

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

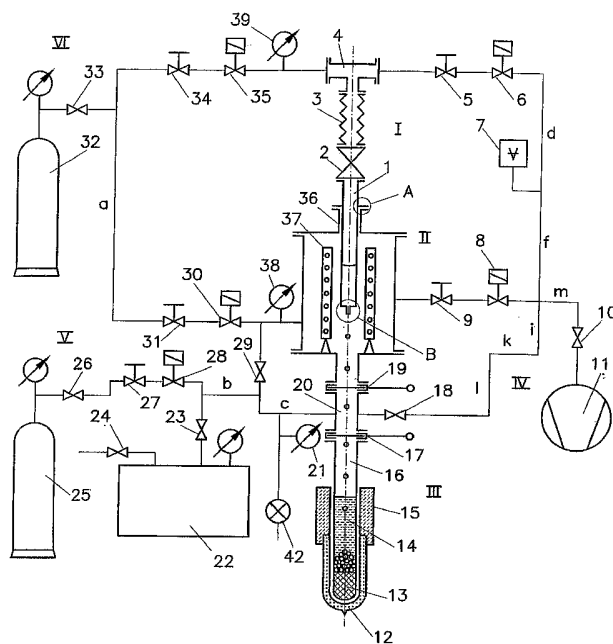
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/082873 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B22F 9/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2004/000050
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2004 (19.02.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A 452/2003 20. März 2003 (20.03.2003) AT
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): "KONSTANTIN" TECHNOLOGIES GMBH [AT/AT]; Khevenhüllerstrasse 1, A-9020 Klagenfurt (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHUNTONOV, Konstantin [IL/AT]; Gartenstrasse 1, A-9330 Althofen (AT).
- (74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HIGH-PURITY POWDERS AND CAST GLOBULAR GRANULES FROM CHEMICALLY ACTIVE METALS OR ALLOYS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN KUGELFÖRMIGEN PULVERN UND GUSSGRANULAT AUS CHEMISCH AKTIVEN METALLEN ODER LEGIERUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing high-purity powders and cast globular granules from chemically active metals or alloys, metal being dispersed in the liquid state thereof at an internal atmosphere and quenched in a liquid coolant. According to said invention said coolant is embodied in the form of an inert gas or a cold low-molecular weight arcane whose boiling point is less than the ambient temperature or close thereto and which is afterwards evaporated.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/082873 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen, wobei das Metall unter inerter Atmosphäre im flüssigen Zustand dispergiert und in einem flüssigen Kühlmittel abgeschreckt wird, ist das Kühlmittel ein gekühltes Inertgas oder niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur, das sich anschliessend verdampfen lässt.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen, wobei das Metall unter inerter Atmosphäre im flüssigen Zustand dispergiert und in einem flüssigen Kühlmittel abgeschreckt wird. Die Erfindung bezieht sich auch auf eine Vorrichtung zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen.

Chemisch aktive Metalle und Legierungen in Pulverform oder in Form von kleinen gegossenen Körnchen stellen einen ausgezeichneten Arbeitsstoff für verschiedene Gettervorrichtungen dar, die auf die Absorption von Restgasen in Vakuumgeräten oder auf die Reinigung von Inertgasen von unerwünschten Verunreinigungen in technischen Leitungen ausgerichtet sind. Die Hauptanforderungen für das bei diesen Anwendungsarten verwendete Material sind dessen hohe Reinheit, chemische Aktivität und Handelsüblichkeit.

Viele Verfahren zur Herstellung von Metallpartikeln von kugelförmiger Gestalt mit Durchmessern von mehreren Mikrometern bis mehreren Millimetern sind im Stand der Technik bekannt. Unter diesen Verfahren sind die effizientesten jene, die auf der Dispergierung eines Ausgangsmaterials im flüssigen Zustand basieren, wobei das Kugeligwerden der Partikel unter dem Einfluss der Oberflächenspannungskräfte automatisch stattfindet.

Enthält ein dispergiertes Material chemisch aktive Substanzen, so kann es in jeder Stufe des Produktionsverfahrens bei Kontakt mit der Umgebung zu einer Verschmutzung kommen. Diesbezüglich ist die Stufe des Abkühlens und Verfestigens der Schmelztröpfchen die gefährlichste, da genau in dieser Stufe heiße Metallpartikel mit dem gasförmigen oder flüssigen Kühlmittel zu wechselwirken beginnen.

Üblicherweise wird zwecks Beschleunigung des Prozesses und Verringerung der Größe des Wärmetauschers ein Verfahren zur Abschreckung von Schmelztröpfchen in einer einen niedrigen Dampfdruck aufweisenden und gegenüber dem Tröpfchenmaterial neutralen Flüssigkeit angewandt. Die folgenden Substanzen wurden als Kühlmedium eingesetzt: Silikonöl (Armster, S.Q. et al., Metallurgical and Materials Transaction B, 2000, Band 31 B, 1333-1344), Rizinusöl (Passow, C.H. et al., Metallurgical Transaction A, 1993, Band 24 A, 1187-1193), Erdnussöl (US 5,653,783 A), Glycerin (Kolesnichenko, A.F., Poroshkovaya

metallurgiya, 1978, Nr. 8, 10-14), Schmelzen von anorganischen Salzen (US 4,357,368 A), Wasser (US 6,312,498 A) und andere Flüssigkeiten.

Der Hauptnachteil des Abkühlens von Metalltröpfchen mit hochsiedenden viskosen Flüssigkeiten besteht in der Verschmutzung des Endprodukts mit der Abschreckflüssigkeit. Die Verschmutzung beruht auf dem Einschluss von Kühlmittel durch Oberflächenfehler des verfestigten Partikels: durch Mikrorisse, die als Ergebnis eines thermischen Schocks während der Abschreckung der Tröpfchen auftreten, was für spröde Materialien, z.B. für Intermetallverbindungen, typisch ist, und durch Schrumpfskegel oder -rillen, die während der Kristallisation von Tröpfchen gemäß dem Dendritmechanismus auftreten (Flemings, M.C., Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974; Chu, M.G. et al., Metallurgical Transactions A, 1984, Band 15 A, 1303-1310). Die geringen Größen dieser Defekte und die hohe Viskosität des Kühlmittels machen das Verfahren zur Reinigung von Metallpartikeln von der Abschreckflüssigkeit zu einem mühsamen Vorgang, der ein langes Sieden und wiederholtes Waschen des Produkts in ausgewählten Lösungsmitteln erfordert. Es ist leicht zu verstehen, dass die obigen Verfahrensweisen bei aktiven Substanzen, wie z.B. Alkali- oder Erdalkalimetallen, nicht akzeptabel sind, da sie zu einer Verschmutzung des aktiven Materials führen.

Die Alternativvariante mit einem gasförmigen Kühlmittel ist ebenfalls unzufriedenstellend, da der Wärmeübergangskoeffizient in diesem Fall stark reduziert ist und die Abmessungen des Wärmetauschers dementsprechend um das Vielfache vergrößert werden müssen. Überdies nehmen die Abmessungen einer Kühlkammer rasch mit der Vergrößerung der Durchmesser der Metalltröpfchen zu, so dass z.B. die vollständige Verfestigung eines fallenden Tröpfchens mit einem Durchmesser von 0,8 mm ein 6 m hohes Flugrohr erfordert und ein Tröpfchen mit einem Durchmesser von 3 mm ein Rohr von mehreren Dutzend Metern erfordert. Die Herstellung und der Betrieb einer solchen Konstruktion unter einer hochreinen Gasatmosphäre sind äußerst kostspielig, gar nicht zu reden von den allgemeinen Investitionen, und machen die Produktion eines Gussgranulats aus chemisch aktiven Metallen unprofitabel.

