Reduktion von TiO₂ berücksichtigt werden müssen:

Тур	Modell	Formalismus	Phase	Parameter
interstitiell	Subgittermodell,	(Ti,Al) _a (Va,O) _c	hcp	a=1 / c=1
lösende	2 Subgitter		bcc	a=1 / c=3
Mischkristalle			fcc	a=1 / c=1/2
Ti ₃ Al und TiAl	Subgittermodell,	(Ti,Al) _a (Ti,Al) _b (Va,O) _c	Ti₃Al	a=¾ / b=¼ / c=½
	3 Subgitter		TiAl	a=½ / b=½ / c=1
			ļ	
TiAl ₃	Subgittermodell, 2 Subgitter	(Al, Ti) ₃ (Ti) ₁	Al₃M_DO22	Keine
ionische Schmelze	Subgittermodell, 2 Subgitter, ionisch	(Ti ²⁺ ,Ti ³⁺ ,Ti ⁴⁺ ,Al ³⁺) _P (O ²⁻ ,Va ^{Q-}) _Q	Schmelze	P und Q werden so gewählt, dass Elek- troneutralität vorliegt.

Tab. 1: Phasen des Systems Ti-Al-O nach Lee und Saunders

Тур	Modell	Formalismus	Phase	Parameter
nichtstöchio- metrisches TiO	Subgittermodell, 3 Subgitter, z.T. ionisch	(Ti ²⁺ ,Ti ³⁺ ,Va)₁(Ti,Va)₁(O ²⁻)₁	TiO	Keine
α-M ₂ O ₃	Subgittermodell, 2 Subgitter	(Ti,Al) ₂ (O) ₃	α-M ₂ O ₃	Keine
stöchiometri-	Verbindung	(Ti) ₅ (Al) ₁₁	Ti₅Al ₁₁	Keine
sche Verbin-		(Ti) ₁ (Al) ₂	TiAl ₂	Keine
dungen		$(Ti^{2+})_2(Ti)_1(O^{2-})_2$	Ti ₃ O ₂	Keine
		$(Ti^{2^+})_1(O^{2^-})_1$	α-TiO	Keine
		$(Ti^{4+})_1(Ti^{3+})_2(O^{2-})_5$	Ti ₃ O ₅	Keine
		$(Ti^{4+})_1(O^{2-})_2$	TiO2	Keine
		$(Al^{3+})_2(O^{2-})_3(Ti^{4+})_1(O^{2-})_2$	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	keine

Nach dem Subgittermodell besteht eine Mischphase aus mehreren Arten von Gitterplätzen, die von bestimmten Komponenten besetzt werden können. Steht für jedes Subgitter genau eine Komponente zur Verfügung, ist eine Variation der Zusammensetzung nicht möglich und es liegt eine stöchiometrische Verbindung vor. Ein Beispiel hierfür ist TiO₂. Es existieren ein Kationen- und ein Anionensubgitter, die beide vollständig mit Ti⁴⁺ bzw. O²⁻-Ionen besetzt sind. Das Anionensubgitter kann pro Elementarzelle zwei Atome aufnehmen, das Kationengitter nur eines. Ein Beispiel für das Subgittermodell eines <u>Mischkristalls</u> ist die <u>hcp-Phase</u>. Diese Titanmodifikation, die bei Temperaturen unter 885°C oder bei Sauerstoffgehalten über ca. 5 bis 10 mol-% auftritt, wird durch das Modell (Ti, Al)₁(Va, O)₁ beschrieben. Die Lösung von Sauerstoff im hcp-Mischkristall erfolgt interstitiell in einem eigenen Subgitter. Das Hauptgitter kann die Elemente Titan und Aluminium in theoretisch beliebigem Mischungsverhältnis aufnehmen, das zweite Gitter ist mit Leerstellen (Va = vacancy) oder atomarem Sauerstoff besetzt.

Eine Besonderheit zeigen die <u>Mischkristalle TiAl und Ti₃Al</u>. Sie verfügen neben dem Sauerstoffsubgitter über ein Gitter, das neben Aluminium bevorzugt Titan und eines, das neben Titan bevorzugt Aluminium aufnehmen kann. Bei Vorgabe einer festen Zusammensetzung des Mischkristalls ist es daher möglich, die Verteilung auf die beiden ersten Subgitter zu variieren.

Die <u>Schmelze</u> wird durch ein spezielles ionisches Subgittermodell beschrieben. Für Kationen und Anionen steht je ein Subgitter zur Verfügung. Es wird angenommen, dass die Ladungszahl der Leerstellen im Anionensubgitter der durchschnittlichen Ladungszahl im Kationengitter entspricht. Die Anzahl der Atome pro Elementarzelle und Subgitter P und Q werden so gewählt, dass Elektroneutralität erreicht wird, und es gilt:

$$\boldsymbol{P} = \sum_{i} \boldsymbol{y}_{i} (-\boldsymbol{v}_{i}) + \boldsymbol{y}_{Va} \boldsymbol{Q}$$
⁽²⁾

$$\mathbf{Q} = \sum_{j} \mathbf{y}_{j} \mathbf{v}_{j}$$
(3)

(y_i = Molenbruch des Ions i auf dem Subgitter, v_i = Ladung des Ions i, i: Anionen, j: Kationen)

Die <u>kristalline Schlackenphase α -M₂O₃ (M = Metall) kann sowohl Ti³⁺ als auch Al³⁺-Ionen aufnehmen. Wegen der größeren Sauerstoffaffinität des Aluminiums sinkt die Titanlöslichkeit bei einer Aluminiumkonzentration von mehr als 40 mol-% oder einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 30 mol-% auf Werte unter 0,1 mol-%. In diesem Fall kann die Schlacke in guter Näherung als reines α -Al₂O₃ angenommen werden.</u>

Die z.T. positiven Wechselwirkungskoeffizienten zwischen den Komponenten der verschiedenen Subgitter bei den Phasen Ti₃AI, TiAI und α -M₂O₃ sind ein Indiz für mögliche Mischungslücken. Bei Berechnungen unter Zuhilfenahme von ChemSage [8] wird eine mögliche n-fache Mischungslücke durch n-faches Einfügen der jeweiligen Phase realisiert.

