

Elektroschlackeschmelzen von aluminothermisch hergestellten Titan-Aluminiumlegierungen – eine Alternative zum Kroll Prozess?

B. Friedrich und J. Hammerschmidt

Titanbedarf der Automobilindustrie – Chancen durch Kostenreduzierung – Titanrohstoffe – Krollprozess – Prozessalternative ohne Chloreinsatz – Aluminothermie von TiO_2 -Pigment – Elektroschlackeumschmelzen von Titanlegierungen – Gleichgewichte im Ti-Al-Ca-O-System – F & E-Projekt am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen

Titanium demand by car industry – chances for cost reduction – Titanium raw materials – Krollprocess – chlorine free process alternative – aluminothermic reduction of TiO_2 -Pigment – electro slag refining of Titanium alloys – equilibria in Ti-Al-Ca-O-systems – R & D-Project at IME Process Metallurgy and Metal Recycling

Prof. Dr.-Ing. B. Friedrich, Institutsleiter, Dipl.-Ing. J. Hammerschmidt, wissenschaftlicher Angestellter, IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen, Intzestraße 3, 52056 Aachen/Deutschland

Vortrag, gehalten am 25. und 26. Januar 2001 im Rahmen des Institutskolloquiums des Instituts für NE-Metalle der Montanuniversität Leoben

1 Einleitung

Mit der Entwicklung des Kroll- und Hunter-Verfahrens vor über 60 Jahren wurde der technische Einsatz von Titan eingeleitet. Titan hat seitdem aufgrund seiner attraktiven Eigenschaften an Bedeutung gewonnen und zahlreiche Einsatzgebiete erobert. Die hohen Herstellungskosten haben bisher eine breite Anwendung verhindert, so dass verstärkt über Alternativen zum Kroll-Verfahren nachgedacht wird. Die vorliegende Projekt entwirft ein Verfahren, das eine kostengünstigere Herstellung von Titanlegierungen ermöglicht.

2 Eigenschaften und Einsatzgebiete von Titan

Von den Eigenschaften des metallischen Titans haben hauptsächlich die geringe Dichte, die günstigen Korrosionseigenschaften und die hohen Festigkeiten der Titanwerkstoffe, insbesondere bei hohen Temperaturen, dazu beigetragen, dass in den vergangenen Jahrzehnten vor allem in der militärischen und zivilen Luft- und Raumfahrt Titan eine besondere Bedeutung erlangt hat.

Tabelle 1: Werkstoffe im Vergleich

	Titan	Stahl rostfrei	Aluminium	Magnesium
Dichte g/cm ²	4,51	7,92	2,70	1,74
Zugfestigkeit* N/mm ²	1200	500-800	520	260
Wärmeleitfähigkeit W/(m·K)	21,6	16,3	238	155,5
Ausdehnungskoeffizient 10 ⁻⁶ /K	8,4	14,8	23,6	25,2
Elastizitätsmodul* 10 ⁴ N/mm ²	10,4	20,8	6,2	4,0
Korrosionsabtrag mm/a (Industrieatmosphäre)	0,0	0,001	0,005	k.A.

*Knetwerkstoffe: Ti: TiAl6V4; Stahl: X5CrNi 18 10; Al: AlZnMgCu; Mg: MgAl6Zn

Neben der Luft- und Raumfahrttechnik reichen die Einsatzgebiete von der Automobilindustrie über die chemischen Industrie, der Meerestechnik und Energieerzeugung bis zur Lebensmittelindustrie und der Medizintechnik. Gerade im Bereich der Automobilindustrie wird die Anwendung von Titan derzeit unter dem Aspekt des Gewichtseinsparens verstärkt diskutiert und erfolgt bereits in einigen Bereichen, wie zum Beispiel im Motorsport. Der Einsatz von nur 1,3 kg Titan in jedem Auto würde zu einer Verdoppelung des heutigen weltweiten Bedarfs führen.¹ Diskutierte Anwendungsmöglichkeiten für das Titan im Auto sind u.a.: Motorventile, Ventilfedern, Pleuelstangen, Radbolzen, Auspuffsysteme und die Federung des Wagens.

3 Wirtschaftliche Aspekte des Titans

Trotz der attraktiven Werkstoffeigenschaften wird Titan bis heute nicht großtechnisch eingesetzt. Ursache sind die hohen Rohstoff- und Herstellkosten. Die Abbildung 1 vergleicht die Absatzsituation von Titan mit jener anderer Werkstoffe. Durch logarithmische Auftragung des Preises zur Jahresproduktion erhält man für die Massenprodukte wie Stahl, Kunststoff und

Aluminium einen linearen Zusammenhang, während Titan und Magnesium sogar weit unterhalb dieser Linie liegen.

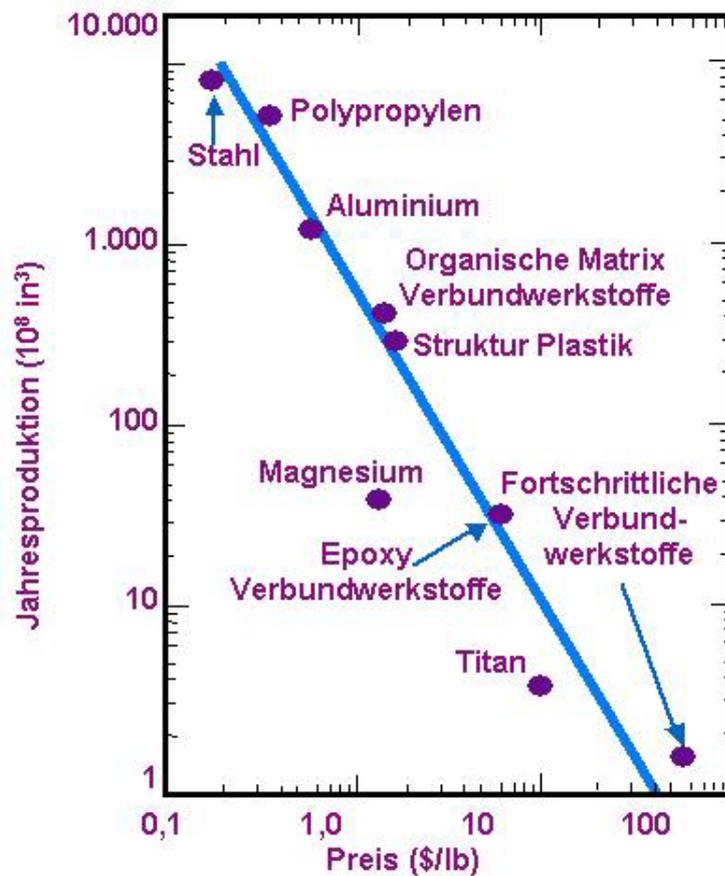


Abbildung 1: Stellenwert des Werkstoffs Titan²

Die Länder mit den größten Titanherstellungskapazitäten sind Russland (50 %), USA (20 %), Ukraine (13 %), Japan (ca. 9 %), Kazachstan (6 %) und China (ca. 2 %). Aufgrund des hohen Einsatzes des Titans in der Wehrtechnik wurde die weltweite Titanmetallproduktion in der Vergangenheit stark von den politischen und wirtschaftlichen Veränderungen in den Staaten des Warschauer Pakts beeinflusst. Durch die Veränderungen der wirtschaftlichen und politischen Verhältnisse in diesen Staaten ist die Titanschwammproduktion in den letzten zehn Jahren des 20. Jhd's deutlich zurückgegangen. Erst heute steigt die Produktion und liegt weltweit bei ca. 70 000 t/a, in der westlichen Welt bei ca. 47.000 t/a. Abbildung 2 zeigt die Titanschwammproduktion der westlichen Welt und die Anteile im Bereich der Luftfahrt, dem derzeit größten Abnehmer für Titanschwamm für die vergangenen 10 Jahre.