Die US 6,461,403 A, welche ein Verfahren beschreibt, das eine parabolische Flugbahn eines Strahls von Metallschmelze mit Strömen von gekühltem Inertgas ausstattet, ermöglicht die mehrfache Verringerung der vertikalen Größe der Vorrichtung im Vergleich zum Verfahren der frei fallenden Tröpfchen. Diese Verringerung der Höhe wird jedoch durch eine technische Verkomplizierung des Designs der Kühlkammer erzielt, welche Kammer zusätzlich einen offenen Ausgang zur Atmosphäre aufweist. Im Großen und Ganzen ist die

beschriebene Ausrüstung im Fall von chemisch aktiven Metallmaterialien wie Alkali- oder Erdalkalimetallen völlig ungeeignet, und es ist zweifelhaft, ob durch das Verfahren der US 6,461,403 A große Metallkugeln mit Durchmessern von mehreren Millimetern hergestellt werden können.

Somit existiert zur Zeit kein einfaches und verlässliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Gusspartikeln von hoher Reinheit und mit Durchmessern im Bereich von mehreren Mikrometern bis mehreren Millimetern aus chemisch aktiven Metallmaterialien.

Daher besteht das Ziel der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen bereitzustellen, das die mit der Abschreckung der Metallschmelztröpfchen zusammenhängenden Probleme überwindet und die Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Insbesondere trachtet die vorliegende Erfindung danach, eine Verschmutzung des Produkts durch das Kühlmittel zu verhindern und für eine leichte Entfernung desselben zu sorgen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Vorrichtung zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen, die eine relativ einfache Konstruktion besitzt und keine kostspieligen Teile oder Elemente erfordert, allerdings die Herstellung kugelförmiger Partikel mit Durchmessern von mehreren Mikrometern bis mehreren Millimetern gestattet.

Das erste Ziel wird durch ein Verfahren der eingangs erwähnten Art erreicht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kühlmittel ein gekühltes Inertgas oder niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur ist, das sich anschließend verdampfen lässt.

Vorzugsweise ist das Kühlmittel ausgewählt aus der Gruppe von Inertgasen, wie z.B. Argon, Krypton und Xenon.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Kühlmittel ausgewählt aus der Gruppe von niedermolekularen Alkanen, wie z.B. Methan, Ethan, Propan und Butan.

Weiters wird bevorzugt, dass die Abschrecktemperatur teilweise in den Tieftemperaturbereich eintritt, vorzugsweise in den Bereich von -180°C bis -50°C .

Zweckmäßigerweise wird das Kühlmittel mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abschreckung bei Unterdruck durchgeführt wird.

Die chemisch aktiven Metalle oder Legierungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Lanthaniden und Actiniden.

Das weitere Ziel der Erfindung wird durch eine Vorrichtung erreicht, die Folgendes umfasst:

- ein Schmelztiiegelabteil, das mit einem Tiegel versehen ist, der einen Boden mit einer oder mehreren Kapillaröffnungen aufweist, zur Aufnahme chemisch aktiver Metalle oder Legierungen;

- eine Heizkammer zum Erhitzen der chemisch aktiven Metalle oder Legierungen, die mit einer abgedichteten Öffnung zur Einbringung des Schmelztiegels in die Heizkammer versehen ist;

- ein Flugrohr, das über ein Absperrventil mit dem Boden der Heizkammer verbunden ist und in seinem unteren Teil ein Abschreckbad für die Aufnahme eines Kühlmittels und das Sammeln von verfestigten Partikeln der chemisch aktiven Metalle oder Legierungen aufweist, wobei das Kühlmittel ein Inertgas oder ein niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur ist;

 - ein Kühlsystem zur Kühlung des Kühlmittels;

 - ein Kühlmittelsystem zur Versorgung des Abschreckbads mit Kühlmittel;

 - ein Inertgassystem zur gemeinsamen und separaten Versorgung des Schmelztiiegelabteils, der Heizkammer und des Flugrohrs mit einer Inertgasatmosphäre; und

 - ein Vakuumsystem zur gemeinsamen und separaten Evakuierung des Schmelztiiegelabteils, der Heizkammer und des Flugrohrs.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Flugrohr ein weiteres Absperrventil, wodurch eine Schleusenkammer zwischen dem Abschreckbad und der Heizkammer gebildet wird, um ein Auswechseln des Abschreckbads zu ermöglichen.

Zweckmäßigerweise umfasst das Kühlsystem einen Dewar-Behälter für flüssigen Stickstoff.

Bevorzugterweise umfasst die Vorrichtung weiters einen wärmeisolierenden Mantel zwischen dem oberen Teil des Flugrohrs und dem Dewar-Behälter.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Kühlung der Schmelztröpfchen durchgeführt, indem diese in ein Bad geworfen werden, das kondensiertes Inertgas oder kondensiertes niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unter der Raumtemperatur enthält. Die Verwendung dieser Arten von niedrigsiedenden Substanzen als Abschreckmedium führt zu folgenden vorteilhaften Wirkungen:

- da weder Inertgase (z.B. Argon, Krypton, Xenon, etc.) noch Alkane (gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan, Ethan, Propan, Butan, etc.) mit chemisch aktiven Metallen reagieren, tritt keine Verschmutzung des Produkts durch das Kühlmittel auf;
- eine niedrige Abschrecktemperatur, die vorzugsweise im Bereich von -180°C bis -50°C gewahrt wird, sorgt für einen intensiven Wärmeaustausch und eine rasche Verfestigung der Tröpfchen;
- aufgrund seines niedrigen Siedepunkts verdampft das Kühlmedium bei Raumtemperatur während des Auspumpens des Bads vollständig von der Produktoberfläche, wenn das Hinuntertropfen der Schmelze abgeschlossen;
- aufgrund der geringen Viskosität, Dichte und Verdampfungsenergie der eingesetzten Kühlmittel werden sogar große, von oben herabfallende Schmelztröpfchen nach dem Eintritt in das Abschreckbad praktisch nicht verformt.

Die vorliegende Erfindung wird nunmehr genauer beschrieben, und zwar unter Bezugnahme auf die Beispiele und die angeschlossenen Zeichnungen, in welchen Fig. 1a-1c eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung veranschaulichen, wobei Fig. 1b und 1c vergrößerte Details der Fig. 1a zeigen; und Fig. 2 das Phasendiagramm eines erfindungsgemäßen Kühlmittels darstellt (Fig. 2a), und zwar im Vergleich zum Temperaturfeld des Abschreckbads (Fig. 2b).