Das Modell von Lee und Saunders beschreibt nicht die Gasphase. Daher werden die Verbindungen O, O₂, O₃, Al, Al₂, AlO, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂, Al₂O₃, Ti, Ti₂, TiO und TiO₂ (Aggregatzustand gasförmig) unter Verwendung der thermodynamischen Daten der SGTE-Datenbank hinzugefügt. Gleichgewichtsberechnungen zeigen, dass bei Mischungen, die für die Aluminothermie üblich sind, bereits bei einer Temperatur von etwa 1.920°C die Gasphase mit Al₂O als Hauptbestandteil (ca. 98 mol-%) unter Zersetzung der Schlackenphase α -M₂O₃ auftritt. Da diese Temperatur bei aluminothermischen Reaktionen auftreten kann, ist die Berücksichtigung der Gasphase unabdingbar.

2.1.2 Reaktionsverlauf der TiO₂-Reduktion mit Al

Die Linie zwischen TiO₂ und Al in Abb. 1 zeigt die möglichen Zusammensetzungen der Einsatzmischung im Dreistoffsystem Ti-Al-O, die durch Variation des molaren Verhältnisses φ von Al zu TiO₂ eingestellt werden können. Bei einer Temperatur von 1.400°C treten sechs charakteristische Punkte auf, anhand derer dargestellt werden kann, welche Gleichgewichtsphasen sich in Abhängigkeit vom verwendeten Al/TiO₂-Verhältnis bilden. Wegen der zu erwartenden hohen Abkühlgeschwindigkeit wird die Annahme getroffen, dass das Gleichgewicht bei tieferen Temperaturen nicht mehr vollständig erreicht wird. Das molare Verhältnis Al/TiO₂ wird als Stoffmengenverhältnis φ nach Gl. 4 definiert:

$$\varphi = \frac{n_{Al}}{n_{TIO_2}} \tag{4}$$

(φ = molares Verhältnis von Al zu TiO₂, n_{Al} = Stoffmenge Al, n_{TiO2} = Stoffmenge TiO₂)



Abb. 1: ternäres Phasendiagramm des Systems Ti-Al-O mit Mischungslinie der aluminothermischen TiO₂-Reduktion bei 1.400°C [7], [8]

Mischungen mit geringem Aluminiumgehalt ($\varphi < 0,746$) bilden verschiedene Titanoxide, die im Gleichgewicht mit Al₂O₃ stehen. Ab Punkt I ($\varphi = 0,746$) tritt erstmals die reine hcp-Titanphase auf, die aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts von 33 mol-% aber nicht wirtschaftlich einsetzbar ist. Zwischen den Punkten II und III (0,961 < $\varphi < 2,00$) bilden sich ausschließlich hcp-Phase und α - M_2O_3 . Bei sinkender Temperatur zerfällt aluminiumreiche hcp-Phase in Ti₃Al. Ab Punkt III (φ = 2,00) ist γ-TiAl stabil. Zwischen den Punkten IV und V (2,29 < φ < 2,84) liegt reines γ-TiAl im Gleichgewicht mit α- M_2O_3 vor. Weitere Steigerung des Aluminiumanteils führt zur Bildung eines TiAl₃-Mischkristalls, der bei 1.400°C bereits vollständig aufgeschmolzen ist (ab Punkt VI, φ = 3,62).

Die Umsetzung von TiO₂ mit Al kann im Bereich φ = 2,3 bis φ = 2,8 idealisiert durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\text{TiO}_{2} + \varphi \text{ AI} = \text{TiAI}_{\varphi - 2\left(\frac{2 \cdot x}{3}\right)} O_{x} + \frac{2 - x}{3} \text{ AI}_{2} O_{3}$$
(5)

Die Variable x beschreibt hierbei den Verteilungsgrad des Sauerstoffs zwischen Metall und Schlacke. Sie ist im Wesentlichen von Temperatur und φ abhängig. Wie Tab. 2a und b zeigen, sinkt der Sauerstoffgehalt in der Metallphase mit zunehmendem Aluminiumüberschuss deutlich. Im betrachteten Bereich gilt als Näherung:

$$W_{O,Metall} \sim e^{-2,24\varphi} \tag{6}$$

($w_{O,Metall}$ = Sauerstoffgehalt in der Metallphase, φ = molares Verhältnis von Al zu TiO₂)

Eine Erhöhung von φ um 1 verringert den Sauerstoffgehalt der Metallphase um etwa 90%.

Punkt			Me	tall Schlacke					
	φ	Phase	x _{Ti} / %	x_{AI} / %	x o/%	Phase	x _{Ti} / %	x _{AI} / %	x o/%
I	0,746	TiO	54,488	0,000	45,512	$\alpha - M_2O_3$	3,346	36,654	60,000
II	0,961		65,456	1,512	33,032		3,346	36,654	60,000
bis		hcp				α -M ₂ O ₃			
111	1,996	-	54,101	40,138	5,761		0,164	39,836	60,000
IV	2,292		46,568	48,435	4,997		0,164	39,836	60,000
bis		γ-TiAl				α -M ₂ O ₃			
V	2,835		39,295	59,769	0,936		0,040	39,960	60,000
VI	3,619	Schmelze	30,372	59,769	0,043	$\alpha - M_2O_3$	0,040	39,960	60,000

Tab. 2a: Zusammensetzung der Mischkristalle in den Zweiphasenräumen bei 1.400°C (mol-%) [7], [8]

Tab. 2b: Zusammensetzung der Mischkristalle in den Zweiphasenräumen bei 1.400°C (Mass.-%) [7], [8]