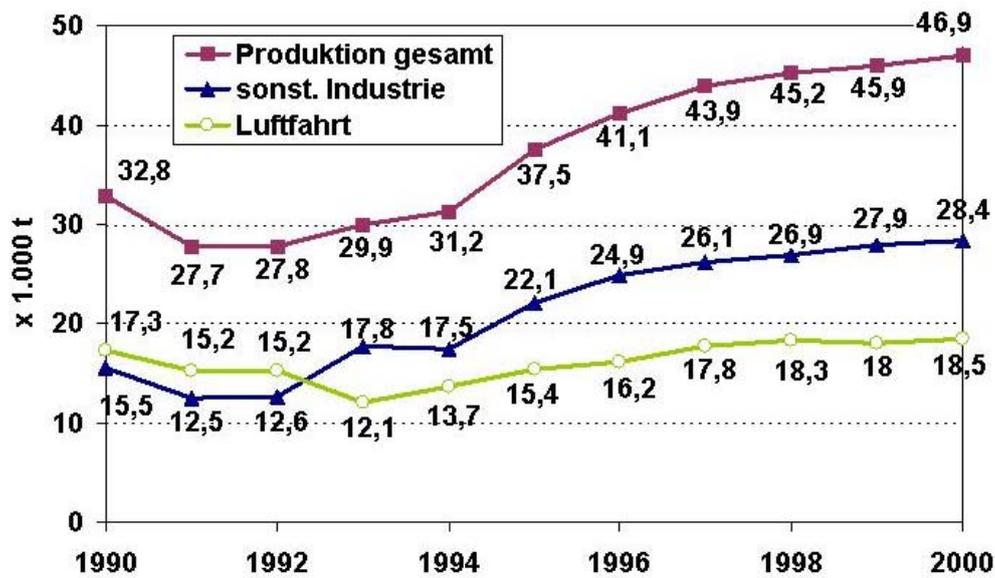


Abbildung 2: Produktion von Titanschwamm der westlichen Welt (in 1 000 t)

Die politischen Veränderungen in den Staaten des Warschauer Pakts zeichnen sich am Verlauf des Titanschwammpreises ebenfalls deutlich ab. In den letzten zehn Jahren ist der Preis allerdings nahezu konstant geblieben und beträgt 4,25 bis 4,50 \$/lb (Abbildung 3).

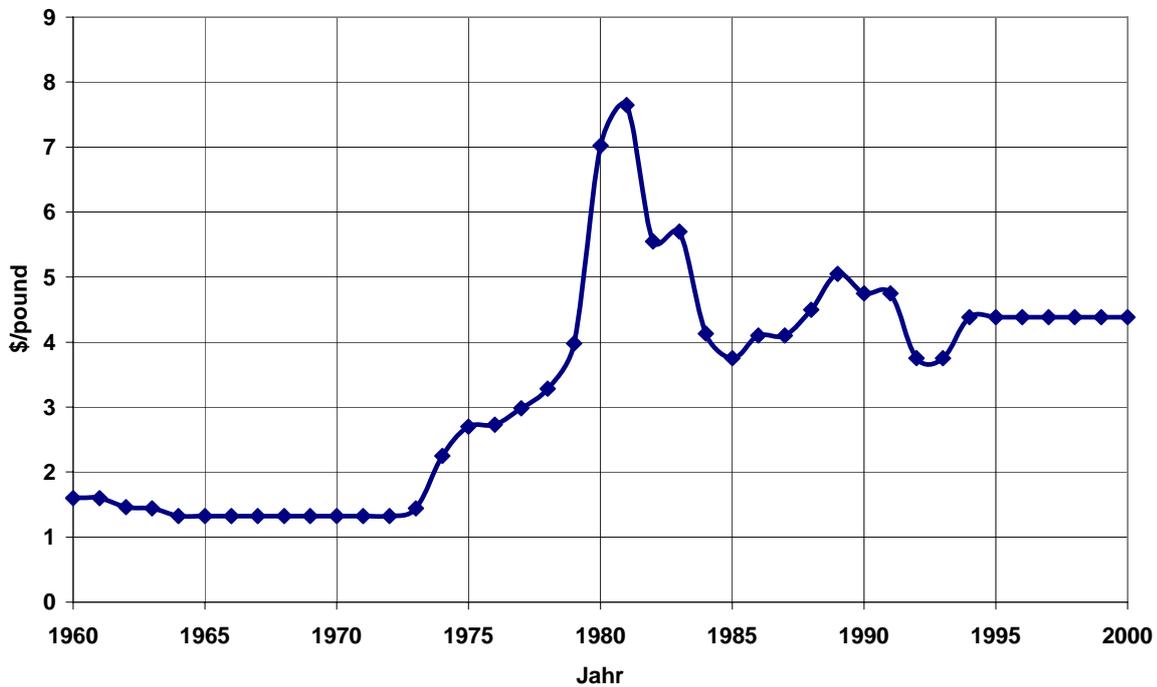


Abbildung 3: Titanschwammpreis ³

Die Herstellungskosten von Titanhalbzeug in Form von Blech verteilen sich auf die Verfahrensschritte: Schwammherstellung, Raffination und Halbzeugherstellung. (Abbildung 4) Der Anteil der Rohstoffkosten ist mit 4 % relativ klein. Neben den Rohstoffkosten, den Kosten für die Raffination und Reinigung durch Chlorierung und Schmelzarbeit fallen vor allem die Aufwendungen für die eigentliche Reduktion durch Magnesiumthermie im Kroll-Verfahren ins Gewicht. Den größten Anteil aber, mit fast der Hälfte der Gesamtkosten macht die eigentliche Weiterverarbeitung zum Blech aus. Um ein insgesamt kostengünstigeres Titanprodukt herzustellen, müssen in allen Prozessschritten Optimierungen vorgenommen werden.

