

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 556 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 1/03, C22C 27/00**

(21) Anmeldenummer: **98108055.9**

(22) Anmeldetag: **04.05.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **12.05.1997 DE 19719407**

18.03.1998 DE 19811765

(71) Anmelder: **W.C. Heraeus GmbH**

D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:

- **Koch, Michael**
63486 Bruchköbel (DE)

• **Kock, Wulf, Dr.**

63755 Alzenau (DE)

• **Lupton, David, Dr.**

63571 Gelnhausen (DE)

• **Schölz, Friedhold**

63517 Rodenbach (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**

**Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen und danach hergestellte Legierungen**

(57) Bei dem Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt und/oder Nickel unter Zusammenschmelzen der die Legierungen bildenden Bestandteile und anschließendem Gießen und Erstarrenlassen werden Schwierigkeiten, wie beispielsweise die Bildung von Rheniumheptoxid, vermieden, wenn beim Zusammenschmelzen anstelle von gesintertem Rhenium als Rhenium-Lieferant eine Rhenium-Vorlegierung mit 30 bis 70 Gewichts-% Rhenium eingesetzt wird.

EP 0 878 556 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen unter Zusammenschmelzen der die Legierungen bildenden Bestandteile, Gießen und Erstarrenlassen und die nach dem Verfahren hergestellten Rhenium enthaltenden Legierungen.

Die Erfindung bezieht sich besonders auf ein Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Metalle und auf die nach dem Verfahren hergestellten Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Metalle.

Unter Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Metalle werden im Sinne der Erfindung Legierungen verstanden, deren Menge an Eisen, Kobalt und/oder Nickel größer als die an Rhenium und jedem der möglicherweise in den Legierungen außerdem noch vorhandenen Bestandteile ist.

Zu dieser Art von Legierungen gehören unter anderem die sogenannten Superlegierungen. Das sind nach Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag 1989 bis 1992, 4393, außerordentlich komplex zusammengesetzte Legierungen für eine Anwendung bei sehr hohen Temperaturen. Legierungsbasis ist Eisen, Nickel oder Kobalt mit Zusätzen von Metallen (Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob, Aluminium, Titan, Mangan, Zirkonium) und Nichtmetallen (Kohlenstoff und Bor). Bauteile aus Superlegierungen werden durch Umformen, Gießen oder Sintern hergestellt und beziehen ihre besonderen Eigenschaften aus der Ausscheidungs- oder Reaktionskinetik der beteiligten Elemente in Abhängigkeit von Herstellungsverfahren und Anwendungstemperatur. Superlegierungen werden im Motoren- und Triebwerksbau, in der Energietechnik und in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt.

Die Auswahl der Zusätze richtet sich nach den Beanspruchungen, denen die Superlegierungen im Betrieb ausgesetzt sind. So wird zum Beispiel in DE 25 30 245 C2 eine hochtemperaturfeste, korrosions- und oxidationsbeständige Superlegierung vorgeschlagen, die mindestens 50 Volumen-% γ' -Phase enthält und aus 14,3 Gewichts-% Chrom, 13,5 Gewichts-% Kobalt, 2,1 Gewichts-% Titan, 1,8 Gewichts-% Aluminium, 9,2 Gewichts-% Platin, Rest Nickel bestehen kann.

In Superlegierungen für Turbinentriebwerke kann ein Zusatz von Rhenium enthalten sein (Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag 1989 - 1992, 3867). Superlegierungen dieser Art bestehen beispielsweise aus 10 % Kobalt, 8,7 % Tantal, 5,9 % Wolfram, 5,7 % Aluminium, 5 % Chrom, 3 % Rhenium, 1,9 % Molybdän, 0,1 % Hafnium, Rest Nickel (EP 0 554 198 A1) oder aus 2 % Chrom, 3,7

% Kobalt, 32 % Molybdän, 8,2 % Tantal, 6,2 % Aluminium, 6,3 % Rhenium, 4 % Vanadin, 0,24 % Kohlenstoff, Rest Nickel (Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5. Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1985 bis 1995, Band A13, 61).

Zur Herstellung von Rhenium und als Basis Eisen, Kobalt und/oder Nickel enthaltenden Legierungen durch Zusammenschmelzen der sie bildenden Bestandteile und anschließendes Gießen und Erstarrenlassen werden üblicherweise in einem Vakuuminduktionsschmelzofen zunächst Schmelzen (Vorschmelzen) aus den Hauptbestandteilen erzeugt und dann die Zusätze den Schmelzen beigefügt, wobei das Rhenium in Form von aus Rhenium-Pulver durch Pressen und Sintern (Vakuum oder reduzierende Atmosphäre, meist Wasserstoff) erzeugten Tabletten eingesetzt wird.