Beispiele

Zur Kondensierung des Kühlmittels wurde ein Verfahren zur Kühlung des Abschreckbads mit flüssigem Stickstoff eingesetzt, welches Verfahren einfach und für alle Alkane sowie für schwere Inertgase, beginnend mit Argon, geeignet ist (Fig. 1a). Zu diesem Zweck wird ein gasförmiges Kühlmittel aus einem Kühlmittelsystem V in ein Flugrohr III eingeleitet, das zuvor bis zu einem Vakuum von ungefähr 10^{-6} mbar evakuiert wurde, und ein unterer Teil 16 des Flugrohrs, der als Abschreckbad und Auffanggefäß für Feststoffpartikel dient, wird mit Hilfe eines Dewar-Behälters 12 mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das abgekühlte Gas kondensiert an den Badwänden, fließt herab, verfestigt sich teilweise und füllt allmählich in

kondensierter Form den unteren Teil des Flugrohrs. Die Höhe der Flüssigkeitssäule wird durch folgende Faktoren definiert: Dampfdruck, Art des Gases und Temperaturverteilung im Bad.

Fig. 2, in der ein Phasendiagramm eines Kühlmittels (Fig. 2a) und ein Temperaturfeld eines Abschreckbads (Fig. 2b) verglichen werden, offenbart die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrundeliegenden physikalischen Beziehungen. Gemäß dem Phasendiagramm ist das Feld der physikalischen Zustände durch die Phasengrenzkurven sg , sl und lg , die sich an einem Tripelpunkt t kreuzen, in drei getrennte Bereiche geteilt: einen Bereich der gasförmigen Zustände $\langle g \rangle$, einen Bereich der flüssigen Zustände (l) und einen Bereich der festen Zustände $[s]$. Der Tripelpunkt t mit den Koordinaten p_t und T_t (Fig. 2a) sowie der Schmelzpunkt ($m.p.$) und der Siedepunkt ($b.p.$) verweisen auf wichtige Charakteristika eines Kühlmittels. Die beiden letzteren Punkte sind als Projektionen der Schnittpunkte der Phasengrenzen sl und lg mit der Standardisobare 1013 mbar auf die Achse T definiert.

Wenn, wie im Fall von leichten Alkanen, die folgenden Verhältnisse für ein Kühlmittel erfüllt sind

$$T_N \leq T_t; \quad b.p. \leq T_{room}$$

wobei T_N die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff und T_{room} die Raumtemperatur ist und der Arbeitsdruck p_w im Flugrohr gemäß $p_t \ll p_w$ eingestellt ist, so ist das Intervall der flüssigen Zustände des Kühlmittels ($T_m - T_b$) breit genug und wird das Abschreckbad rasch mit Kondensat gefüllt. Unter den Bedingungen eines Temperaturgefälles, wenn der untere Teil des Flugrohrs die Temperatur T_N und der obere Teil T_{room} aufweist, wird im Abschreckbad eine aufeinanderfolgende Verteilung aller drei physikalischen Zustände realisiert (Fig. 2b): unten sind Kristalle $[s]$, im mittleren Bereich befindet sich eine Flüssigkeit (l), und oben ist eine Gasphase $\langle g \rangle$. Zwecks Steigerung der Höhe einer Flüssigkeitssäule ($h_m - h_i$) wird das Temperaturgefälle entlang der Achse des Bads verringert, z.B. durch Einfügung eines Wärmeisulationsmantels 15 zwischen dem oberen Teil des Flugrohrs und dem Dewar-Behälter (Fig. 1a).

Nach der Befüllung des Bads mit einer Abschreckflüssigkeit wird das Hinuntertropfen der Schmelze mit Hilfe irgendeines der im Stand der Technik bekannten, möglichen Verfahren, angefangen vom dünnen Sprühstrahl mit spontaner oder gesteuerter Zerlegung bis zur Erzeugung einzelner großer Tropfen, gestartet.

Durch den Außendruck p_{Ar} wird die Schmelze durch eine oder mehrere Kapillaröffnungen im Schmelztiiegelboden in das Flugrohr gepresst. Dieser Druck wird erzeugt durch ein reines Inertgas, z.B. Argon, das aus dem Zylinder 32 des Inertgassystems VI in den Schmelztiiegel eingeleitet wird (Fig. 1a). Schmelztröpfchen fallen in ein flüssiges Kühlmittel, werden abgekühlt und an der Grenze h_m gelagert (Fig. 2b). Nach Beendigung des Tropfvorgangs wird der Dewar-Behälter nach unten bewegt, verdampft das Kühlmittel und wird in einem Reservoir 22 aufgefangen. Die Kühlmittelreste werden durch das Auspumpen des Abschreckbads 16 aus diesem entfernt, wonach das Bad mit dem trockenen Produkt zusammen mit dem geschlossenen Absperrventil 17 unter Argon oder unter Vakuum von einer Schleusenkammer 20 getrennt wird, und zwar zur weiteren Verwendung des erhaltenen Pulvers oder der erhaltenen Körnchen. Ein neues Abschreckbad mit Absperrventil wird an die Stelle des zuvor entfernten Bads gesetzt.

Das Abteil I funktioniert in analoger Weise, wobei ein benutzter Schmelztiiegel durch einen neu befüllten ersetzt wird, und zwar ebenfalls ohne Beeinträchtigung der Innenatmosphäre in den anderen Abschnitten der Vorrichtung.

Ein vorteilhaftes Merkmal des Verfahrens und der Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das Verfahren zum Erhalten aktiver Metallpartikel in allen Stufen bei Unterdruck (z.B. wird ein Schutzventil 42 (Fig. 1a) auf einen Höchstdruck von 1013 mbar eingestellt) durchgeführt werden kann. Das Design der Ausrüstung kann somit auf Vakuumlösungen und Vakuumkomponenten basieren, da diese einer Atmosphärenleckage von außen am verlässlichsten widerstehen.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen:

Fig. 1a-1c veranschaulichen ein Beispiel einer erfinderischen Vorrichtung zur Herstellung chemisch aktiver Pulver oder Körnchen aus einer Metallschmelze durch Abschreckung von Tröpfchen in einem gekühlten Flüssiggas unter negativem Außendruck. Erfindungsgemäß wird ein Schmelztiiegel 1 in einer Glovebox unter Argon mit einer Ausgangssubstanz gefüllt. Das obere Ende des Schmelztiegels wird in einer "Geschlossen"-Position durch ein Ventil 2 versiegelt, an seinem Boden wird der Schmelztiiegel von der Atmosphäre mit einem Tropfen Heptan, der in den Kapillarkanal 41 eingebracht wird (Fig. 1c), oder mit einem schmelzbaren plastischen Material, wie z.B. In, Ga, Sn, etc., welches fest in die Kapillare gepresst wird, isoliert. Metallstöpsel werden nur verwendet, wenn das Metall des Stöpsels eine der Komponenten der zu dispergierenden Metallschmelze ist.

Der befüllte Schmelztiegel wird aus der Glovebox genommen und durch eine Öffnung 36 in die Heizkammer II gegeben. Für einen kurzen Zeitraum, in dem die Öffnung für die Einbringung des Schmelztiegels geöffnet ist, wird kontinuierlich hochreines Argon entlang der Gasleitung 33-a-31-30-II aus dem Inertgassystem VI in die Heizkammer II gespeist. Überschüssiges Argon entwindet in die Atmosphäre. Nachdem der Schmelztiegel in der Öffnung der Heizkammer II entlang einer Flanschverbindung mit Hilfe einer Gummidichtung 40 vom O-Ring-Typ versiegelt wurde (Fig. 1b), wird das Ventil 2 an einem Verteiler-T-Verbindungsstück 4 angeschlossen, wobei ein biegsamer Metallrohrstrang 3, z.B. ein Blasebalg, verwendet wird. Danach wird die Heizkammer II zusammen mit dem Schmelztiegel und dem Flugrohr III evakuiert, wobei die Ventile 2, 5, 6, 8, 9, 10, 17, 18 und 19 des Vakuumsystems IV geöffnet und die Ventile 23, 28 und 30 des Kühlmittelsystems V geschlossen sind.