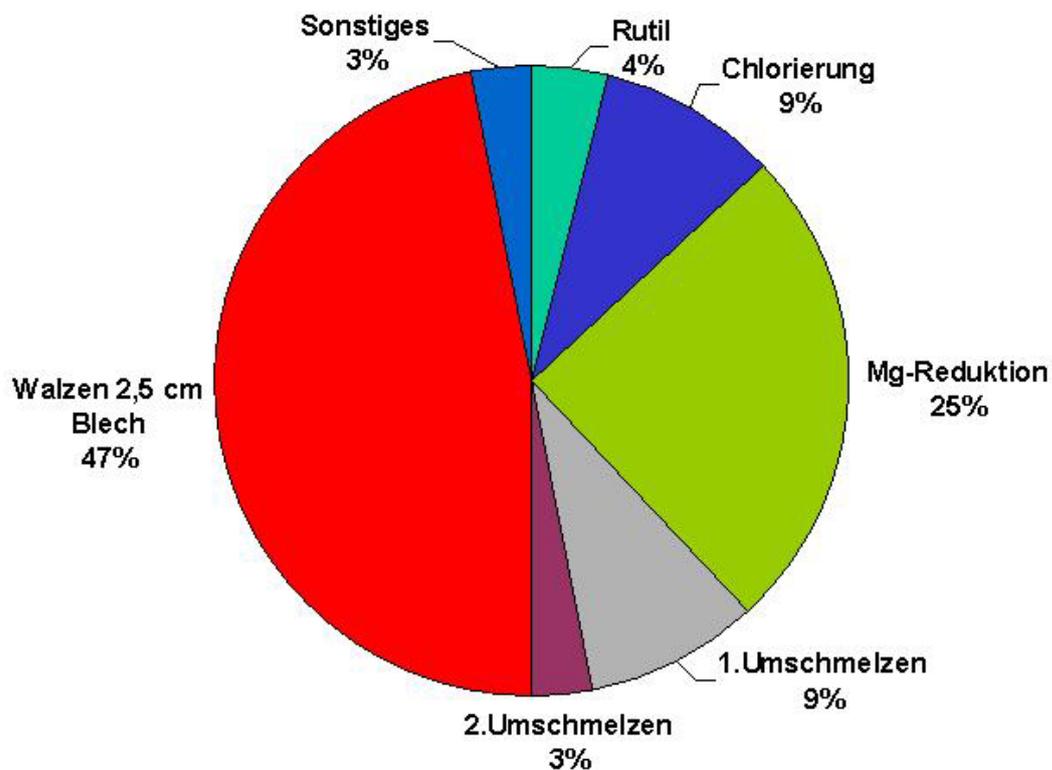


Abbildung 4: Kostenverteilung bei der Herstellung eines Titanblechs

4 Titanrohstoffe

Titan ist mit 0,4 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt und kommt damit 60 mal häufiger vor als Kupfer. Es steht an 10. Stelle der Elementhäufigkeit. Es sind mehr als 140 Titan-Minerale bekannt, jedoch sind nur wenige Mineralien von wirtschaftlicher Bedeutung (Tabelle 2). Für die Herstellung von Titanmetall werden vor allem Rutil (TiO_2) und Ilmenit (MeTiO_3 mit $\text{Me} = \text{Fe, Mn, Mg}$) verwendet. Die Höhe der TiO_2 -Gehalte ist ein Maß für die Qualität der Rohstoffe.

Tabelle 2 : Titanrohstoffe ⁴

Mineralname	Formel	TiO ₂ -Gehalt im Erz [Mass.-%]
1. Brookit	TiO ₂	90-100
2. Rutil	TiO ₂	92-98
3. Anatas	TiO ₂	90-95
4. Leukoxen	Fe ₂ O ₃ · TiO ₂	60-90
5. Perowskit	CaTiO ₃	40-60
6. Ilmenit	FeTiO ₃	37-62
7. Titanomagnetit	Fe(Fe, Ti) ₂ O ₄	2-20
8. Titanit	CaTi(O/SiO ₄)	k.A.

Für die Gewinnung von Titan und Titandioxid wird Rutil trotz seines im Vergleich zu Ilmenit geringeren Vorkommens, wegen des hohen TiO₂-Gehaltes bevorzugt. Rutil wird ausschließlich und Ilmenit zu ²/₃ aus Seifen- und Sandlagerstätten gewonnen. Der restliche Anteil des Ilmenits wird bei der Aufbereitung von Titanomagnetiten und –hämatiten gewonnen.⁵

Die nachgewiesenen Reserven an Ilmenit wurden 1995 mit ca. 270 Mio. t (TiO₂-Inhalt) angegeben, die insbesondere in Australien, Kanada, China und Indien zu finden sind. Die Reserven an Rutilkonzentraten wurden 1995 auf 30 Mio. t geschätzt. Länder mit umfangreichen Reserven an Rutil sind Australien, Indien und Sierra Leone.^{6, 7}

5 Titanherstellung nach dem Kroll-Verfahren

Die Herstellung von Titanmetall lässt sich in folgende Prozessschritte unterteilen (Abb. 5):

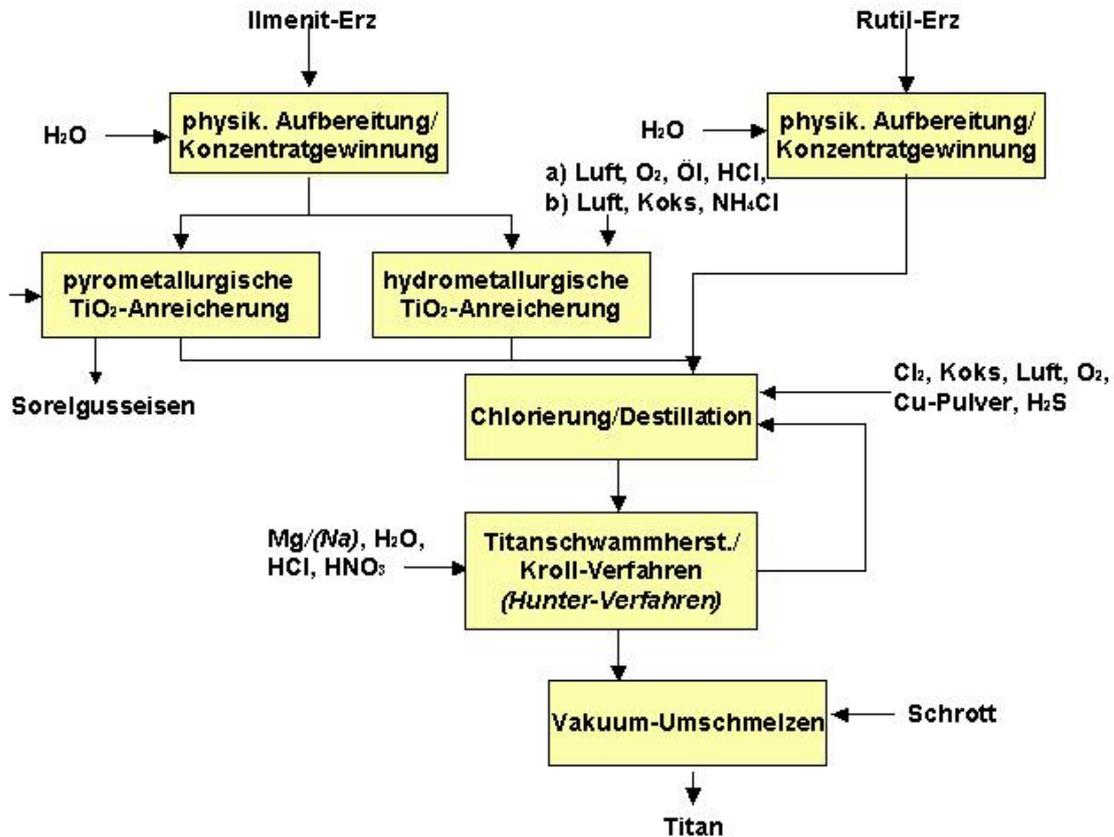


Abbildung 5: Grundfließbild der Titanmetallherstellung

5.1 Aufbereitung und Anreicherung der Titanrohstoffe

Zunächst erfolgt die mechanische Aufbereitung der Titanrohstoffe. Ilmenitrohstoffe werden entweder durch eine pyrometallurgische Behandlung zu einer TiO_2 -Schlacke, oder durch eine hydrometallurgische Behandlung zu synthetischem Rutil aufbereitet. Tabelle 3 stellt die Zusammensetzung der Titanrohstoffe Ilmenit und Rutil, sowie jene der Titankonzentrate Sorel-, Richards-Bay-Schlacke und synthetische Rutil gegenüber.

Tabelle 3: Titanrohstoffe und Titankonzentrate [Massen-%]^{6, 4, 8}

	Ilmenit	natürl. Rutil	Sorel-Schlacke	Richards-Bay-Schlacke	synth. Rutil
TiO ₂	44 – 60	95,4 – 96,0	79,0,	85,5	90,6
ZrO ₂	-	0,46 – 0,67	-	0,25	-
Fe ges.	-	-	-	-	4,56
Fe ₂ O ₃	9 – 25	0,7 – 0,9	-	-	-
Fe met.	k.A.	k.A.	1,5	k.A.	0,07
FeO	24 – 42	-	9,5	11,5	-
P ₂ O ₅	-	0,02 – 0,04	0,33	k.A.	-
SiO ₂	-	0,7 – 1,75	3,5	1,7	-
Cr ₂ O ₃	0,1	0,1 – 0,27	0,18	0,2	-
Al ₂ O ₃	0,6 – 1,3	0,15 – 0,65	4,0	1,2	0,10
V ₂ O ₅	0,3	0,5 – 1,0	0,56	0,5	0,12
CaO	-	0,01 – 0,02	0,5	0,1	-
MgO	1 – 3,7	-	4,0	1,1	-
MnO	0,3 - 1	0,01 – 0,02	0,22	1,5	1,47

5.2 Chlorierung von Rutil und Titanschlacke

Aufgrund des unedlen Charakters von Titan werden vor der Reduktion alle Verunreinigungen entfernt. Dies erfolgt durch Chlorierung und anschließende selektive Destillation. Die Chlorierung von natürlichem wie auch synthetischem Rutil und Titanschlacken durch Zusatz von Chlor und Kohle liefert TiCl₄.

