

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 249 050 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.07.91**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C22B 9/18**

(21) Anmeldenummer: **87107038.9**

(22) Anmeldetag: **15.05.87**

(54) Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, insbesondere von solchen mit sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen.

(30) Priorität: **07.06.86 DE 3619293**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.12.87 Patentblatt 87/51**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**24.07.91 Patentblatt 91/30**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR GB**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 1 483 646**  
**US-A- 3 777 041**  
**US-A- 4 117 253**

**NEUE HÜTTE**, Band 24, Nr. 4, April 1979, Seite  
157, Nr. 2716, VEB Deutscher Verlag für  
Grundstoff-Industrie, Leipzig, DD;  
"Forschungsberichte des Landes Nordrhein-  
Westfalen"

(73) Patentinhaber: **LEYBOLD AKTIENGESELL-  
SCHAFT**

**Wilhelm-Rohn-Strasse 25**  
**W-6450 Hanau am Main 1(DE)**

(72) Erfinder: **Choudhury, Alok, Dr.**  
**Virchowstr. 2**

**W-6625 Püttlingen(DE)**  
Erfinder: **Müller, Felix, Dipl.-Ing.**  
**Neuer Weg 45**

**W-6460 Gelnhausen(DE)**  
Erfinder: **Brückmann, Gerhard, Dr.Ing.**  
**Herborner Str. 40**  
**W-6334 Asslar(DE)**

(74) Vertreter: **Zapfe, Hans, Dipl.-Ing.**

**Am Eichwald 7**  
**W-6056 Heusenstamm 2 Rembrücken(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, die in Form mindestens einer stromführenden Abschmelzelektrode durch ein geschmolzenes Schlackenbad hindurch unter unteratmosphärischem Druck zu einem Block umgeschmolzen werden, wobei die Schlacke mittels Wechselstrom beheizt wird.

Beim Elektroschlackeumschmelzen wird das metallische Ausgangsmaterial durch eine flüssige bzw. geschmolzene Schlackeschicht hindurch zu einem Ingot oder Block umgeschmolzen, an dessen Oberseite eine flüssige Zone, der sogenannte Schmelzsee, aufrechterhalten wird. Der Block kann dabei stationär (in einer sogenannten Standkokille) festgehalten werden oder kontinuierlich (aus einer sogenannten Strangkokille) abgezogen werden. Das Ausgangsmaterial wird dabei in Form einer Abschmelzelektrode zugesetzt. Die Schmelz- und Prozeßwärme wird durch den elektrischen Widerstand der flüssigen Schlacke erzeugt, wobei die Stromzufuhr sowohl durch die Abschmelzelektrode als auch durch eine zusätzliche Permanentelektrode erfolgen kann. In der Regel ist der Block und/oder die Kokille der elektrische Gegenpol. Es ist bekannt, das Elektroschlackeumschmelzverfahren wahlweise mittels Gleichspannung oder Wechselspannung durchzuführen.

Durch die DE-A-1 483 646 ist es bekannt, das Elektroschlackeumschmelzverfahren auch unter unteratmosphärischem Druck, d.h. unter einem Druck unterhalb 1 bar durchzuführen, und für die Zuführung des Schmelzstroms Permanentelektroden zu verwenden. Das den Block bildende Metall kann dabei in Form von Stangen, Granulat oder einer Schmelze zugesetzt werden, die an anderer Stelle erzeugt wurde. Über die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials werden keine Angaben gemacht. Bezüglich geeigneter Schlackenzusammensetzungen wird auf die allgemeine Literatur verwiesen.

Durch die US-A-4 117 253 ist es ferner bekannt, in einem vakuumdichten Ofengehäuse einen Elektroschlacke-Umschmelzprozeß durchzuführen, bei dem Abschmelzelektroden unter unteratmosphärischem Druck zu Blöcken umgeschmolzen werden. Die Schmelzwärme wird durch Wechselstrom erzeugt; über die Zusammensetzung des Elektrodenmaterials sowie der Schlacke finden sich hingegen keine Angaben.