Punkt			Me	tall		Schlacke			
	φ	Phase	w _{Ti} / %	w _{AI} / %	wo1%	Phase	w _{Ti} / %	w _{AI} / %	wo/%
	0,746	TiO	78,175	0,000	21,825	$\alpha - M_2O_3$	7,594	46,891	45,515
	0,961		84,624	1,102	14,274		7,594	46,891	45,515
bis		hcp				α -M ₂ O ₃			
111	1,996		68,786	28,766	2,448		0,384	52,620	46,996
IV	2,292		61,647	36,142	2,211		0,384	52,620	46,996
bis		γ-TiAl				$\alpha - M_2O_3$			
V	2,835		53,610	45,963	0,427		0,094	52,850	47,056
VI	3,619	Schmelze	47,399	52,579	0,022	$\alpha - M_2O_3$	0,094	52,850	47,056

2.1.3 stabile Phasen beim Abkühlen und Erstarren der Schmelze

Nach dem Modell des Systems Ti-Al-O von Lee und Saunders liegen im Bereich aluminothermischer Reaktionsmischungen ($\varphi = 2,0...3,0$) bei einer Temperatur ab 1.760°C ($\varphi = 2,0$) bis 1.820°C ($\varphi = 3,0$) zwei schmelzflüssige nicht mischbare Phasen vor. Es handelt sich einerseits um die ionische Schlackenphase, in der Titan vorwiegend als Ti²⁺ mit einer Konzentration von 26,2 Mass.-% bei 1.786°C bis 33,4 Mass.-% bei 1.919°C und Aluminium als Al³⁺ mit einer Konzentration von 34,4 bis 29,3 Mass.-% auftritt und andererseits die Metallschmelze, die bei einem Aluminiumgehalt von 56,8 bis 66,2 Mass.-% lediglich 0,11 bis 0,09 Mass.-% Sauerstoff enthält (alle Konzentrationen bei $\varphi = 2\frac{1}{3}$). Zu höheren Temperaturen ist dieser Zweiphasenraum durch das Auftreten einer Gasphase begrenzt, die fast vollständig aus Al₂O besteht. Abb. 2 zeigt die bei der Aluminothermie auftretenden Phasenräume.



Abb. 2: auftretende Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Stoffmengenverhältnis

φ

Steigender Aluminiumgehalt verringert die Bildungstemperatur von Al₂O-Gas und steigert die Stabilität des α -M₂O₃-Mischkristalls. Für φ > 2,8 treten beim

Abkühlen wegen der hohen Aluminiumkonzentration die beiden Titanphasen nicht mehr auf. Aus der Schmelze scheidet sich zunächst γ -TiAl, dann Ti₅Al₁₁ aus. Unterhalb 1.172°C ist Ti₅Al₁₁ nicht mehr stabil und zerfällt in TiAl₂. Bei niedrigem Aluminiumgehalt (φ < 2,2) erstarrt die Metallschmelze vollständig zu hexagonaler Titanphase. Bei weiterem Absinken der Temperatur scheidet die unter Titananreicherung γ -TiAl aus und bildet unter 1.248°C Ti₃Al.

Wie Abb. 2 zeigt, ist nach dem Abkühlen nur im Bereich $\varphi = 2,3$ bis $\varphi = 2,8$ reines γ -TiAl neben dem α -M₂O₃-Mischkristall stabil. Um der stöchiometrischen Zusammensetzung Ti₁Al₁ möglichst nahe zu kommen, wird für die folgenden Berechnungen und die aluminothermischen Versuche ein Stoffmengenverhältnis $\varphi = 2\frac{1}{3}$ eingesetzt. Der Anteil der Phasen und ihre Zusammensetzung ist in Abb. 3 und Tab. 3 dargestellt.



Abb. 3: Anteil der auftretenden Phasen und ihre Zusammensetzung bei der aluminothermischen Reduktion von TiO₂ ($\varphi = 2\frac{1}{3}$)

Mit Unterschreiten der Liquiduslinie des α -M₂O₃-Mischkristalls scheidet sich diese titanarme Phase mit Titangehalten unter 0,72 Mass.-% aus, während sich Schlacke und Metallschmelze mit Titan anreichern. Unter 1.716,6°C ist die Schlackenphase thermodynamisch nicht mehr stabil und bildet mit einem Teil der metallischen Schmelze in einer eutektischen Reaktion kubischraumzentriertes Titan (bcc) mit 7,1 Mass.-% Sauerstoff und α -M₂O₃-

Mischkristall. Dieses Vierphasengleichgewicht erlaubt nach der Phasenregel [9] bei vorgegebenem Druck keinen weiteren Freiheitsgrad, die Reaktion ist invariant.

$$f = k - \varphi + 1 \ (p = \text{const.})$$
 (7)

(*f* = Zahl der Freiheitsgrade, k = Zahl der Komponenten, φ = Zahl der im Gleichgewicht stehenden Phasen)

Mit sinkender Temperatur nimmt die bcc-Phase Aluminium aus der Metallschmelze auf. Die exotherme Oxidationsreaktion zwischen in der bcc-Phase gelöstem Aluminium und Sauerstoff wird durch den höheren Aluminiumgehalt und die niedrigere Temperatur begünstigt. Das führt zur Ausscheidung weiterer α -M₂O₃-Phase.

Bei 1.576,6°C ändert sich das Gitter der Titanphase vom kubischraumzentrierten zum hexagonalen (hcp). Auch diese Umwandlung ist invariant, da vier Phasen nebeneinander vorliegen. Die hcp-Titanphase löst mit sinkender Temperatur neben Aluminium auch Titan aus der Metallschmelze. In einer peritektischen Reaktion bildet sich bei 1.472,3°C aus dem Großteil des hexagonalen Titans und der restlichen Metallschmelze, deren Titankonzentration bei dieser Temperatur auf 52,7 Mass.-% gestiegen ist, der γ -TiAl-Mischkristall. Die restliche hcp-Phase löst sich bis zum Absinken der Temperatur auf 1.435°C im γ -TiAl-Mischkristall.