Tabelle 4: Schmelz- und Siedepunkte einiger Metallchloride⁹

Verbindung	T _m /°C	T _b /°C
SiCl ₄	- 70	58
SnCl ₄	- 33	114
CrO ₂ Cl ₂	- 97	116
VOCl ₃	- 77	127
TiCl ₄	- 25	136
VCl ₄	- 28	149
AlCl ₃	178	183
FeCl ₃	306	315
FeCl ₂	672	1025
MnCl ₂	680	1190
MgCl ₂	708	1412
CaCl ₂	772	1600

In der ersten Destillationsstufe werden die Verunreinigungen mit einem Siedepunkt (T_b) unterhalb von 136 °C abgetrennt, wie zum Beispiel SiCl₄, SnCl₄ oder CrO₂Cl₂. Da der Siedepunkt des VOCl₃ nur eine Differenz von 9 °C zum Siedepunkt des TiCl₄ aufweist wird VOCl₃ in einem separaten Schritt zu VOCl₂ reduziert und ausgefällt. In der zweiten Destillationsstufe werden die Verunreinigungen mit einem Siedepunkt über 136 °C entfernt. Das TiCl₄, das die 2. Destillationsstufe verlässt, hat eine Reinheit von > 99,9 % (Tabelle 4).

5.3 Titanschwammherstellung nach dem Kroll-Prozess

Das Kroll-Verfahren basiert auf der exothermen Reduktion von TiCl₄ durch Magnesium:



Das Verfahren gliedert sich in folgende Prozessschritte: (Abbildung 6)

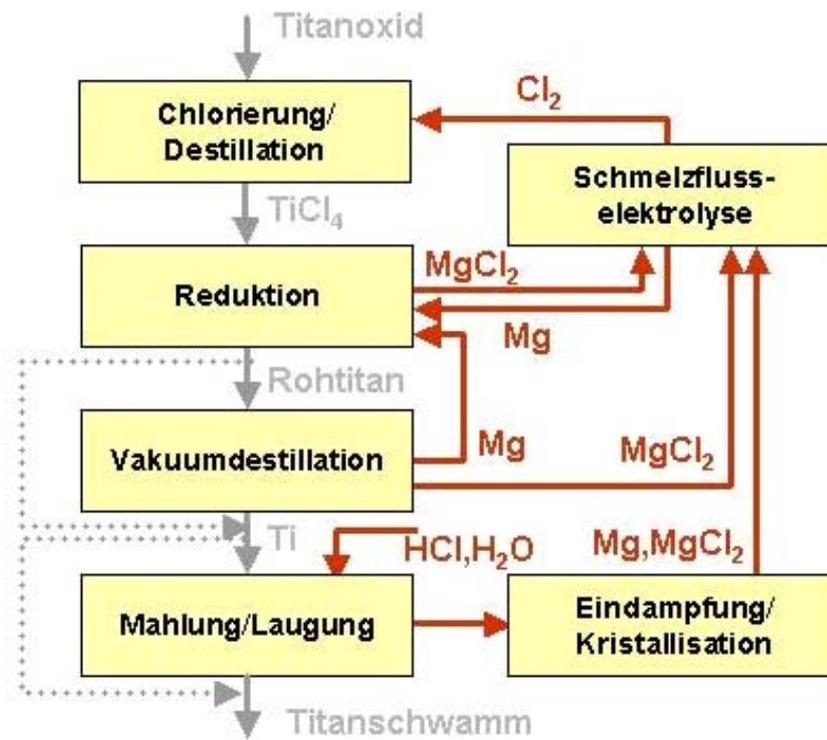


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Kroll-Verfahrens und Chlorierung

Die Reduktion des TiCl_4 erfolgt, da das Titan eine hohe Affinität zu den atmosphärischen Gasen besitzt, unter Argon als inertem Schutzgas (Abbildung 7).

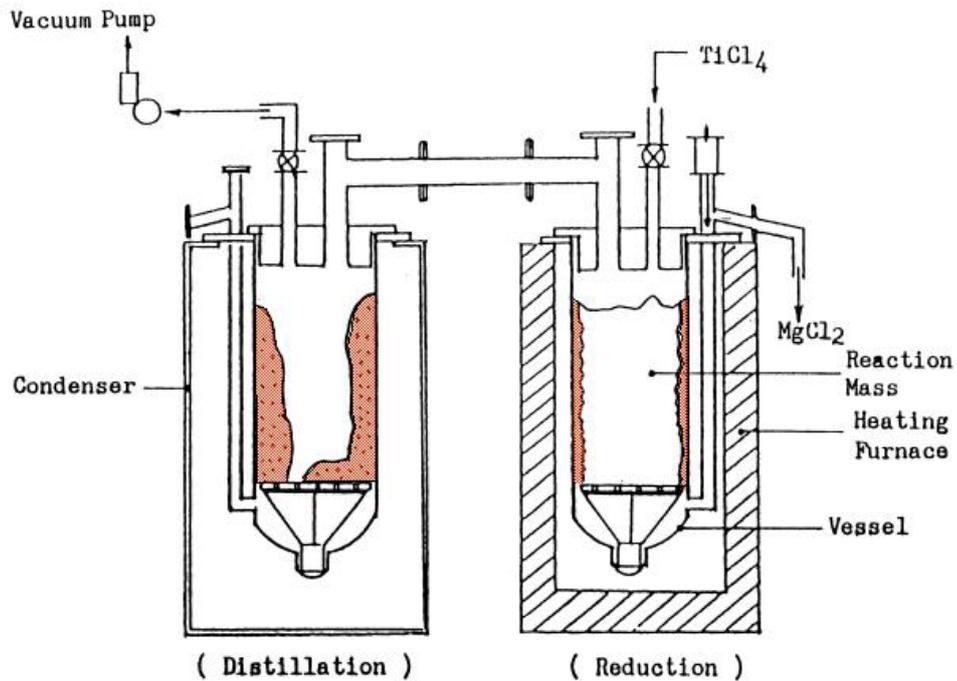


Abbildung 7: Vakuumdestillation mit Kroll-Reaktor¹⁰

Die umgesetzte Menge an $TiCl_4$ liegt 10 bis 15 % unterhalb der stöchiometrischen Menge, da ein gewisser Anteil von Magnesium im Titanschwamm verbleibt. Nach Beendigung der Reduktion wird der Titanschwamm durch Vakuumdestillation oder Laugung von enthaltenen Mg und $MgCl_2$ gereinigt. Das bei der Reduktion entstandene $MgCl_2$ wird in einer Elektrolyse wieder zu Magnesium und Chlor umgewandelt und dieses in den Chlorierungs- bzw. Reduktionsreaktor zurückgeführt.

5.4 Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen

Das Umschmelzen des Titanschwamms erfolgt üblicherweise in Vakuumlichtbogenöfen (VAR: Vacuum Arc Remelting), gelegentlich werden auch Elektronenstrahlschmelzanlagen eingesetzt (EBM: Electron Beam Melting).

Die entstehenden Blöcke werden durch plastisches Umformen zu Halbzeugen (Bleche, Bänder, Rohre, Draht etc.) verarbeitet.