Wenn ein Vakuum in der Größenordnung von ungefähr 10^{-6} mbar erreicht ist, wird ein Heizapparat 37 eingeschaltet und die Temperatur in der Kammer II allmählich angehoben, wobei achtgegeben wird, dass der Druck im System 10^{-5} mbar nicht übersteigt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Schmelztiegeltemperatur den Wert T_d erreicht, das Minimum der beiden Temperaturen

$$T_d = \min \{ T_{sol} - 50^\circ\text{C}; T_{vap} \}$$

wobei T_{sol} der Soliduspunkt des zu dispergierenden Materials ist und T_{vap} jene Temperatur ist, bei der sich der Dampfpartialdruck des flüchtigsten Bestandteils im Füllgut 10^{-5} mbar annähert. Von diesem Zeitpunkt an wird aus dem Zylinder 32 reines Argon in das System I-II-III gespeist, und zwar bis zu ungefähr 1 mbar, und gleichzeitig wird das Füllgut im Schmelztiegel geschmolzen und das Bad 16 mit Kühlmittel befüllt, wobei das Ventil 29 und das Absperrventil 19 geschlossen sind.

Der physikalische Aspekt des Verfahrens zur Befüllung des Bads 16 mit Kühlmittel wurde obenstehend beschrieben. Der Vorgang des Befüllens besteht aus Folgendem: Der erste Teil des gasförmigen Kühlmittels wird entlang der Leitung 23-b-c-20 aus dem Reservoir 22 eingeleitet, wobei das Absperrventil 17 geöffnet ist und die Ventile 18, 24 und 28 geschlossen sind. Wenn der Druck im System unter 50 mbar sinkt, wird die Wiederauffüllung des Bads aus einem Zylinder 25 entlang der Leitung 26-27-28-b-c-20 begonnen, wobei das Ventil 23 geschlossen ist. Üblicherweise wird der Arbeitsdruck in einem Bereich von $100 \text{ mbar} < p_w < 600 \text{ mbar}$ eingestellt, wobei der eingestellte Wert mit Hilfe eines

automatisch arbeitenden Ventils 28, das dem vom Manometer 21 angezeigten Wert folgt, aufrecht erhalten wird.

Fig. 2b veranschaulicht das Verfahren zur Kondensierung des Kühlmittels, wobei das System in einer bestimmten Zwischenstufe gezeigt wird, in der die Flüssigkeitssäule auf einen bestimmten Pegel h_i angestiegen ist, den Grenzwert h_b jedoch noch nicht erreicht hat. Das Bad erscheint in der Regel zur Kühlung von Schmelztröpfchen bereit zu sein, sobald die Höhe des Kühlmittels einige Zentimeter beträgt, obwohl die maximale Höhe der Flüssigkeitssäule im Allgemeinen von der Intensität des Heruntertropfens abhängt, und je größer die Intensität ist, desto höher muss die Säule sein.

Die weitere Erhitzung des Schmelzriegels bis zu einer Temperatur von ungefähr $T_f + 100^\circ\text{C}$, wobei T_f der Liquiduspunkt des Befüllungsmaterials ist, wird parallel zur Kondensierung des Kühlmittels durchgeführt. Sobald die Temperatur in der Heizkammer II über den Soliduspunkt des geschmolzenen Materials ansteigt, gemäß dem von einem in der Nähe des Schmelzriegels befindlichen Thermolement angezeigten Wert (in Fig. 1a nicht dargestellt), werden nach dem Schließen der Leitung 8-9 geringe Mengen von Argon entlang der Leitung 33-a-31-30 periodisch in die Heizkammer II gespeist. Ist der Kapillarkanal des Schmelzriegels frei und durchdringt das Gas die Stücke festen Füllguts bis zum oberen Raum I, so stimmen die Anzeigewerte der Manometer 38 und 39 überein. Schmilzt das Füllgut und schließt die flüssige Phase die Verbindung zwischen den Abteilen I und II, so wird der Gasdruck in der Heizkammer II größer als im Raum I über der Schmelze, wodurch ein Unterschied zwischen den Anzeigen der Manometer 38 und 39 geschaffen wird. Von diesem Augenblick an wird zwecks Vermeidung eines unerlaubten Hinuntertropfens der Schmelze in der Kammer II ein Überdruck $p_{II} = p_I + p_h$ geschaffen, wobei $p_h = \rho g \Delta h$ (ρ ist die Schmelzdichte, g ist die Fallbeschleunigung, Δh ist die Höhe der Schmelze im Schmelzriegel).

Die Steuerung des Gasdrucks in einem wirtschaftlichen Flusssystem wird durch den Anschluss aller Abteile I, II und III an zwei Leitungen, einer Gaszufuhrleitung und einer Vakuumsaugleitung, und auch durch Bereitstellung zweier Kaskadenventile in jeder Leitung, d.h. eines Dosierventils (Ventile 5, 9, 27, 31 und 34) und eines normalerweise geschlossenen automatischen Ventils (Ventile 6, 8, 28, 30 und 35), bewerkstelligt. Die Aufgabe des Dosierventils besteht darin, den Totraum der Gas- oder Vakuumleitung zu optimieren, und die Aufgabe des auf Basis der Anzeigewerte der jeweiligen Messvorrichtungen 21, 38 und 39 programmierbar gesteuerten, automatischen Ventils besteht darin, den in der Leitung eingestellten Druck durch Impulsschaltung aufrechtzuerhalten. Ein Fließschema des

angegebenen Typs besitzt zwei beträchtliche Vorteile: es bewirkt durch die rasche Ausführung der Programmbefehle eine Dynamik beim Betrieb des Systems und sorgt aufgrund der ständigen Erneuerung des Gasmediums auch für eine hohe Reinheit der Innenatmosphäre.

Wenn die Schmelztiegeltemperatur den Pegel $T_f + 100^\circ\text{C}$ erreicht, wird die letzte Vakuumleitung 5-6-d-f-m-10 geschlossen, wird der Argondruck in der Heizkammer II auf den Wert p_w erhöht, während gleichzeitig der Druck im Abteil I gemäß der Bedingung $p_I = p_{II} - p_h$ erhöht und das Absperrventil 19 geöffnet wird. Danach wird der Argondruck p_{Ar} im Schmelztiegel über der Schmelze allmählich angehoben, um die Schmelze in das Flugrohr zu pressen, wobei die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$1000 \text{ mbar} \geq p_{Ar} > p_w + p_c - p_h$$

deren unterer Grenzwert von der Hydrodynamik der Schmelze und deren oberer Grenzwert von der hohen chemischen Aktivität des zu dispergierenden Materials abhängt, womit Vakuumverarbeitungsmethoden vorgeschlagen werden. In obiger Beziehung $p_c = 4\sigma/d$, wobei σ die Oberflächenspannung der Schmelze und d der Innendurchmesser der Kapillaröffnung ist.