Dieses Herstellungsverfahren ist aufgrund einiger typischer Eigenschaften des Rheniums aufwendig und mit Schwierigkeiten verbunden, die die Qualität der Legierungen beeinträchtigen können.

Der um etwa 1700°C über dem der Schmelze liegende hohe Schmelzpunkt des Rheniums (3180 °C) und seine hohe Dichte (21,0 g/cm³; Schmelze: etwa 8 g/cm³) erschweren das Schmelzen und die homogene Verteilung des Rheniums in der Schmelze.

Da Rhenium durch Luftsauerstoff leicht zu Rheniumheptoxid, Re₂O₇, oxidiert wird, kann sich durch zum Beispiel in der Schmelze trotz gründlichen Entgasens oder in der Schmelzofen-Atmosphäre noch vorhandenen Sauerstoff Rheniumheptoxid bilden, das ab 250°C sublimiert, so daß die Schmelze in unerwünschter Weise an Rhenium verarmt und die Legierungen die Spezifikationen nicht mehr erfüllen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Metalle unter Zusammenschmelzen der die Legierungen bildenden Bestandteile, Gießen und Erstarrenlassen zu finden, das die Nachteile des bekannten Verfahrens vermeidet. Das Verfahren soll einfacher durchzuführen sein und zu Legierungen guter und gleichbleibender Qualität und konstanter Zusammensetzung führen. Nach dem Verfahren sollen sich besonders Rhenium enthaltende Superlegierungen, speziell solche auf der Basis von Nickel, herstellen lassen.

Das die Lösung der Aufgabe darstellende Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß beim Zusammenschmelzen der Bestandteil Rhenium in Form einer schmelzmetallurgisch gewonnenen Rhenium-Legierung mit einem Rhenium-Gehalt von 30 - 70 Gewichts-% eingesetzt wird.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren benutzte Rhenium-Legierung stellt eine sogenannte Vorlegierung dar. "Vorlegierungen" sind nach Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag 1989 - 1992, 2478, solche Legierungen, die in der Metallurgie Verwendung finden.

Bewährt hat sich das erfindungsgemäße Verfahren, wenn eine schmelzmetallurgisch gewonnene Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Eisen, Kobalt und/oder Nickel eingesetzt wird.

Für das Verfahren eignet sich besonders eine Rhenium-Eisen-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Eisen, vorzugsweise aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Eisen, oder eine Rhenium-Kobalt-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Kobalt, vorzugsweise aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Kobalt.

Als ganz besonders günstig hat sich das erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, wenn eine schmelzmetallurgisch gewonnene Rhenium-Nickel-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Nickel, vorzugsweise aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Nickel, eingesetzt wird.

Die schmelzmetallurgische Gewinnung der Rhenium-Vorlegierung geschieht zur Vermeidung einer Oxidation im Vakuum oder unter Schutzgas. Geeignete Materialien für die Schmelztiegel sind Graphit, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Zirkoniumdioxid.

Die Rhenium-Eisen-, Rhenium-Kobalt- und Rhenium-Nickel-Vorlegierung wird vorteilhafterweise in Form von Granalien, die sich durch Eingießen der erschmolzenen Vorlegierung in Wasser erzeugen lassen und gut zu handhaben und zu dosieren sind, eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich dabei etwa 1 - 3 Millimeter große Granalien erwiesen.

Legierungen des Rheniums mit Eisen, Kobalt bzw. Nickel sind an sich bekannt. So wird in der deutschen Patentschrift 729 862 ein Werkstoff zur Herstellung von korrosionsfesten, naturharten und abriebfesten Gegenständen aus Rhenium oder einer hochrheniumhaltigen Legierung, die Zusätze an Platinmetallen, Wolfram, Chrom, Molybdän, Eisen, Kobalt, Nickel, einzeln oder zu mehreren, in einer Menge von 0,1 - 50 % enthält, und in JP 52-52106 A (Derwent-Abstract) eine galvanisch abgeschiedene Legierung aus Rhenium und Kobalt oder Nickel für elektrische Kontakte beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich - verglichen mit dem bekannten Verfahren - durch seine einfachere Durchführbarkeit aus. Die nach dem Verfahren hergestellten Rhenium enthaltenden Legierungen weisen eine sehr gute Qualität und eine hohe Reinheit auf. Das Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen auf der Basis von Nickel eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Vorlegierung eingesetzte Rhenium-Legierung schmilzt in einem Temperaturintervall (Solidustemperatur im Bereich von etwa 1550 °C bis 1750 °C), das unterhalb des Schmelzpunktes des Rheniums liegt. So schmilzt sie in der Vorschmelze, die eine Temperatur von etwa 1500 bis 1600 °C und eine Dichte von etwa 8 g/cm³ besitzt, sehr viel leichter als das in dem bekannten Verfahren benutzte gesinterte Rhenium.