6 Prozessalternative zur Herstellung von Ti-Legierungen

In Serienfahrzeugen wird Titan, wie oben erläutert, aus Kostengründen noch nicht eingesetzt. Gelingt eine signifikante Kostenreduzierung, sollten sich Titan und Titanaluminidlegierungen vor allem in Bereichen, in denen hohe Temperaturen anzutreffen sind und gleichzeitig hohe Festigkeiten vom Einsatzmaterial verlangt werden, durchsetzen können. Die Tabelle 5 zeigt mögliche Einsatzgebiete für Titan und Titanlegierungen im Automobilbereich.

Tabelle 5: Mögliche Kfz-Komponenten aus Titanlegierungen¹¹

Anwendung	Titanlegierung
Abgasventile	Gamma Titanium Aluminide
Federn	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr, Timetal LCB
Pleuelstangen	Ti-6Al-4V, Ti-3Al-2V
Abgassystem	Commercial pure titanium

Eine Senkung der Materialkosten bei der Herstellung von Fahrzeugkomponenten muss vom Titanmetall als Zwischenprodukt ausgehen. Neben der bekannten Preisabsenkung durch ein erhöhtes Produktionsvolumen kann dies auch durch den Einsatz alternativer Technologien erreicht werden. Im Folgenden wird eine Prozessidee entwickelt, nach der Titan-Aluminium-

Legierungen prozessstufenärmer hergestellt werden kann. Als Rohstoff wird das Massenprodukt Titanpigment in einer kostengünstigen Zwischenqualität verwendet, da dieses bereits eine hohe Reinheit aufweist. Die Prozessschritte gliedern sich in Aluminothermie, Elektroschlackeumschmelzen und ein abschließendes Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen.

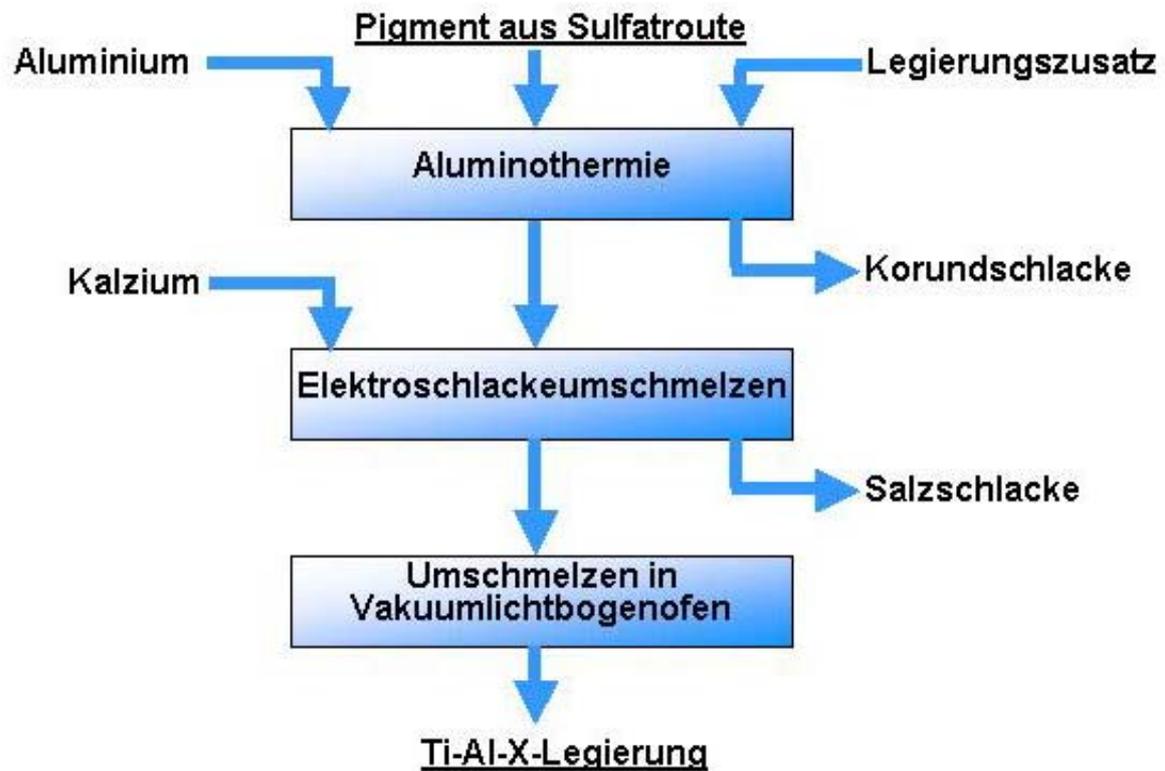


Abbildung 8: Herstellung von Ti-Al-X-Legierungen

Für die Aluminothermie wird als Reduktionsmittel Aluminium eingesetzt. Die Aluminothermie wird chargenweise durchgeführt. Dabei wird eine Mischung aus der zu reduzierenden Ti-Verbindung und dem Reduktionsmetall Aluminium unter Zugabe von Schlackenbildnern zur Reaktion gebracht. Abbildung 9 zeigt schematisch die aluminothermische Herstellung einer Titan-Aluminium-Vorlegierung, der auch weitere Metalloxide (X) zugegeben werden können, um Legierungen wie zum Beispiel Titan-Aluminium-Vanadium herzustellen. Endprodukte sind dann entweder Titanaluminid, oder Legierungen auf Titan-Aluminium Basis.