Wegen der im Vergleich zur Metallschmelze hohen Titankonzentration ist die Sauerstofflöslichkeit im γ -TiAl-Mischkristall höher als in der Schmelze. Am γ -TiAl-Schmelzpunkt beträgt der Sauerstoffgehalt 2,0 Mass.-%. Mit sinkender Temperatur nimmt er zunächst geringfügig zu, weil der Titangehalt durch die Phasenumwandlung hcp \rightarrow TiAl ansteigt, und sinkt dann auf 1,7 Mass.-% bei 1.000°C ab.

Tempe-	Phasen	An	iteil	Zusammensetzung					
ratur				٦	Fi 🛛		AI .	(0
°C		mol-%	Mass%	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%
2.000,00	Schmelze met.	13,43	16,64	29,82	43,01	69,95	56,88	0,23	0,11
	Schmelze ion.	44,89	46,99	32,85	56,10	14,23	13,70	52,91	30,20
	Gas	41,69	36,38	0,00	0,00	67,09	77,47	32,91	22,53
1.919,20	Schmelze met.	33,86	39,97	22,26	33,71	77,57	66,21	0,17	0,09
	Schmelze ion.	66,14	60,03	16,97	33,41	26,42	29,33	56,61	37,26
	Gas	0,00	0,00	0,00	0,00	66,93	77,34	33,07	22,66
1.919,15	Schmelze met.	33,86	39,97	22,26	33,70	77,58	66,21	0,17	0,09
	Schmelze ion.	66,14	60,03	16,96	33,39	26,43	29,34	56,61	37,26

Tab. 3: Konzentration der auftretenden Phasen und ihre Zusammensetzung für φ = 2¹/₃

Tempe-	Phasen	An	iteil		Z	Zusamme	ensetzund	1	
ratur				•	Ti Al				0
°C		mol-%	Mass%	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%
1.786,10	Schmelze met.	34,94	43,32	29,90	43,11	69,87	56,78	0,23	0,11
	Schmelze ion.	65,06	56,68	12,76	26,18	29,72	34,38	57,52	39,44
1.786,08	Schmelze met.	34,94	43,32	29,91	43,11	69,87	56,78	0,23	0,11
	Schmelze ion.	65,05	56,68	12,76	26,18	29,72	34,38	57,52	39,44
	a-M2O3	0,01	0,01	0,31	0,72	39,69	52,35	60,00	46,93
1.716,70	Schmelze met.	36,38	47,78	39,42	53,65	60,19	46,18	0,39	0,18
	Schmelze ion.	26,19	23,56	16,07	31,93	27,04	30,28	56,89	37,78
	a-M2O3	37,43	28,66	0,54	1,25	39,46	51,93	60,00	46,82
1.716,60	Schmelze met.	27,64	36,31	39,43	53,66	60,18	46,16	0,39	0,18
	bcc	13,75	18,82	54,79	71,57	28,99	21,35	16,22	7,08
	a-M2O3	58,60	44,87	0,54	1,25	39,46	51,93	60,00	46,82
1.576,60	Schmelze met.	24,90	32,91	40,41	54,65	59,35	45,24	0,23	0,11
	bcc	15,48	21,53	54,84	70,48	34,33	24,87	10,83	4,65
	a-M2O3	59,62	45,56	0,33	0,77	39,67	52,32	60,00	46,92
1.576,58	Schmelze met.	25,24	33,36	40,41	54,65	59,35	45,24	0,23	0,11
	hcp	14,89	20,89	56,10	71,47	33,67	24,18	10,23	4,35
	a-M2O3	59,88	45,75	0,33	0,77	39,67	52,32	60,00	46,92
1.472,30	Schmelze met.	9,70	12,68	38,51	52,65	61,37	47,30	0,12	0,05
	hcp	29,59	41,01	50,42	65,02	45,99	33,43	3,59	1,55
	a-M2O3	60,71	46,31	0,16	0,37	39,84	52,63	60,00	47,00
1.472,29	TiAl	28,28	38,00	45,10	59,99	51,12	38,33	3,78	1,68
	hcp	11,71	16,23	50,42	65,02	45,99	33,43	3,59	1,55
	a-M2O3	60,02	45,78	0,16	0,37	39,84	52,63	60,00	47,00
1.434,60	TiAl	40,54	54,64	46,01	61,01	49,49	36,99	4,50	2,00
	hcp	0,00	0,00	52,51	67,16	42,74	30,81	4,75	2,03
	a-M2O3	59,46	45,35	0,16	0,38	39,84	52,62	60,00	47,00
1.434,59	TiAl	40,54	54,65	46,01	61,01	49,49	36,99	4,50	2,00
	a-M2O3	59,46	45,35	0,16	0,38	39,84	52,62	60,00	47,00
1.000,00	TiAl	40,08	54,36	46,74	61,60	49,39	36,69	3,87	1,70
	a-M2O3	59,92	45,64	0,02	0,05	39,98	52,88	60,00	47,06

2.2 Schlackensystem

Die natürliche Schlacke des Systems Ti-Al-O, bestehend aus Al_2O_3 und Ti_2O_3 , ist aus folgenden Gründen ohne Zusätze für die aluminothermische Reduktion von TiO₂ nicht geeignet. Die Prozesstemperatur sollte etwa 100°C bis 200°C höher sein als die Liquidustemperatur der Schlacke, damit Metall- und Schlackenphase ausreichend dünnflüssig sind [10]. Die Liquidustemperatur der Al_2O_3 -Ti₂O_3-Schlacke liegt bei 1.780°C bis 1.820°C, sodass die Prozesstemperatur bei annähernd 2.000°C gewählt werden müsste. Das Einstellen dieser Prozesstemperatur ist wegen der beschriebenen signifikanten Bildung von Al_2O -Gas ab ca. 1.920°C nicht möglich.

Die Tendenz beider Komponenten der Schlacke, durch Einbau von Sauerstoffionen Netze zu bilden (saures Verhalten), führt auch im schmelzflüssigen Bereich zu hoher Viskosität. Die Vernetzung von Al₂O₃ ist schematisch zweidimensional in Abb. 4 dargestellt. Für ausreichend große Netze ist der Bedarf an Sauerstoffionen vernachlässigbar klein gegenüber dem Anteil an Al₂O₃, sodass die Schmelze in ihrer makroskopischen Zusammensetzung nicht von reinem Al₂O₃ abweicht. Durch Zugabe des basischen Schlackenbildners CaO können die Al₂O₃-Ti₂O₃-Netze aufgebrochen und der Schmelzpunkt der Schlacke gesenkt werden. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der Viskosität.