Während der Vorbereitung der Ausrüstung für das Hinuntertropfen der Schmelze wurde die folgende Abhängigkeit der Werte p_I und p_{II} von der Temperatur in der Heizkammer beobachtet:

Tabelle 1: Inertgasdrücke im System in verschiedenen Prozessstufen

p_I , mbar	p_{II} , mbar	Temperaturintervall, °C
$\approx 10^{-6}$	$\approx 10^{-6}$	$T \approx T_{\text{room}}$
$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$T_{\text{room}} < T < T_{\text{sol}} - 50$
≈ 1	≈ 1	$T_{\text{sol}} - 50 \leq T < T_{\text{sol}}$
≈ 1	p_h	$T_{\text{sol}} \leq T < T_f + 100$
p_{Ar}	p_w	$T \approx T_f + 100$

Die Geschwindigkeit des Tröpfchenbildungsvorgangs und die Größe der erhaltenen Tröpfchen werden durch eine Veränderung des Druckunterschieds zwischen der

Heizkammer II und des Abteils I und auch durch eine Abwandlung der geometrischen Abmessungen der Kapillare 41 gesteuert. Die Grenzen für den Wert p_{Ar} sind obenstehend angeführt. Ein zusätzlicher physikalischer Einfluss auf die Schmelze wird durch das Überlagern von Druckimpulsen auf den Wert p_{Ar} geschaffen. Diese Impulse haben eine kleine Amplitude, die durch periodisches Umschalten des Ventils 35 hervorgerufen wird, was ein Tröpfchenregime des Schmelzflusses hervorruft.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze ist die Kapillare entweder aus rostfreiem Stahl oder aus Molybdän oder Tantal gefertigt. Die Länge der Kapillare beträgt 5 mm oder 10 mm; der Außendurchmesser des Kapillarrohrs ist 0,8 mm, 1,2 mm, 1,6 mm oder 2,0 mm. Als Innendurchmesser wird eine Gruppe von Öffnungen von 0,2 bis 0,8 mm verwendet. Die Größe des Innenkanals ist leicht auf praktisch jeden Wert einzustellen, indem ein Draht mit einem entsprechenden Durchmesser in die Kapillare eingeführt wird.

Die betrachtete Technologie in ihren festgelegten konkreten Ausführungsformen ist gekennzeichnet durch bestimmte empirische Beobachtungen, die während des Betriebs der erfinderischen Vorrichtung gemacht werden. Diese Beobachtungen, welche eine Verbindung zwischen dem Hauptprozessparameter und dem erhaltenen Produkt herstellen (Tabelle 2), müssen bei der Steuerung des Vorgangs der Schmelzdispersion berücksichtigt werden. Es ist jedoch leicht zu verstehen, dass die Bestimmung von Beziehungen zwischen den Prozessparametern und den Produktcharakteristika innerhalb der Erfahrung und des Wissens des Fachmanns liegt.

Tabelle 2: Ungefähre Grenzen zwischen verschiedenen Arten des Schmelzflusses und der Produktabschätzung

Gasdruckunterschied Δp zwischen den Abteilen I und II, mbar	$0 < \Delta p \leq 50$	$50 < \Delta p < 150$	$150 \leq \Delta p < 400$
Art des Flusses	getrennte Tröpfchen, deren Radius R durch den Außendurchmesser D der Kapillare gemäß $R \sim (D \sigma / \rho)^{1/3}$ definiert ist	instabiles System in Form von unterbrochenen Strahlen und einzelnen Tröpfchen	stabiler Strahl mit einem Durchmesser, der ungefähr dem Innendurchmesser der Kapillare d oder dem Außendurchmesser eines aus dem unteren Ende der Kapillare ragenden Drahts entspricht

Produkt	gegossene Kugeln in der Größe von $1.5 \text{ mm} \leq 2R \leq 5.0 \text{ mm}$	gegossene Kugeln mit einer großen Durchmesser-spanne von einigen Dutzend Mikrometern bis einigen Millimetern	gegossene Kugeln mit einem Durchmesser von einigen Dutzend Mikrometern bis ungefähr 1 mm
---------	--	--	--

Beispiel 1:

Zwecks Erhaltens von gegossenen LiIn-Kugeln mit einem Durchmesser von $3,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ wird ein Ausgangs-LiIn-Gussblock von ungefähr 150 g in einer Glovebox unter Argon in einen Schmelztiegel 1 aus rostfreiem Stahl (Fig. 1a) geladen, welcher eine 10 cm-Kapillare mit einer Innenöffnung von 0,3 mm und einem Außendurchmesser von 1,6 mm aufweist. Ein kleines Stück reines In wird etwa 2 mm tief von unten in die Kapillare gepresst. Weitere Schritte werden gemäß dem obenstehend beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Abschreckbad 16 wird unter einem Druck von etwa 150 mbar mit reinem Propan gefüllt, wobei sich das Absperrventil 19 in der geschlossenen Position befindet, bis sich eine Flüssigkeitssäule in Höhe von ungefähr 10 cm gebildet hat. Das Füllgut im Abteil II wird bei einer Temperatur von $T_d = 580 \pm 20^\circ\text{C}$ entgast, die Schmelztiegeltemperatur wird auf etwa 740°C angehoben, danach wird das Hinuntertropfen der Schmelze gestartet, indem der Argondruck im Schmelztiegel allmählich gesteigert wird, bis die ersten Tröpfchen erscheinen. Die Ventile werden eingestellt, um mit einer Tropffrequenz von 3-5 Tröpfchen pro Sekunde zu arbeiten, und dieses System wird stabilisiert.

Sobald das Hinuntertropfen beendet ist (dies kann mittels der Tatsache, dass die Manometer 38 und 39 dieselben Werte anzeigen, bestimmt werden), wird der Dewar-Behälter entfernt, wird Propan in das Reservoir 22 abgelassen, werden die Ventile 23, 28 und das Absperrventil 19 geschlossen, wird das Ventil 18 geöffnet und werden die Propanreste durch Erwärmung des das Produkt enthaltenden Bads mit von außen kommender, warmer Luft abgesaugt. Daraufhin wird das Ventil 18 geschlossen, wird das Bad 16 entlang der Leitung 32-33-a-31-30-29-c-20 mit Argon gefüllt, wird das Bad zusammen mit dem geschlossenen Absperrventil 17 von der Schleuse 20 getrennt und wird die weitere Produktbehandlung begonnen, z.B. wird das Absperrventil 17 am Aufnahmebunker einer Anlage zur Bildung einer In-Schutzschicht auf der Oberfläche der LiIn-Kugeln angeschlossen.

Eingekapselte LiIn-Kugeln sind bei vielen Anwendungen eine gute Quelle für Li-Dampf.

Beispiel 2:

Stücke aus reinem Ba mit einer Gesamtmasse von etwa 100 g werden unter Argon in einen Schmelztiegel aus rostfreiem Stahl gefüllt, welcher eine 5 mm-Kapillare mit einer Innenöffnung von 0,2 mm aufweist. Ein Molybdändraht mit einem Durchmesser von 0,127 mm wird in die Kapillare eingeführt. Der Draht ragt 2 mm aus dem unteren Ende der Kapillare. An seinem oberen Ende ist der Schmelztiegel an ein Ventil gekoppelt, von unten wird mit Hilfe einer Einspritzdüse eine geringe Menge n-Heptan in die Kapillaröffnung eingebracht, um den Innenraum des Schmelztiegels von der umgebenden Atmosphäre zu isolieren. Die weiteren Schritte werden gemäß jenen des Beispiels 1 ausgeführt.