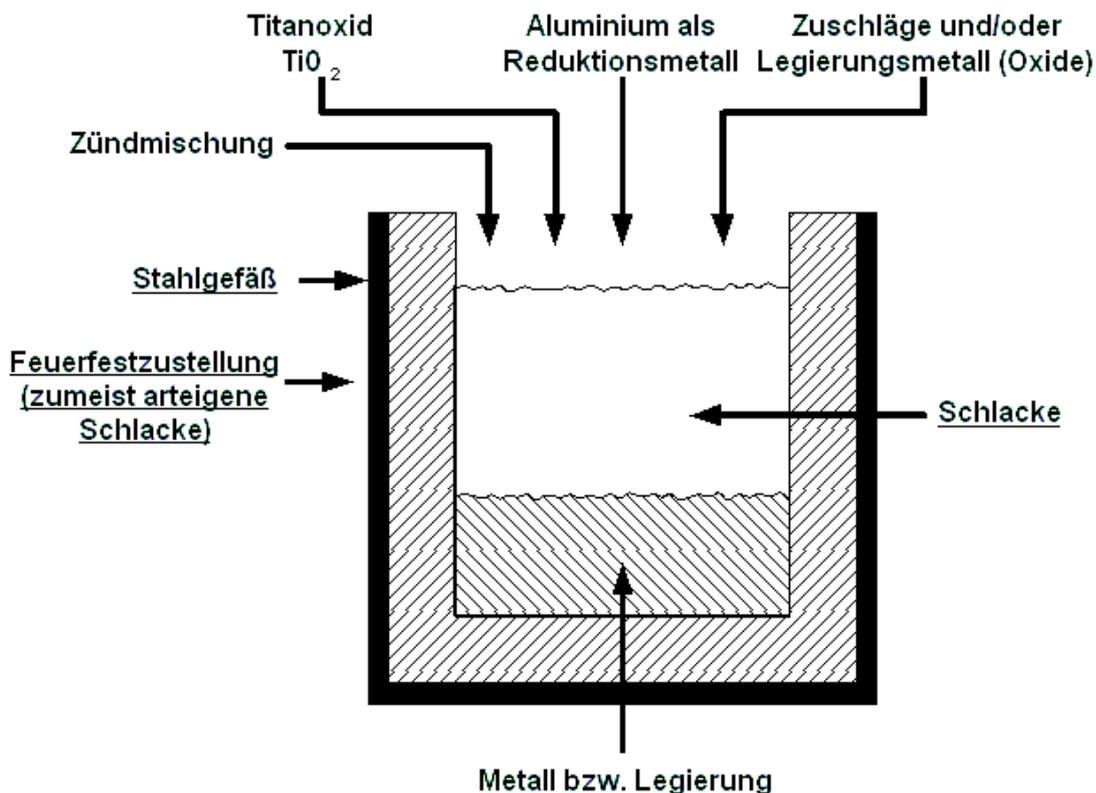


Abbildung 9: Schematische Darstellung der aluminothermischen Titanherstellung

Für eine metallothermische Reduktion ist es notwendig, dass das Reduktionsmetall eine höhere Affinität zu Sauerstoff aufweist als das aus dem entsprechenden Oxid zu gewinnende Metall. Viele metallothermische Reduktionen laufen autotherm, d.h. ohne zusätzliche Energiezufuhr ab. Die Reaktion setzt ein, wenn an einer Stelle die Reaktionstemperatur durch Initialzündung erreicht wird. Die Reaktionsenthalpie der Zündungsreaktion bringt dann die eigentliche Reduktionsreaktion in Gang, die sich dann durch die Reaktionsmischung fort-pflanzt.

Ein Metalloxid wird um so leichter reduziert, je größer der Unterschied der Sauerstoffaffinität von diesem Metall und Aluminium ist. Die Reduzierbarkeit von Metallverbindungen kann angenähert durch die Bildungsenthalpie ΔH bei Reaktionstemperaturen der entsprechenden Verbindungen abgeschätzt werden. Die auf 1 Mol Sauerstoff normierten Bildungsenthalpien für Al_2O_3 , TiO_2 und einiger weiterer Oxide (Tabelle 6) zeigen, dass TiO_2 theoretisch durch Kalzium, Magnesium und Aluminium reduziert werden könnte. Aluminium ist als metallothermisches Reduktionsmittel weit verbreitet, da es kostengünstig erhältlich ist.

Tabelle 6: Bildungsenthalpien von Oxiden¹²

Oxid	$-\Delta H_{298}$ [kJ/mol _{Oxid}]	$-\Delta H_{298}$ [kJ/mol _O]
CaO	634,7	634,7
MgO	601,6	601,6
Al ₂ O ₃	1 674,7	558,1
TiO ₂	944,1	471,9
Na ₂ O	421,6	421,6

Für die Reduktion von TiO₂ durch Aluminium erhält man folgende idealisierte Reaktionsgleichung:



Die Herstellung von Titan durch aluminothermische Reduktion wurde u.a. bereits von Fletcher¹³ sowie Kubaschewski und Dench¹⁴ untersucht. Als Produkt dieser Reduktion entsteht eine Titan-Aluminium-Legierung, die aus einem Gemenge intermetallischer Ti-Al-Verbindungen, wie zum Beispiel TiAl₃ und/oder TiAl besteht. Das entstehende Al₂O₃ bildet mit sich bildendem Kalk eine flüssige Schlacke, die sich vom Metallingot gut abtrennt. (vgl. Abbildung 10) Durch entsprechende Einstellung des molaren Verhältnisses Al/TiO₂ ist es möglich, die Anteile der intermetallischen Phasen zum Teil zu kontrollieren. Vor allem für den Sauerstoffgehalt ist das Verhältnis von Al/TiO₂ entscheidend. (vgl. Abbildung 11) Damit der Sauerstoffgehalt unterhalb von 1 % gesenkt werden kann, ist ein molares Al/TiO₂-Verhältnis über 2,5 notwendig.^{14, 15}



Abbildung 10: Blockmetall und Schlackenprodukt

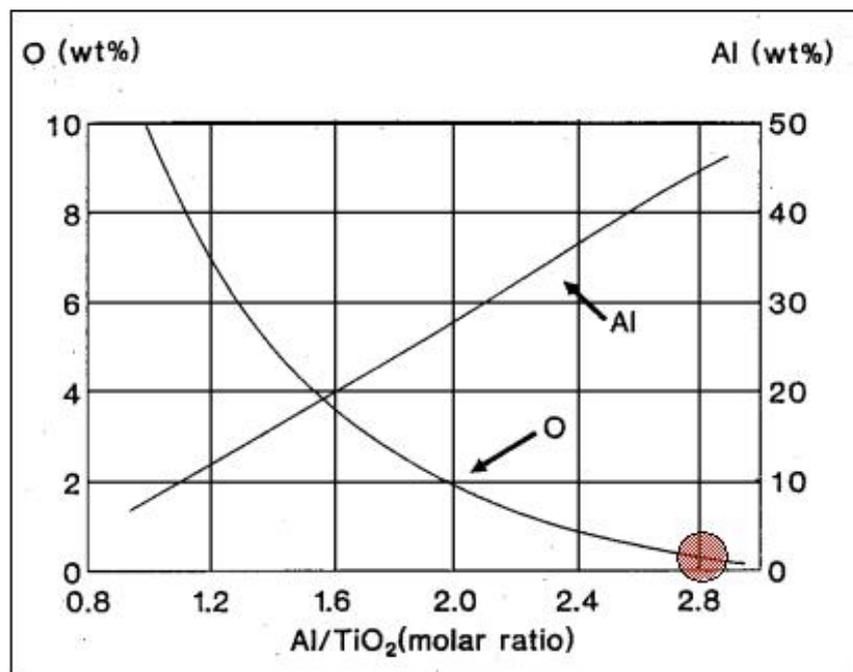


Abbildung 11: Sauerstoff und Aluminiumgehalt im Metall in Abhängigkeit von Al/TiO₂-Verhältnis in der Chargierung¹⁵

Ein akzeptabler Sauerstoffgehalt von weniger als 0,5 % wird bei einem molaren Al/TiO₂-Verhältnis von 2,8 erreicht, die entstandene Legierung enthält dann etwa 45 % Aluminium.

Eigene experimentelle Untersuchungen wurden mit einem Al/TiO₂-Verhältnis von 1,5 bis 3,0 durchgeführt. Die Zusammensetzung der erzeugten Titan-Aluminium-Legierungen liegt bei ca. 55 bis 60 % Titan und 32 bis 37 % Aluminium, der Sauerstoffgehalt bei 1,3 bis 3,3 %, wobei die geringeren Sauerstoffkonzentrationen bei Versuchen mit hohen Al/TiO₂-Verhältnissen erreicht wurden. Dieses Verhalten bestätigt damit die oben beschriebene Abhängigkeit des Sauerstoffanteils vom Al/TiO₂-Verhältnis.

Tabelle 7: Zusammensetzung von Titanmetall durch Aluminothermie von Pigment

n_{Al}/n_{TiO_2}	1,5	2,3	3
Element	Gehalt in Massen-%		
Ti	60,70	62,73	45,15
Al	33,83	33,77	52,80
O	3,45	1,32	0,80

Zur weiteren Absenkung des Sauerstoffgehaltes ist eine Erhöhung des Al/TiO₂-Verhältnisses, der Übergang zu größeren Produktionschargen, wie auch der Einsatz von Schutzgas geplant.

6.1 Elektroschlackeumschmelzen

Eine Absenkung der Sauerstoffgehalte auf < 0,05 % kann durch einen sich anschließenden Elektroschlackeumschmelzprozess erreicht werden. Dieser basiert auf einem Abschmelzen der Titan-Aluminium-Elektrode in einem Schlackenbad, über das diese mit dem darunter liegenden Metallgot als Gegenelektrode elektrochemisch in Kontakt steht. (Abbildung 12) Als Kokillenwerkstoff wird Kupfer verwendet. Die Kokille wird durch Wasser gekühlt. Unter dem Einfluss des elektrischen Widerstandes des Schlackenbades entsteht Wärme, durch die das Titan schmilzt und durch das Schlackenbad tropft. Im Schlackenbad findet ein Stoffaustausch zwischen den schmelzflüssigen Tropfen und dem Schlackenbad statt. Als Schutzgas wird Argon verwendet.^{16, 17, 18} Die Titanlegierung besteht vor allem aus Titan und Aluminium. Sauerstoff liegt als TiO vor, der reduziert werden muss.