In der Zeitschrift "Neue Hütte", Heft 4, April 1979, Seite 157, findet sich eine Kurzbeschreibung eines Forschungsberichtes von Gammal und Hajduk über die Entwicklung von umweltfreundlichen Schlacken für das Elektroschlackeumschmelzverfahren. Es wird eine Schlacke mit einem Masseverhältnis von CaO zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von etwa 1,0

und einigen Prozenten MgO angegeben. Die Auswahl erfolgte unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung einer Freisetzung von Fluor bzw. Fluor-Verbindungen. Ein Hinweis darauf, daß die spezielle Schlackenzusammensetzung einen vorteilhaften Einfluß auf das Umschmelzen von Nickel-Basis-Legierungen haben könnte, ist nicht zu finden. Darüberhinaus wird das beschriebene Verfahren nicht unter Vakuum durchgeführt, und das Verhalten von Reaktionskomponenten und Schlacke ist unter Vakuum ein anderes als an Atmosphäre.

Für die Herstellung von Werkstücken mit hohen Anforderungen, insbesondere aus Superlegierungen für rotierende scheibenförmige Teile in Luftfahrt-Triebwerken, wird von den Abnehmern verlangt, daß die Ingots durch das bekannte Vakuum-Umschmelzverfahren (VAR) hergestellt werden, da das Umschmelzen unter Vakuum zu relativ reinen Blöcken führt, die einen sehr geringen Gasgehalt aufweisen. Trotz der Tatsache, daß beim VAR-Verfahren aufgrund einer gerichteten Erstarrung die Blöcke normalerweise frei von Makrosegregationen sind, können einige typische Segregationserscheinungen, wie beispielsweise Pünktchen ("Freckles"), Ringmuster und weiße Flecken ("White Spots") in den Blöcken auftreten. Während Segregationserscheinungen wie die Pünktchen und Ringmuster mehr oder weniger durch sorgfältige Einstellung der Schmelzparameter beherrscht werden können, erscheint die Ausbildung der weißen Flecken unabhängig von den Schmelzbedingungen zu sein. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, daß die Ausbildung von weißen Flecken nicht die Folge unregelmäßiger Erstarrungsbedingungen an der Erstarrungsfront sind. Es kann angenommen werden, daß die Bestandteile der weißen Flecken folgende sind:

- Skelette aus Dendriten, die während des Abschmelzens von der gegossenen Abschmelzelektrode herabfallen,
- Teilchen, die von der sogenannten "Krone" am oberen Blockrand herunterfallen (die "Krone" ist ein dünner, scharfer Rand oberhalb des Schmelzsees durch Kondensation bzw. Erstarrung von Dämpfen und Spritzern),
- Ablösung von Teilchen von der Erstarrungskante des Schmelzsees.

Eine weitere Quelle der weißen Flecken, die nach eigenen Erfahrungen des Erfinders aus Teilchen bestehen kann, die aus der gegossenen Elektrode stammen können, wenn diese aus einer Superlegierung besteht, die sehr häufig entlang der Stengelkristalle aufreißt. Es ist daher schwer, wenn nicht gar unmöglich, diese Fehler bei einem VAR-Block auszuschließen.

Bei dem eingangs beschriebenen ESU-Verfahren wird das Umschmelzen unter einem überhitzten Schlackebad durchgeführt, dessen Temperatur

üblicherweise mehr als 300 °C über der Liquidus-Temperatur der Superlegierung liegt. Die Dendriten-Skelette oder die aus der Elektrode herausgebrochenen Teilchen fallen notwendigerweise durch die überhitzte Schlacke und haben infolgedessen ausreichend Zeit zum Aufschmelzen, bevor sie den Schmelzsee erreichen. Auch gibt es beim ESU-Verfahren keine Ausbildung einer Krone am oberen Blockrand. Infolgedessen führt das ESU-Verfahren auch nicht zur Ausbildung von weißen Flecken.

Obwohl die aus dem ESU-Verfahren hervorgegangenen Blöcke mindestens ebenso gut sind wie die aus dem VAR-Verfahren hervorgegangenen Blöcke, fordern die Abnehmer bei Superlegierungen regelmäßig die Anwendung des VAR-Verfahrens für die Herstellung rotierender Scheiben von Luftfahrt-Triebwerken. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß bei den üblichen ESU-Verfahren nicht nur keine Entgasung des Materials stattfindet, sondern sogar in gewissen Fällen eine zusätzliche Gasaufnahme zu befürchten ist. Hierbei spielen Wasserstoff und Stickstoff die gefährlichste Rolle.