Die kennzeichnenden Merkmale des Verfahrens sind Folgende:

Die Temperatur bei der Entgasung des Füllguts $T_d = 500 \pm 10^\circ\text{C}$, die Tropftemperatur beträgt etwa 800°C .

Das Abschreckmedium ist flüssiges Argon. Zur Kondensierung wird unter einem Druck von etwa 800 mbar Argon entlang der Leitung 33-a-31-30-29-c-20 aus dem Zylinder 32 in das Bad 16 gespeist, wobei das Absperrventil 19 geschlossen und das Absperrventil 17 geöffnet ist.

Da bei Argon das Intervall der flüssigen Zustände klein ist, wird das Temperaturgefälle im Bad verringert, indem die Höhe des Wärmeisolationmantels 15 bis auf etwa 1 m erhöht wird und ein erzwungenes Einblasen von Stickstoffdampf aus dem Dewar-Behälter 12 durch einen Spalt zwischen dem Mantel 15 und dem Bad 16 angewandt wird. Außerdem wird das Tropfsystem solcherart eingestellt, dass sich kurze Bariumstrahlen (ungefähr 0,5 Sekunden) mit Pausen von 10-15 Sekunden abwechseln.

Das Produkt, leicht silberglänzende Bariumkugeln mit einem Durchmesser von etwa 25 μm bis etwa 500 μm , ist ein ausgezeichnetes Füllmittel für Gettervorrichtungen, die bei vakuum- oder gasgefüllten Apparaten eingesetzt werden. Wenn sie in ein Arbeitsvolumen von beliebiger Gestalt gefüllt (gegossen) werden, verleihen diese hochaktiven Metallpartikel dem festgelegten Volumen aufgrund der tetraedrischen und oktaedrischen Hohlräume zwischen den kugelförmigen Partikeln eine gute Gasdurchlässigkeit.

Beispiel 3:

Ein 60 g-Gussblock der Zusammensetzung $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ wird in einer Glovebox unter Argon in einen Tantaltiegel gefüllt, welcher eine Mo-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,4 mm und einem Außendurchmesser von 1,2 mm aufweist. Ein kleiner Tropfen flüssiges Ga wird in die Kapillare eingebracht, um den Gussblock von der Atmosphäre zu isolieren, danach wird die Kristallisation des Tröpfchens angeregt und der Schmelztiegel an seiner Oberseite durch das Ventil verschlossen. Die weiteren Schritte sind dieselben wie in den vorhergehenden Beispielen.

Ebenfalls in der Box wird Pentan, das gründlich gereinigt und mit gebranntem CaO und metallischem Na getrocknet wurde, in das Bad 16 gegossen, das Absperrventil 17 wird geschlossen, die gegebene Zusammenstellung (das Bad 16 mit dem Absperrventil 17) wird aus der Box genommen und an der Schleuse 20 angeschlossen. Danach wird der flüssigen Stickstoff enthaltende Dewar-Behälter 12 auf das Bad hinbewegt, um das Pentan vollständig zu gefrieren (Fig. 1a).

Nach der Evakuierung aller Abteile auf etwa 10^{-6} mbar wird das Absperrventil 19 geschlossen, wird der $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ -Gussblock bei $T_d = 350 \pm 10^\circ\text{C}$ entgast, wird der Argondampfdruck im Abschreckbad auf 150 mbar erhöht und wird der Dewar-Behälter daraufhin nach unten bewegt, so dass das Pentan teilweise schmilzt und im Bad eine Flüssigkeitssäule von etwa 10 cm bildet.

Die Schmelze wird bei einer Temperatur von $650 \pm 10^\circ\text{C}$ in das Flugrohr gepresst, wobei der Druck p_{Ar} allmählich gesteigert wird, und zwar von etwa 250 mbar am Beginn des Vorgangs bis auf etwa 300 mbar an seinem Ende. In einer Entfernung von etwa 5 cm von der Kapillare zerfällt der Schmelzstrahl in Tröpfchen, wovon 70% einen Durchmesser im Bereich von 0,8 bis 1,2 mm aufweisen. Eine engere Größenverteilung der Tröpfchen wird erzielt, indem der Strahl mit einem Obertonsignal, das von einem außenliegenden leistungsfähigen Schallerzeuger durch das Gasmedium des Flugrohrs übertragen wird, in Bewegung versetzt wird.

Nach Beendigung des Vorgangs wird durch eine leichte Erwärmung des Bads mit warmer Luft Pentan in das Reservoir 22 abgelassen, wonach das Bad, welches das Produkt enthält, ausgepumpt wird.

Das in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von ungefähr $1,0 \pm 0,2$ mm vorliegende Endprodukt ist ein sehr starker Feuchtigkeitsadsorber für abgedichtete vakuum- oder gasgefüllte Geräte und bei Erhitzung auf eine Temperatur von $450\text{-}550^\circ\text{C}$ eine gute Quelle für Natriumdampf.

Somit wurde gezeigt, dass die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung chemisch aktiver kugelförmiger Metallpartikel durch Abschreckung von Metalltröpfchen in einem flüssigen Inertgas oder einem niedermolekularen Alkan mit einem Siedepunkt unter der Raumtemperatur sowie eine Vorrichtung zur Herstellung solcher Metalltröpfchen bereitstellt. Die Hauptvorteile und besonderen Merkmale der Erfindung sind folgende:

- das Erhalten eines chemisch neutralen Abschreckmediums durch Kondensierung eines Inertgases oder leichten Alkans z.B. durch ein Verfahren, das so einfach ist wie die Kühlung mit flüssigem Stickstoff;
- eine hohe Reinheit des Endprodukts aufgrund der vollständigen Entfernung des niedrigsiedenden Abschreckmediums durch Evakuierung;
- die Organisation eines Tröpfchenbildungsvorgangs und der Abschreckung von Tröpfchen unter den Bedingungen eines Gasunterdrucks, was die Verwendung von Standardvakuumlösungen für die erforderliche technologische Ausrüstung gestattet, wodurch für eine reine Innenatmosphäre, hohe Verlässlichkeit, Sicherheit und Handelsüblichkeit gesorgt wird;
- eine Blockstruktur der Vorrichtung, was die Bildung einer gesteuerten Schutzatmosphäre in jedem Block, unabhängig von den anderen, und die Aufrechterhaltung einer Prozesskontinuität unter Bewahrung der hohen Reinheit der Innenatmosphäre gestattet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zielt hauptsächlich auf die Herstellung von Gusspartikeln aus Alkali-, Erdalkali-, Seltenerd- und anderen aktiven Metallen sowie deren Legierungen mit anderen Metallen ab, wobei die Durchmessergröße von etwa 0,05 mm bis etwa 5,0 mm reicht.