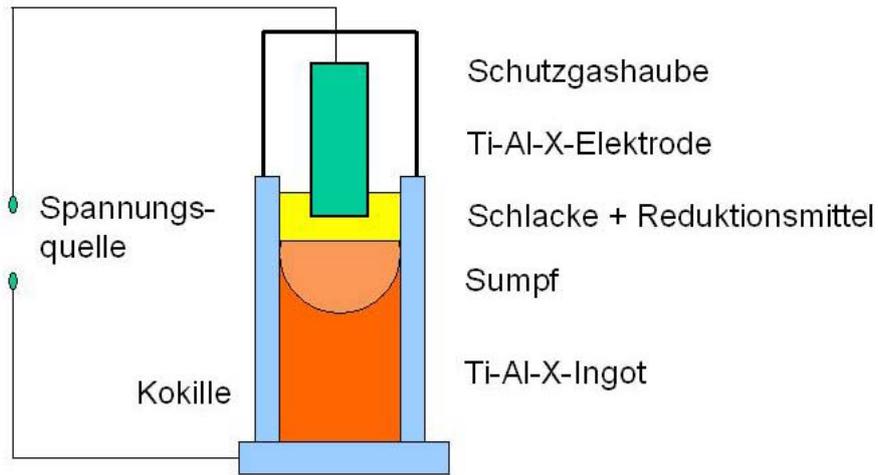


Abbildung 12: Elektroschlackeschmelzen von Titanaluminid (X = Legierungselement)

Die ESU-Schlacken werden allgemein mit dem Dreistoffdiagramm $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ beschrieben. (Abbildung 13) Schlacken für das Umschmelzen von Titanlegierungen enthalten neben CaF_2 jeweils bis zu 20% CaO bzw. Al_2O_3 .

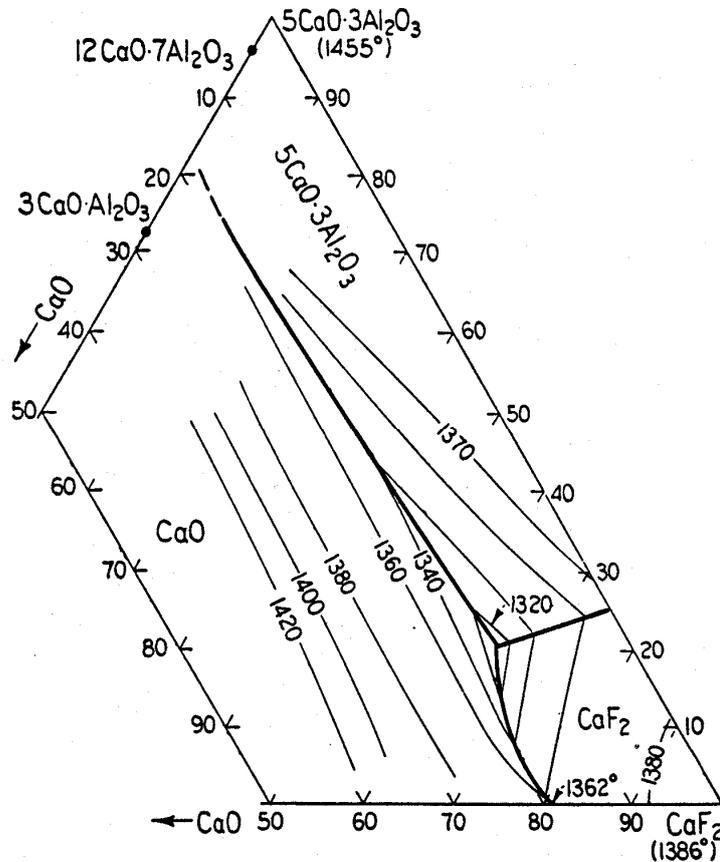


Abbildung 13: System $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Ausschnitt)¹⁹

Die Schlacke muss beim ESU-Verfahren folgende Forderungen erfüllen:

- geringe Reaktion der Verbindungen des Schlackenbades mit Titan und seinen Legierungskomponenten,
- niedriger Partialdruck der Komponenten des Schlackenbades,
- ausreichende Wärmeerzeugung durch entsprechenden Widerstand der Schlacke,
- Aufnahmefähigkeit für die in der Elektrode vorliegenden endogenen und exogenen Verunreinigungen,
- Abschirmung der raffinierten Titanlegierung gegen die Ofenatmosphäre,
- Schmelzpunkt min. 100 °C unter dem Metallschmelzpunkt,
- geringe Viskosität zur Gewährleistung einer ungestörten Tropfenbewegung und
- geringe Löslichkeit der Schlackenkomponenten oder der Reaktionsprodukte mit in der Titanlegierung.

Beim Umschmelzen von sauerstoffhaltigen TiAl kommt der Wahl des Reduktionsmetalls besondere Bedeutung zu. Tabelle 8 zeigt die Bildungsenthalpien und Schmelztemperaturen von Oxiden möglicher Reduktionsmittel für Titanoxide bei 2000 K. Theoretisch können Yttrium, Zirkon, Aluminium, Magnesium, und Kalzium als Reduktionsmittel verwendet werden. Yttrium und Zirkon sind aus Kostengründen nicht einsetzbar; Magnesium führt aufgrund des sehr hohen Dampfdrucks zu verfahrenstechnischen Schwierigkeiten. Für Aluminium wird bereits in der Aluminothermie weitgehend das Sauerstoffgleichgewicht in der Legierung erreicht, vor allem wenn unter Schutzgas gearbeitet wird.

Tabelle 8: Bildungsenthalpie und Schmelztemperatur möglicher Reduktionsmittel

Oxid	kJ/mol	kJ/g Atom-O	Schmelzpunkt T in K
Y ₂ O ₃	- 1 260	- 420	> 2 670
CaO	- 400	- 400	2 840
ZrO ₂	- 720	- 360	> 2 870
TiO ₂	- 720	- 360	2 100
Al ₂ O ₃	- 1 020	- 340	2 290
MgO	- 330	- 330	3 100
Ti ₂ O ₃	- 960	- 320	3 100
TiO	- 280	- 280	2 295
SiO ₂	- 540	- 270	1 985

Benz und Carter¹⁶ sowie Tsukihashi et al.¹⁷ zeigen, dass eine deutliche Reduktion des Sauerstoffgehaltes durch Elektroschlackeumschmelzen unter Schutzgas in einer metallisches Kalzium enthaltenden CaF₂-Schlacke möglich ist. Dabei ist