2.2.1 Einfluss von CaO auf das Schlackensystem

Die Berücksichtigung von CaO erfordert theoretisch die Erweiterung des ternären Systems Ti-Al-O auf das Vierstoffsystem Ti-Al-Ca-O. Wegen der großen Stabilität des CaO kann in guter Näherung die Annahme gemacht werden, dass Kalzium ausschließlich oxidisch in der Schlackenphase (ionische Schmelze bzw. α -M₂O₃-Mischkristall) vorliegt. Ferner muss berücksichtigt werden, dass im System Al₂O₃-CaO die Verbindungen (Al₂O₃)₆·CaO, (Al₂O₃)₂·CaO, Al₂O₃·CaO und Al₂O₃·(CaO)₃ auftreten.

Das Verhältnis Ti₂O₃/Al₂O₃ in der Schlacke wird unter Berücksichtigung obiger Annahmen genau dann durch Zugabe von CaO beeinflusst, wenn die Exzess-Mischungsenthalpien ΔG^E zwischen CaO_{Schlacke} und Ti₂O_{3,Schlacke} bzw. zwischen CaO_{Schlacke} und Al₂O_{3,Schlacke} von Null verschieden sind und sich nicht in ihrer Wirkung aufheben. Da hierzu keine Literaturwerte vorliegen, wird die Annahme gemacht, dass CaO für nicht zu hohe Gehalte keinen Einfluss auf das Verhältnis Ti₂O₃/Al₂O₃ in der Schlacke hat.

Die möglichen Arbeitspunkte im System Ti_2O_3 -Al₂O₃-CaO (Abb. 5) werden durch zwei sich kreuzende Linien festgelegt. Alle Punkte, die das Ti_2O_3 /Al₂O₃-



Verhältnis haben, das im ternären System Ti-Al-O für die Schlacke berechnet wurde (Tab. 3), liegen auf der Linie zwischen CaO und Punkt M.

Abb. 5: Liquidustemperatur des Schlackensystems Al₂O₃-CaO-Ti₂O₃ [11]

Bei Vorgabe eines festen CaO/Al₂O₃-Verhältnisses ψ , das in Gleichung 8 definiert ist, müssen alle Punkte auf der Linie zwischen Ti₂O₃ und dem Punkt des binären Schnittes zwischen CaO und Al₂O₃ mit dem gewünschten Stoffmengenverhältnis ψ liegen.

$$\psi = \frac{n_{CaO}}{n_{Al_2O_3}} \tag{8}$$

(ψ = molares Verhältnis von CaO zu Al₂O₃, n_{CaO} = Stoffmenge CaO, $n_{A/2O3}$ = Stoffmenge Al₂O₃)

Es ergeben sich im ternären System Ti₂O₃-Al₂O₃-CaO für ausgewählte ψ folgende Punkte:

Tab. 4: Zusammensetzungen der Schlacke in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis CaO/Al₂O₃

Punkt	246	Ti ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		CaO	
	Ψ	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%	mol-%	Mass%

	4	47.050/		44.400/	40.400/	44 400/	
I	1	17,65%	28,05%	41,18%	46,42%	41,18%	25,53%
II	$^{1}/_{2}$	22,22%	32,15%	51,85%	53,22%	25,93%	14,63%
111	¹ / ₃	24,32%	33,80%	56,76%	55,94%	18,92%	10,26%
IV	¹ / ₄	25,53%	34,69%	59,57%	57,42%	14,89%	7,89%
V	¹ / ₅	26,32%	35,24%	61,40%	58,34%	12,28%	6,42%
VI	¹ / ₆	26,87%	35,63%	62,69%	58,97%	10,45%	5,41%
М	0	30,00%	37,66%	70,00%	62,34%	0,00%	0,00%

Wie Abb. 5 zeigt, beträgt die Liquidustemperatur einer reinen AI_2O_3 - Ti_2O_3 -Schlacke etwa 1.780°C (Punkt M). Dieser Wert steht im Einklang mit den Berechnungen des Systems Ti-Al-O (vgl. Abb. 2 und Tab. 3). Mit zunehmendem Gehalt an CaO sinkt die Liquidustemperatur kontinuierlich auf 1.550°C am Punkt II. Entgegen der Erwartung, dass sie zwischen Punkt II und Punkt I wie im binären System AI_2O_3 -CaO weiter abfällt, ist ein starker Anstieg zu beobachten (1.875°C am Punkt I). Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen zur Liquidustemperatur im System AI_2O_3 -CaO-TiO₂ [12]. Bei weiterem Anstieg des CaO-Gehaltes zerfällt die Schlacke in zwei Phasen.

Je nach Anforderung des jeweiligen Prozesses und eingestellter Energiedichte der Reaktionsmischung kann ein CaO/Al₂O₃-Verhältnis im Bereich $\psi = \frac{1}{6}$ bis $\psi = \frac{1}{2}$ eingestellt werden.

2.3 Einfluss des Zuschlags CaO auf den Sauerstoffgehalt im γ-TiAI

Wie das ternäre System Ti-Al-O zeigt (Abb. 1), weist der γ -TiAl-Mischkristall signifikante Löslichkeit für Sauerstoff auf. So beträgt der Sauerstoffgehalt bei 1.400°C und geringem Aluminiumüberschuss ($\varphi = 2\frac{1}{3}$) 2,04 Mass.-%, bei hohem Aluminiumüberschuss ($\varphi = 2,8$) 0,47 Mass.-%.