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen oder Legierungen, wobei das Metall unter inerter Atmosphäre im flüssigen Zustand dispergiert und in einem flüssigen Kühlmittel abgeschreckt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlmittel ein gekühltes Inertgas oder niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur ist, das sich anschließend verdampfen lässt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Inertgasen, wie z.B. Argon, Krypton und Xenon.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von niedermolekularen Alkanen, wie z.B. Methan, Ethan, Propan und Butan.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Abschrecktemperatur teilweise in den Tieftemperaturbereich eintritt, vorzugsweise in den Bereich von -180°C bis -50°C .
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlmittel mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Abschreckung bei Unterdruck durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die chemisch aktiven Metalle oder Legierungen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Lanthaniden und Actiniden.
8. Vorrichtung zur Herstellung von hochreinen kugelförmigen Pulvern und Gussgranulat aus chemisch aktiven Metallen und Legierungen, die Folgendes umfasst:
 - ein Schmelzgießabteil (I), das mit einem Tiegel (1) versehen ist, der einen Boden mit einer oder mehreren Kapillaröffnungen (41) aufweist, zur Aufnahme chemisch aktiver Metalle oder Legierungen;

- eine Heizkammer (II) zum Erhitzen der chemisch aktiven Metalle oder Legierungen, die mit einer abgedichteten Öffnung (36, 40) zur Einbringung des Schmelzriegels (1) in die Heizkammer (II) versehen ist;
 - ein Flugrohr (III), das über ein Absperrventil (19) mit dem Boden der Heizkammer (II) verbunden ist und in seinem unteren Teil ein Abschreckbad (16) für die Aufnahme eines Kühlmittels (13, 14) und das Sammeln von verfestigten Partikeln der chemisch aktiven Metalle oder Legierungen aufweist, wobei das Kühlmittel (13, 14) ein Inertgas oder ein niedermolekulares Alkan mit einem Siedepunkt unterhalb oder nahe der Raumtemperatur ist;
 - ein Kühlsystem zur Kühlung des Kühlmittels (13, 14);
 - ein Kühlmittelsystem (V) zur Versorgung des Abschreckbads (16) mit Kühlmittel (13, 14);
 - ein Inertgassystem (VI) zur gemeinsamen und separaten Versorgung des Schmelzriegelabteils (I), der Heizkammer (II) und des Flugrohrs (III) mit einer Inertgasatmosphäre; und
 - ein Vakuumsystem (IV) zur gemeinsamen und separaten Evakuierung des Schmelzriegelabteils (I), der Heizkammer (II) und des Flugrohrs (III).
9. Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Flugrohr (III) ein weiteres Absperrventil (17) umfasst, wodurch eine Schleusenkammer (20) zwischen dem Abschreckbad (16) und der Heizkammer (II) gebildet wird, um ein Auswechseln des Abschreckbads (16) zu ermöglichen.
10. Vorrichtung gemäß Anspruch 8 oder Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlsystem einen Dewar-Behälter (12) für flüssigen Stickstoff umfasst.
11. Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiters einen wärmeisolierenden Mantel (15) zwischen dem oberen Teil des Flugrohrs (III) und dem Dewar-Behälter (12) umfasst.