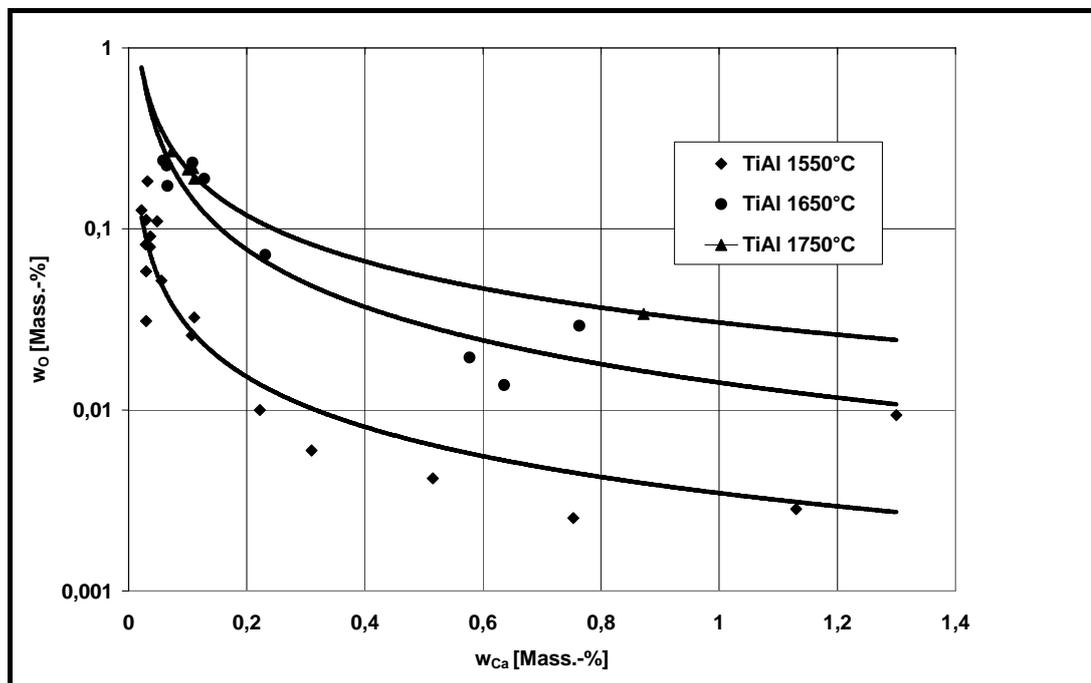


Abbildung 13: O₂-Gehalt in Titan-Legierungen abhängig vom Ca-Gehalt und Temperatur¹⁷

die Sauerstoffkonzentration abhängig vom Kalziumgehalt in der Schlacke und von der Temperatur. Danach wird bei einer mittleren Prozesstemperatur von 1650 °C und einer Kalziumkonzentration von ca. 0,3 % in der Schlacke die geforderte Sauerstoffkonzentration von ca. 0,05 % erreicht.¹⁷

Bei dem vorgesehenen Prozess würde zunächst die Elektrodenherstellung erfolgen, indem die Zusammensetzung der Elektrode durch Mischen der Komponenten d.h. von Ti-Al-Granulat aus der Aluminothermie mit den erforderlichen Legierungselementen z.B. Cr, Ni, Zr festgelegt wird. Diese Mischung wird zu Elektrodenstücken gepresst, die anschließend unter Schutzgas verschweißt werden. Diese Elektroden werden dann unter Schutzgas und Ca-haltiger CaF₂-Schlacke umgeschmolzen.

6.2 Vakuumlichtbogenofen

Zur Homogenisierung der Ti-Al-X-Legierungen wird als letzter Prozessschritt ein Vakuumlichtbogenofen eingesetzt werden müssen. Durch das Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen (VAR: Vacuum Arc Remelting) wird zwar kein weiterer Raffinationseffekt in Bezug auf

die Sauerstoffkonzentration erwartet, jedoch muss das Umschmelzen durchgeführt werden, um das Material hinsichtlich seiner Legierungszusammensetzung zu homogenisieren, nicht-metallische Einschlüsse so weit wie möglich zu entfernen, und eine für die Weiterverarbeitung günstige Blockstruktur zu erzielen.

Im Hinblick auf Eisen und interstitielle Verunreinigungen muss die erzeugte Produktzusammensetzung den Anforderungen entsprechend Tabelle 9 genügen.

Tabelle 9: Verunreinigungsspezifikationen für Ti-Al-X-Legierungen [Massen-%]

C	Fe	H	N	O
0,08 – 0,50	0,25 - 0,30	0,01 - 0,015	0,05 – 0,07	0,05 – 0,20

Diese Herstellung von Ti-Al- bzw. Ti-Al-X-Legierungen besitzt im Vergleich zum konventionellen Verfahren eine sehr interessante Anlagen- und Rohstoffnutzung, da das Legierungsmetall Aluminium gleichzeitig als Reduktionsmittel verwendet wird. Es ist nicht notwendig, das Aluminium aufwendig in Form einer Al-Ti-Vorlegierung beim Umschmelzen zuzugeben. Insgesamt können im Vergleich zum konventionellen Verfahren bis zu 40 % geringere Herstellkosten erwartet werden.

Schrifttum

- ¹ Froes F. H.:
The Titanium Market: Maturing after 40 Years of Instability
JOM, 49 (1997), 9, Seite 34
- ² Froes F. H.:
Titanium and Other Light Metals: Let's Do Something About Cost
JOM, 50 (1998), 9, Seite 15
- ³ Titan: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium>
- ⁴ Habashi F.:
Handbook of Extractive Metallurgy
Wiley-VCH-Verlag, New-York (1997), Seite 1136-1150
- ⁵ Lee H. Y., Poggi D.:
Mine, Mill and Smelting Complex at Richards-Bay South Africa
Met. Soc. CIM, 43 (1978), 5, Seite 93-96

- ⁶ Grothe H.:
Lexikon der Hüttentechnik
Bd. 5, Deutsche Verlags Anstalt, Titan, Deutschland (1963), Seite 649
- ⁷ Münster H. P.:
Taschenbuch des Metallhandels
9. Auflage, Hüthig GmbH, Heidelberg (1996), Seite 108
- ⁸ K. Meyer, H. Pietsch:
Marine Seifenlagerstätten, eine Basis für interessante Industrieprojekte – Titandioxid und seine Herstellung
Erzmetall, 27 (1974), 7/8, Seite 345-350
- ⁹ Heil J.:
Schmelzreduktion handelsüblicher Titanschlacken im Großlabor-GLBO und anschließende Chlorierung der Reduktionsprodukte in einem Wirbelschichtreaktor
Dissertation RWTH Aachen (1990), Seite 36
- ¹⁰ Okudaira S.:
Titanium and Niobium Production at Chigasaki Plant
Metallurgical Review of MMIJ, 4 (1987), 1, Seite 116-127
- ¹¹ Sherman A.M., Sommer C.J., Froes F.H.
The Use of Titanium in Production Automobiles: Potential and Challenges
JOM, 49 (1997), 5, Seite 38-41
- ¹² Ullmann´s Encyclopädie der technischen Chemie:
Band 7, 4. Auflage, Aluminothermie
Verlag Chemie, Weinheim (1972), Seite 351-360
- ¹³ Fletcher G.W.:
Aluminothermic-Process
U.S. Patent 4,169, 722, (Oktober 2, 1979)
- ¹⁴ Kubaschewski O., Dench W.A.:
Acta Met., 3 (1955), Seite 339-346
- ¹⁵ Maeda M., T. Yahata, K. Mitgi, T. Ikeda:
Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide
Material Transactions, JIM, 34 (1993), 9, Seite 503-603
- ¹⁶ Benz M.G., Carter W.T.:
Ultra Clean Nickel Base and Titanium Base Alloy Manufacturing Using Innovative Extension of ESR Technology in Vacuum Process Technology –
Solution for the next Millenium,
4th Symposium Advanced Technologies and Processes for Metals and Alloys
Hrsg. ALD Vacuum Technologies AG, Erlensee, (16th – 17th of June, 1999, Frankfurt) Seite 86-89

- ¹⁷ Tsukihashi F., Tawara E., Hatta T.:
Thermodynamics of Calcium and Oxygen and Titanium-Aluminium Alloy
Metallurgical and Material Transaction B, 27B (1996), 48, Seite 967-972
- ¹⁸ Paton B.E. et. al.:
Arc Slag Remelting on Titanium and Titanium Alloys,
Titanium 92, Science and Technology/USA, (1993), Seite 4. 429-4.435
- ¹⁹ Levin, E.M.; Robbins, C.M.; Mc Murdie H.F.:
Phase Diagrams for Ceramists
The American Society Inc, Columbus, 1864