Abb. 1 zeigt, dass der γ -TiAl-Mischkristall bei 1.400°C im Gleichgewicht mit der α -M₂O₃-Phase steht. Veränderungen der freien Enthalpie der α -M₂O₃-Phase müssen daher Auswirkungen auf den Verteilungsgrad des Sauerstoffs zwischen Metall- und Schlackenphase nach Gleichung 5 haben. Bei den Berechnungen zum theoretischen Sauerstoffgehalt des γ -TiAl-Mischkristalls erfordert das die Berücksichtigung des CaO-Gehalts in der Schlacke. Gleichung 5 wird erweitert zu:

$$\operatorname{TiO}_{2} + \varphi \operatorname{AI} + \frac{2 - x}{3} \psi \operatorname{CaO} = \operatorname{TiAI}_{\varphi - 2\left(\frac{2 - x}{3}\right)} \operatorname{O}_{x} + \frac{2 - x}{3} \left(\operatorname{AI}_{2} \operatorname{O}_{3} \cdot \left(\operatorname{CaO} \right)_{\psi} \right)$$
(9)

Hierbei steht der Ausdruck $Al_2O_3 \cdot (CaO)_{\psi}$ vereinfachend für die jeweils gültige Linearkombination der Verbindungen Al_2O_3 , $(Al_2O_3)_6 \cdot CaO$, $(Al_2O_3)_2 \cdot CaO$, $Al_2O_3 \cdot CaO$, $Al_2O_3 \cdot (CaO)_3$ und CaO. Das Gleichgewicht der Reaktion nach Gleichung 9 ist dann erreicht, wenn die freie Reaktionsenthalpie minimal ist. Die freie Enthalpie von TiO₂ und Al ist nicht von x abhängig und muss daher während der Minimierung nicht berücksichtigt werden. In diskreten Schritten werden folgende Werte berechnet und tabelliert:

$$G_{CaO} = F(\mathcal{G})$$
(10)

$$G_{\text{TiAl}_{\varphi^{-2}\left(\frac{2-x}{3}\right)}O_{x}} = F(\mathcal{G}, \varphi, x)$$
(11)

$$G_{AI_2O_3:(CaO)_{\psi}} = F(\mathcal{G}, \psi)$$
(12)

Bei Vorgabe der Parameter ϑ , φ und ψ kann durch Minimierung der Gleichung 13 dasjenige x bestimmt werden, bei dem die freie Enthalpie den niedrigsten Wert annimmt. Abb. 6 zeigt hierzu die graphische Lösung. Der Sauerstoffgehalt der Metallphase errechnet sich dann nach Gleichung 14.

$$G = G_{\text{TiAl}_{\varphi^{-2}\left(\frac{2-x}{3}\right)}O_{x}} + \frac{2-x}{3}G_{\text{Al}_{2}O_{3}\cdot(\text{CaO})_{\psi}} - \frac{2-x}{3}\psi G_{\text{CaO}}$$
(13)

$$w_{o} = \frac{x \cdot M_{o}}{1 \cdot M_{T_{i}} + (\varphi - 2\frac{2-x}{3}) \cdot M_{A_{i}} + x \cdot M_{o}} \cdot 100\%$$
(14)

(w_{O} = Sauerstoffgehalt in der Metallphase, M_{i} = molare Masse des Elements i)



Abb. 6: Ermittlung der Sauerstofflöslichkeit in TiAl durch Minimierung der freien Enthalpie

Abb. 7a/b zeigen, dass die Sauerstofflöslichkeit in TiAl durch Zugabe von CaO zur Einsatzmischung signifikant gesenkt werden kann. Eine Erhöhung des CaO/Al₂O₃-Verhältnisses ψ um ¹/₆ reduziert den Sauerstoffgehalt um ca. 14%. Die starke Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit vom Al/TiO₂-Verhältnis φ wird durch CaO-Zugabe weiter erhöht. Bei $\varphi = 2$ führt die Erhöhung von $\psi = 0$ auf $\psi = 1$ zur Reduktion des Sauerstoffgehaltes um 50%, bei $\varphi = 3$ um 70%. Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit wird durch CaO-Zugabe verringert. Im betrachteten Intervall von 1.460 bis 1.000°C sinkt der Sauerstoffgehalt für $\psi = 0$ um 18%, für $\psi = 1$ um 9%.

Experimentelle Untersuchungen von Kubaschewski O. und Dench W. A. geben für eine aluminothemische Reduktion von Titanoxiden einen Sauerstoffgehalt unterhalb von 1,0 Mass.-% bei einem molaren Al/TiO₂-Verhältnis über 2,5 an.[13] In einer Arbeit von M. Maeda et al. [4] wurde die Reduktion von TiO₂ mit Aluminium im Labormaßstab unter Verwendung einer CaF₂-CaO-Al₂O₃-Schlacke untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen eine vergleichbare Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im Metall vom Al/TiO₂-Verhältnis. Ein Sauerstoffgehalt von 0,42 Mass.-% wurde bei einem molaren Al/TiO₂-Verhältnis φ von 2,8, einem CaO/Al₂O₃-Verhältnis ψ von 1⁄4, einer Legierung mit 45 Mass.-% Aluminium und einer Versuchstemperatur von 1700°C erreicht. Dieses Mengenverhältnis entspricht einem Aluminiumüberschuss von 20 Mass.-% und wird durch ein Patent von Fletcher [14] bestätigt. Die eigenen theoretischen Berechnungen ergeben für diese Parameter einen Sauerstoffgehalt von 0,50% und einen Aluminiumgehalt von 45,3 Mass.-%. Beide decken sich gut mit den Werten von Maeda et al.





Abb. 7a/b: Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit in TiAl von φ (oben) und ϑ (unten)

3 Thermodynamische Modellierung der Stickstoffgehalte im γ-TiAl

Die Metallphase kann Stickstoff aus der Atmosphäre und durch die in Rohstoffen adsorbierten Gase aufnehmen. Abb. 8 zeigt die Verbindungen des Systems Ti-Al-N, die bei einer Reaktion von TiAl mit Stickstoff entstehen können. Wegen

16

der gegenüber Sauerstoff besseren Beweglichkeit von Stickstoff im Metallgitter, die Ausgleichsvorgänge während des Abkühlvorgangs noch bei tieferen Temperaturen erlaubt, wurde für die Berechnungen eine niedrigere Temperatur verwendet als bei den Sauerstoffberechnungen.