Eine weitere, sehr wesentliche, Gefahr besteht in der Bildung von Oxiden und oxidischen Einschlüssen durch Oxidation des Metalls, insbesondere der sauerstoffaffinen Legierungsbestandteile, durch den umgebenden Luftsauerstoff. Bei diesen sauerstoffaffinen Legierungsbestandteilen handelt es sich um die Elemente Aluminium, Bor, Titan, Zirkonium u.a.. Durch die Oxidation derartiger Legierungsbestandteile entsteht dann ein entsprechender Mangel.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen von Blöcken aus einer nickelhaltigen Superlegierung anzugeben, die zusätzlich zum Nickel mindestens eine sauerstoffaffine Legierungskomponente aus der Gruppe der Elemente Aluminium, Bor, Titan und Zirkonium enthält, bei dem eine Oxidation verhindert wird, eine Entgasung stattfindet und weder Pünktchen, noch Ringmuster, noch weiße Flecken auftreten. Es ist dabei ganz entscheidend, daß die betreffende Aufgabe im Hinblick auf alle Teilaufgaben gleichzeitig gelöst wird.

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß die mindestens eine Abschmelzelektrode aus einer nickelhaltigen Superlegierung besteht, die zusätzlich zum Nickel mindestens eine sauerstoffaffine Legierungskomponente aus der Gruppe der Elemente Aluminium, Bor, Titan und Zirkonium enthält, und daß als Schlacke eine zu mindestens 80 Gewichtsprozent oxidische Schlacke aus solchen Oxiden verwendet wird, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen.

Sofern eine Schutzgasatmosphäre aus Inert- oder Edelgas verwendet wird, kann mit einem

Druck von höchstens 900 mbar gearbeitet werden. Bei Verwendung von Vakuum ist es besonders zweckmäßig, in einem Druckbereich zwischen 200 und 10<sup>-2</sup> mbar zu arbeiten. In sämtlichen Fällen findet eine ausreichende Entgasung der Schmelze statt, und jegliche Oxidation des Elektrodenmetalls und der Legierungsbestandteile wird wirksam ausgeschaltet, ohne daß dabei auf die Vorteile des ESU-Verfahrens hinsichtlich einer guten Blockoberfläche, einer metallurgischen Arbeit und die Vermeidung der weißen Flecken verzichtet werden muß.

Von ganz besonderer Bedeutung ist dabei auch die Schlackezusammensetzung. So ist es z.B. aus der Literatur bekannt, daß aus Schlackenmischungen mit hohen Fluoranteilen infolge der chemischen Reaktionen der Fluorverbindung mit oxidischen Schlackenanteilen laufend gasförmige Fluorverbindungen austreten. Würde man eine derartige Schlacke mit hohen Fluoridanteilen unter Vakuum verwenden, so würde aufgrund der Herabsetzung des Partialdrucks die Reaktion in Richtung auf die Bildung weiterer flüchtiger Fluoride verschoben, so daß der Prozeß schwer kontrollierbar würde.

Wenn man erfindungsgemäß eine Schlacke verwendet, die zu mindestens 80 Gewichtsprozent aus oxidischen Komponenten besteht, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen, so bleibt die Schlackezusammensetzung stabil. In Frage kommen insbesondere reine Oxid-Systeme wie beispielsweise solche aus CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO. Mit besonderem Vorteil können dabei CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu je 48 % und MgO zu 4 Gewichtsprozent vorhanden sein.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich wie folgt darstellen:

1. Anwendung von Wechselstrom zur besseren Steuerung der gewünschten metallurgischen Reaktionen und zur Vermeidung von gleichgerichteten Magnetfeldern, die die Pünktchenbildung im Umschmelzblock begünstigen würden,
2. Anwendung des Vakuums zur Beseitigung der Einflüsse von Wasserstoff und Stickstoff sowie zur Vermeidung der Oxidation von Schlacke und Metall,
3. Anwendung einer oxidischen, reaktionsfähigen Schlacke zur Erzielung eines besseren Reinheitsgrades als beim VAR-Verfahren und
4. Vermeidung von weißen Flecken.