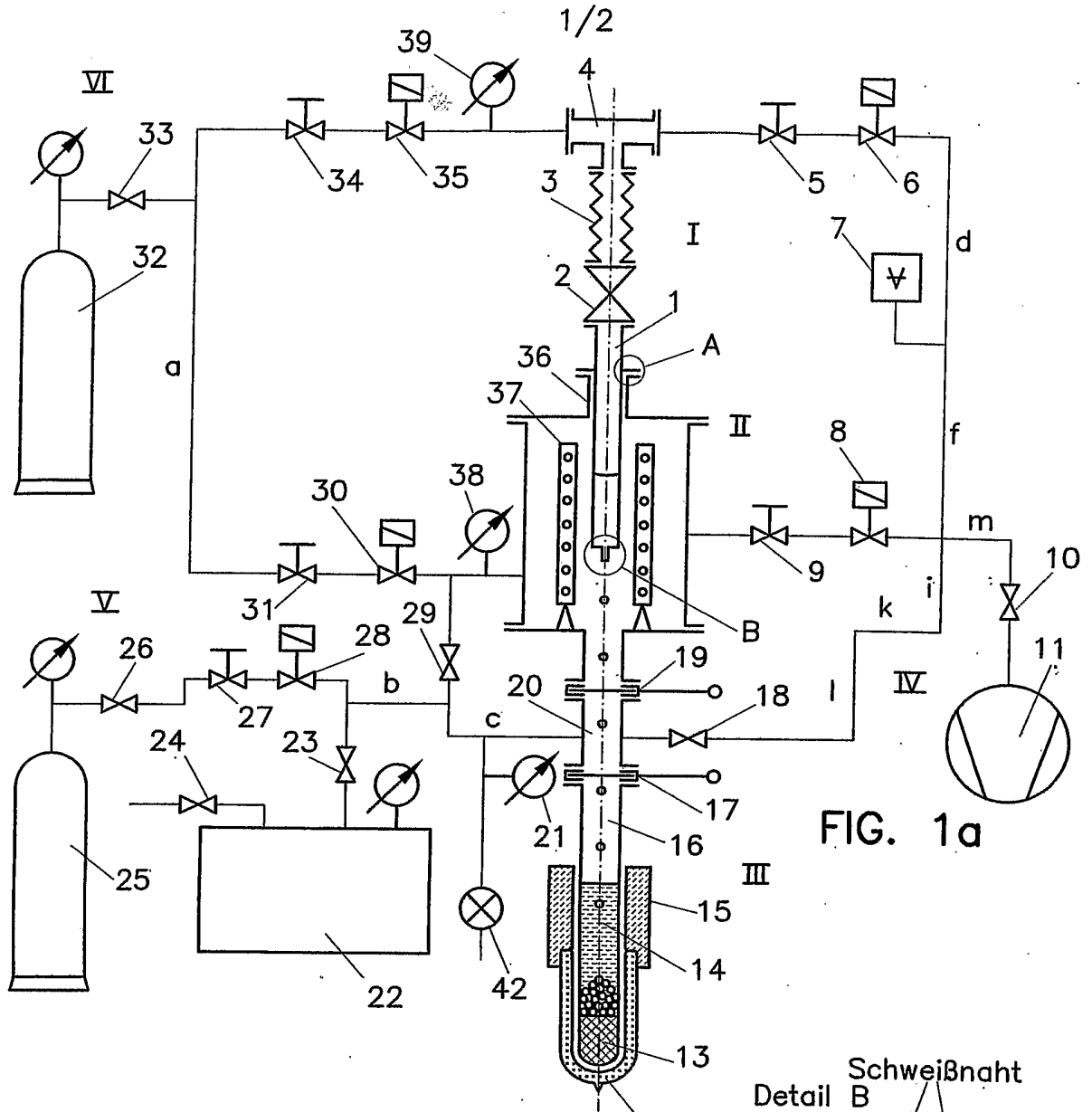


FIG. 1a

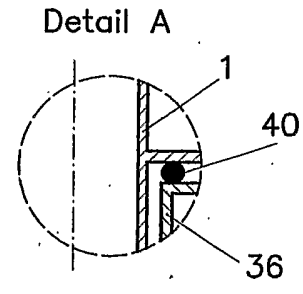


FIG. 1b

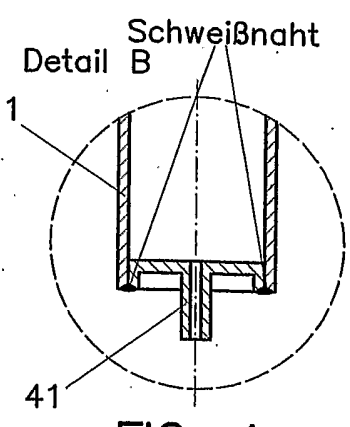


FIG. 1c

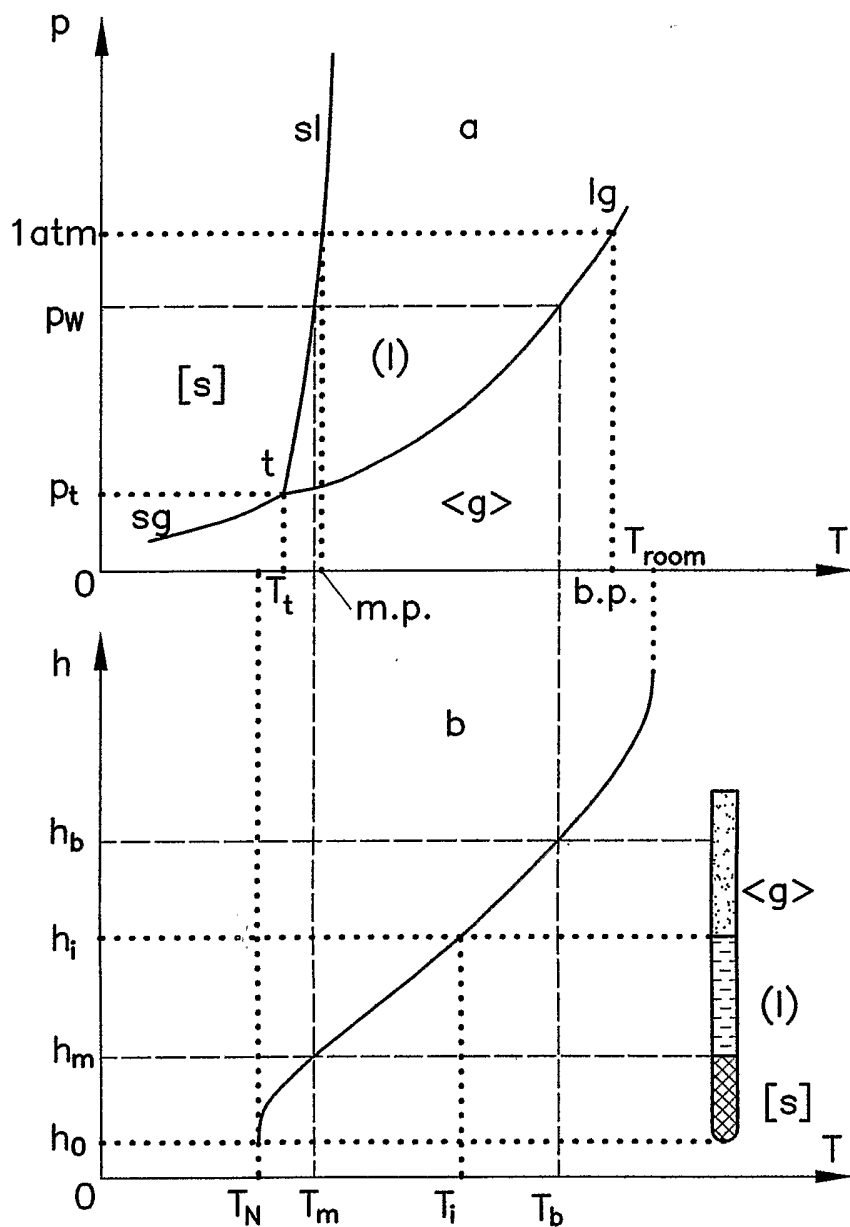


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/AT2004/000050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B22F9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 340 015 A (EASTMAN KODAK CO) 5 December 1973 (1973-12-05) page 1, left-hand column, line 11 - line 13 page 1, left-hand column, line 24 - page 2, left-hand column, line 2 page 2, left-hand column, line 51 - page 2, right-hand column, line 99 page 3, left-hand column, line 31 - right-hand column, last line ; table page 4, left-hand column, line 18 - line 38 page 4, right-hand column, line 80 - line 115 claims; examples ----- -/--	1-11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 July 2004

Date of mailing of the international search report

09/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/AT2004/000050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 01 832 A (PROTSCH WALTER DIPL ING ; SCHULZE JUERGEN DIPL CHEM (DE)) 15 July 1999 (1999-07-15)	1-3,8-11
A	abstract column 1, line 3 - line 28 column 2, line 58 - column 3, line 35 column 5, line 5 - column 6, last line claims; figures	1
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0093, no. 00 (M-433), 27 November 1985 (1985-11-27) & JP 60 138008 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 22 July 1985 (1985-07-22)	1,2,4
A	abstract	8
A	----- US 4 437 883 A (ENDO KAZUHIKO ET AL) 20 March 1984 (1984-03-20) the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/AT2004/000050

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1340015	A	05-12-1973	BE 762989 A1 DE 2107051 A1 FR 2078585 A5	16-07-1971 26-08-1971 05-11-1971
DE 19801832	A	15-07-1999	DE 19801832 A1	15-07-1999
JP 60138008	A	22-07-1985	NONE	
US 4437883	A	20-03-1984	JP 1011682 B JP 1531395 C JP 58141306 A	27-02-1989 24-11-1989 22-08-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/AT2004/000050

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B22F9/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 340 015 A (EASTMAN KODAK CO) 5. Dezember 1973 (1973-12-05) Seite 1, linke Spalte, Zeile 11 - Zeile 13 Seite 1, linke Spalte, Zeile 24 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 2 Seite 2, linke Spalte, Zeile 51 - Seite 2, rechte Spalte, Zeile 99 Seite 3, linke Spalte, Zeile 31 - rechte Spalte, letzte Zeile ; Tabelle Seite 4, linke Spalte, Zeile 18 - Zeile 38 Seite 4, rechte Spalte, Zeile 80 - Zeile 115 Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 01 832 A (PROTSCH WALTER DIPL ING ; SCHULZE JUERGEN DIPL CHEM (DE)) 15. Juli 1999 (1999-07-15)	1-3,8-11
A	Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 28 Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 35 Spalte 5, Zeile 5 - Spalte 6, letzte Zeile Ansprüche; Abbildungen	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0093, Nr. 00 (M-433), 27. November 1985 (1985-11-27) & JP 60 138008 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 22. Juli 1985 (1985-07-22)	1,2,4
A	Zusammenfassung	8
A	US 4 437 883 A (ENDO KAZUHIKO ET AL) 20. März 1984 (1984-03-20) das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/AT2004/000050

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1340015	A	05-12-1973	BE 762989 A1	16-07-1971
			DE 2107051 A1	26-08-1971
			FR 2078585 A5	05-11-1971
DE 19801832	A	15-07-1999	DE 19801832 A1	15-07-1999
JP 60138008	A	22-07-1985	KEINE	
US 4437883	A	20-03-1984	JP 1011682 B	27-02-1989
			JP 1531395 C	24-11-1989
			JP 58141306 A	22-08-1983