Abb. 8: Dreistoffsystem Ti-Al-N bei 1200°C [15]

In Tabelle 5 ist die Bildungsenergie pro mol Atom der wichtigsten Stickstoffverbindungen in einer TiAl-Legierung bei einer Temperatur von 1.200°C aufgeführt.

Verbindung	ΔG [^{kJ} / _{mol-Atom} N]
Ti ₂ AIN	-68
Ti₃AIN	-60
Ti ₃ Al ₂ N ₂	-70,3
TiN	-99,2
AIN	-78,2

Tab. 5: Bildungsenergie der wichtigsten Ti-Al-N-Verbindungen bei 1.200°C [11], [15]

Wie Abb. 8 zeigt, steht γ -TiAl bei 1.200°C je nach Zusammensetzung im Gleichgewicht mit den Verbindungen Ti₂AlN und Ti₃AlN. Eine Stickstoffanreicherung der Metallphase kann nach Gleichung 15 und 16 erfolgen.

$$\text{TiAl}_{\varphi - 2(\frac{2-x}{2})} O_x + \frac{1}{2} y N_2 = \text{Ti}_{1-2y} \text{Al}_{\varphi - 2(\frac{2-x}{2})-y} O_x + y \text{Ti}_2 \text{AIN}$$
(15)

$$\text{TiAl}_{\varphi - 2\left(\frac{2-x}{3}\right)} O_x + \frac{1}{2} y N_2 = \text{Ti}_{1-3y} \text{Al}_{\varphi - 2\left(\frac{2-x}{3}\right) - y} O_x + y \text{Ti}_3 \text{AlN}$$
(16)

(φ = Al/TiO₂-Verhältnis, x = Verteilungskoeffizient O in TiAl, y = molare Aufnahmefähigkeit von N)

Hierbei beschreiben die Koeffizienten φ und x die Zusammensetzung des γ -TiAl-Mischkristalls gemäß Gleichung 4 und 5. Analog Gleichung 10 bis 14 kann für $y \in [0...0,3]$ bestimmt werden, bis zu welchem Grad Stickstoff von der Metallphase aufgenommen werden kann. Für die Berechnungen wurden folgende Parameter verwendet: $\varphi = 2\frac{1}{3}$, x = 0,0642 (aus $\psi = \frac{1}{3}$), $\beta = 1.200^{\circ}$ C.

Für y < 0,0504 ist die Reaktion nach Gleichung 16 thermodynamisch günstiger als nach Gleichung 15. Bei geringer Anwesenheit von Stickstoff bildet sich daher Ti₃AIN. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Zustandsdiagramm Ti-AI-N (Abb. 8). Wegen der stärkeren Verarmung an Titan im Verhältnis zu Aluminium im γ -TiAI-Mischkristall wird mit steigendem y die Reaktion nach Gleichung 15 günstiger. Die Sättigung mit Stickstoff ist erreicht, wenn 0,1412 mol N₂ pro mol γ -TiAI-Mischkristall aufgenommen wurden (y = 0,2824). Der molare Anteil an Stickstoff beträgt dann 11,8% (entspricht 4,9 Mass.-%). Dieses Ergebnis kann nicht mehr mit dem Zustandsdiagramm Ti-AI-N verifiziert werden, das erst ab einem molaren Anteil an Stickstoff von über 50% das Auftreten von Gasphase bestätigt. Die Ursache hierfür liegt darin, dass der Anteil an Sauerstoff im γ -TiAI-Mischkristall infolge der Verarmung an Titan und Aluminium steigt und die Reaktionen nach Gleichung 15 und 16 behindert.

Die Berechnung zeigt, dass der Gehalt an Stickstoff im γ-TiAl-Mischkristall thermodynamisch nicht auf Werte unterhalb 0,05% gesenkt werden kann. Bei der Durchführung der Aluminothermie ist daher sicherzustellen, dass die Schmelze mit möglichst wenig Luftatmosphäre Kontakt erhält.

In einer Untersuchung von W. Peschkov et al. [16] wurde der Einfluss der Luftatmosphäre bei verschiedenen Druckstufen und Temperaturen auf die Gasaufnahme von Titan untersucht. Dazu wurde ein Titanblock bei einem Druck von 2,6·10⁻⁵ und 0,4·10⁻⁵ bar aufgeschmolzen und eine Stunde auf einer konstanten Temperatur von 700, 800 bzw. 900°C gehalten. Der Behälter wurde vor dem Aufschmelzen nicht mit Argon gespült, sodass der Sauerstoff- und Stickstoffpartialdruck in der Behälteratmosphäre proportional zum Gesamtdruck verringert wurde. Die Ausgangskonzentrationen im Titan betrugen 0,17 Mass.-% Sauerstoff und 0,038 Mass.-% Stickstoff. Trotz des geringen Drucks reagiert Stickstoff mit dem Metall zu Nitrid. Mit steigender Temperatur und zunehmenden Druck im Reaktionsbehälter erhöht sich die Konzentrationen der aus der Atmosphäre stammenden Sauerstoff- und Stickstoffgehalte im Titan.

	Saue	erstoff	Stickstoff					
Temperatur		Druck [bar]						
[°C]	2,6·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶	2,6·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶				
Ausgangskonzentration	0,	17	0,038					
700	0,321	0,248	0,041	0,040				
800	0,923	0,501	0,039	0,051				
900	2,231	1,490	0,055	0,073				

Tab. 6: Einfluss von Temperatur und Druck auf die Titanzusammensetzung [16]

4 Zusammenfassung

Durch thermodynamische Berechnungen konnte auf Basis der Daten von Lee und Saunders [7] das ternäre System Ti-Al-O beschrieben werden. Das Modell von Lee und Saunders beschreibt jedoch nicht die Gasphase, die bei Temperaturen über 1920°C durch das Auftreten von Al₂O-Gas von entscheidender Bedeutung ist. Das Dreistoffsystem wird daher durch Daten der SGTE-Datenbank [8] erweitert.