#### Beispiel:

Eine Abschmelzelektrode aus Inconel 718, eine Nickel-Basis-Legierung mit hohen Gehalten an Titan und Aluminium, und mit einer Länge von 500 mm und einem Durchmesser von 90 mm wurde in einer wassergekühlten Standkokille mit einem Innendurchmesser von 150 mm zu einem Block umgeschmolzen. Die Höhe des Schlackenbades über

dem Block betrug 70 mm. Die Schlacke bestand zu je 48 Gewichtsprozent aus CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zu 4 Gewichtsprozent aus MgO. Die Elektrode wurde mit einer Spannung von 35 V und einer Stromstärke von 2300 A betrieben. Nach einer Umschmelzdauer von 15 Minuten unter einem Vakuum von  $5 \times 10^{-1}$  mbar war die Elektrode bis auf einen Rest abgeschmolzen. Der nach Abkühlung aus der Kokille entnommene Block hatte eine saubere glatte Oberfläche und besaß keinerlei "Krone". Schnittbilder ergaben, daß der Block über seine gesamte Länge und seinen gesamten Durchmesser frei von Pünktchen weißen Flecken und Ringmustern war. Die Legierungszusammensetzung entsprach äußerst weitgehend derjenigen der Elektrode, d.h. es wurde keinerlei Abbrand von Aluminium und Titan beobachtet.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Elektroschlackeumschmelzen von Metallen, die in Form mindestens einer stromführenden Abschmelzelektrode durch ein geschmolzenes Schlackenbad hindurch unter unteratmosphärischem Druck zu einem Block umgeschmolzen werden, wobei die Schlacke mittels Wechselstrom beheizt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mindestens eine Abschmelzelektrode aus einer nickelhaltigen Superlegierung besteht, die zusätzlich zum Nickel mindestens eine sauerstoffaffine Legierungskomponente aus der Gruppe der Elemente Aluminium, Bor, Titan und Zirkonium enthält, und daß als Schlacke eine zu mindestens 80 Gewichtsprozent oxidische Schlacke aus solchen Oxiden verwendet wird, deren Siedepunkte über 2000 °C liegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Vakuum zwischen 200 und  $10^{-2}$  mbar wählt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Umschmelzvorgang unter einer Inertgasatmosphäre mit einem Druck von höchstens 900 mbar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Frequenz des Wechselstroms zwischen 1 und 100 Hz wählt.

### Claims

1. Process for the electroslag remelting of metals, which are remelted in the form of at least one live melting electrode through a molten slag bath under sub-atmospheric pressure to form a block, the slag being heated by means of

alternating current, characterised in that the melting electrode, of which there is at least one, consists of a nickel-containing superalloy, which in addition to nickel contains at least one de-oxygenated alloy component from the group of elements aluminium, boron, titanium and zirconium, and in that, as slag, an oxidic slag of at least 80 per cent by weight is used, composed of such oxides, whose boiling points are above 2000 °C.

2. Process according to claim 1, characterised in that a vacuum of between 200 and  $10^{-2}$  mbar is selected.
3. Process according to claim 1, characterised in that the remelting process is carried out in an inert gas atmosphere at a pressure of at most 900 mbar.
4. Process according to claim 1, characterised in that the frequency of the alternating current is between 1 and 100 Hz.

### Revendications

1. Procédé de refusion, sous laitier électroconducteur, de métaux qui, sous forme d'au moins une électrode fusible conductrice du courant, sont refondus, à travers un bain de laitier en fusion, sous pression inférieure à la pression atmosphérique, pour donner un bloc, le laitier étant chauffé au moyen d'un courant alternatif, procédé caractérisé par le fait que l'électrode fusible, dont il y a au moins une, est constituée d'un superalliage contenant du nickel, qui, en plus du nickel, contient au moins un composant d'alliage présentant de l'affinité pour l'oxygène, du groupe des éléments aluminium, bore, titane et zirconium, et par le fait que comme laitier on emploie un laitier oxydant pour au moins 80% en poids, constitué d'oxydes dont les points d'ébullition sont supérieurs à 2000 °C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on choisit le vide entre 200 et  $10^{-2}$  mbar.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le processus de refusion s'effectue sous atmosphère inerte sous une pression d'au maximum 900 mbar.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on choisit la fréquence du courant alternatif entre 1 et 100 Hz.