In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Al/TiO₂ der Einsatzmischung einer aluminothermischen Reduktion von TiO₂ entseht eine TiAl-, TiAl/TiAl₃- oder TiAl₃-Legierung. Mit Aluminium ist es nicht möglich aus TiO₂ reines Titan herzustellen. Mit steigendem molaren Verhältnis sinkt die Sauerstoffkonzentration ab. Eine Erhöhung des Verhältnisses von 2 auf 3 verringert die Sauerstoffkonzentration um ca. 90%.

Für gute Metall-Schlackentrennung muss die Prozesstemperatur 100 bis 200°C über der Liquidustemperatur der Schlacke liegen. Die natürliche Schlacke des Systems Ti-Al-O besteht aus Al₂O₃ und Ti₂O₃ und weist eine Liquidustemperatur von 1.780 bis 1.820°C auf. Durch Zugabe von CaO kann diese auf bis zu 1.550°C gesenkt werden, sodass die Prozesstemperatur je nach CaO-Gehalt zwischen 1.750 und 1.850°C gewählt werden kann. Durch Zugabe von CaO

kann außerdem die Sauerstofflöslichkeit in TiAl signifikant reduziert werden. Eine Erhöhung des CaO/Al₂O₃-Verhältnisses ψ um ¹/₆ im Bereich von 0 bis ¹/₂ reduziert den Sauerstoffgehalt um ca. 14%. Die starke Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit vom Al/TiO₂-Verhältnis φ wird durch CaO-Zugabe weiter erhöht. Bei φ = 2 führt die Erhöhung von ψ = 0 auf ψ = 1 zur Reduktion des Sauerstoffgehaltes um 50%, bei φ = 3 um 70%.

Die thermodynamischen Berechnungen decken sich mit experimentellen Untersuchungen von M. Maeda et al. und G. Fletcher, in denen der Einfluss des Al/TiO₂-Verhältnisses auf die Sauerstoffkonzentration experimentell nachgewiesen wurde. [4], [6], [14]

Bei einer Temperatur von 1.200°C bildet TiAl mit Stickstoff die Nitride Ti₂AlN und Ti₃AlN. Eine Lösung des Stickstoffs in der Legierung findet wegen der hohen Bildungsenergie (vgl. Tabelle 5) nicht statt. Der Gehalt an Stickstoff im γ -TiAl-Mischkristall kann aufgrund thermodynamischer Überlegungen nicht auf Werte unterhalb 0,05% gesenkt werden. Wichtigste Stickstoffquelle ist die Luft-atmosphäre, in der Stickstoff einen Partialdruck von 0,79 aufweist.

Die bei der aluminothermischen Reduktion von TiO₂ erreichbaren Sauerstoffgehalte überschreiten die Forderungen der DIN 17851. In weiteren Untersuchungen muss daher überprüft werden, ob die Grenzwerte durch Raffination im Elektronenstrahlofen oder durch Elektroschlackeumschmelzen unterschritten werden können.

5 Schrifttum

 ³ Giesen, K., Dautzenberg, W.: Untersuchungen zur aluminothermischen Gewinnung von Ferrotitan Stahl und Eisen; 68 (1948), 9/10, p. 159-162

¹ Friedrich B., Hammerschmidt J.: Elektroschlackeumschmelzen von aluminothermisch hergestellten Titan-Aluminiumlegierungen – eine Alternative zum Kroll-Prozess? BHM; 146 (2001); 5; p. 203-209

² Normenausschuss Nichteisenmetalle im DIN: DIN 17851

- ⁴ Maeda, M.; Yahata T., Mitgi K., Ikeda T.: Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide; Material Transactions; JIM, 34 (1993); 9; p. 503 – 603
- ⁵ Sundaram V., Logan K.V., Speyer R. F.: Aluminothermic Reaction in the Synthesis of TiB₂-Al₂O₃ Composite; JOM; 12 (1997); 7; p. 1681-1684
- ⁶ Yahate T., Ikeda T., Maeda M.: Deoxidation of Molten Titanium by Electron-Beam Remelting Technique; Metallurgical and Materials Transactions B; 24B (1993); 8; p. 599-604
- ⁷ B.-J. Lee and N. Saunders: Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary System, Z. Metallkd.; 88 (1997); 2; p. 152-159
- ⁸ Eigene Berechnungen mit Thermodynamiksoftware: ChemSage[™] 4.20 GTT-Technologies, Herzogenrath
- ⁹ J. Hansen und Friedhelm Beiner: Heterogene Gleichgewichte; Walter de Gruyter; Berlin New York; 1974
- ¹⁰ Ljakischev N. P. et al.: Aluminothermie, Verlag Metallurgia, Moskau, 1978
- ¹¹ Eigene Berechnungen mit Thermodynamiksoftware: FactSage[™] 5.1 GTT-Technologies, Herzogenrath
- ¹² N. Nityanand and H. Alan Fine: The Effect of TiO2 Additions and Oxygen Potential on Liquidus Temperatures of Some CaO-Al2O3 Melts; Metallurgical Transactions B; (1983); 14B, Dezember; p. 685-692
- ¹³ Kubaschewski O., Dench W.A.: The Heats of Formation in the System Titanium-Aluminium and Titanium-Iron; Acta Metallurgica; 3 (1955), 7, p. 339-346
- ¹⁴ Fletcher G.W.: Aluminothermic-Process
 U.S. Patent 4, 169, 722, (October 2, 1979)
- ¹⁵ Chen Q., Sundman B.: Thermodynamic Assessment of the Ti-Al-N-System; Journal of Phase Equilibria, 12; (1998) 2; p. 146-160
- ¹⁶ Peschkov W. W., Podoprichin M.N., Woronzov E.S., Miljutiv W.N.: Einfluss von Temperatur und Restgas auf die Titanzusammensetzung;

Nachrichten der Hochschulen Nichteisenmetallurgie; (1984) 1; p. 41-44