Die geringere Dichte der Rhenium-Vorlegierung begünstigt ihre homogene Verteilung in der Schmelze; ein Absetzen am Boden des Schmelztiegels ist nicht zu befürchten. Außerdem besitzt die Rhenium-Vorlegierung gegenüber Sauerstoff nicht die Reaktionsfreudigkeit der gesinterten Rhenium-Tabletten, so daß keine Gefahr der Bildung von Rheniumheptoxid und als Folge davon einer Verarmung der Schmelze an Rhenium besteht.

Die für das Verfahren bevorzugt als Vorlegierung eingesetzte Rhenium-Nickel-Legierung mit einer Solidustemperatur von 1620 °C läßt sich durch Erschmelzen von Nickel und Rhenium, das in bekannter Weise aus Ammoniumpererrhenat durch Reduktion im Wasserstoff-Strom gewonnen wird, im Vakuum oder unter Argon, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff als Schutzgas herstellen. Als Material für den Schmelztiegel eignen sich Graphit, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Zirkoniumdioxid. Zum Erschmelzen der Legierung aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Nickel, die eine Dichte von etwa 15 g/cm³ aufweist, haben sich Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid als Tiegelmateriale und Argon oder Kohlenmonoxid als Schutzgas besonders bewährt.

Durch Eingießen der erschmolzenen Rhenium-Nickel-Legierung in Wasser lassen sich Granalien erzeugen, deren mechanische Festigkeit und gute Dosier- und Handhabbarkeit von Vorteil sind.

Aus Ammoniumpererrhenat kann Rhenium in einer Reinheit von mehr als 99,99 % gewonnen werden. Nickel wird im allgemeinen in handelsüblicher Qualität mit einer Reinheit von 99,97 % benutzt. Sollen Superlegierungen auf Nickel-Basis für die Luftfahrt hergestellt werden, wird zur Erzeugung der Rhenium-Nickel-Vorlegierung Nickel hoher Reinheit, wie es zum Beispiel durch den Carbonyl-Prozeß, das heißt durch thermische Zersetzung von Nickeltetracarbonyl, erhalten werden kann, gewählt.

Gegebenenfalls kann für das erfindungsgemäße Verfahren auch eine solche Rhenium-Legierung als Vorlegierung eingesetzt werden, die außer Rhenium und Eisen, Kobalt bzw. Nickel noch einen Anteil an in den herzustellenden Legierungen vorgesehenen Elementen enthält.

Zur näheren Erläuterung wird in den folgenden Beispielen 1 und 2 die Herstellung von Rhenium-Vorlegierungen für das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben. In den Beispielen wird aus Ammoniumpererrhenat durch Reduktion in einem Wasserstoff-Strom bei 950 °C gewonnenes und eine Reinheit von annähernd 99,995 % aufweisendes Rhenium-Pulver und nach dem Carbonyl-Verfahren gewonnenes Nickel-Pulver mit für die Herstellung von Legierungen auf Nickel-Basis für Turbinenriebwerke üblicher Reinheit benutzt.

Beispiel 1

Herstellung einer Vorlegierung aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Nickel

500 g Rhenium-Pulver und 500 Nickel-Pulver werden in einen Tiegel aus Siliciumdioxid gegeben und in einem Induktionsschmelzofen (4000 Hz) unter Kohlenmonoxid erhitzt. Wenn das Nickel zu schmelzen beginnt (1455 °C), wird die Temperatur stetig erhöht, bis der gesamte Tiegelinhalt geschmolzen ist. Zum Zwecke des Homogenisierens wird die Schmelze noch zwei Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam in ein großes Bad kalten Wassers gegossen, wobei sich Granalien mit einer Korngröße von etwa 1,5 mm bilden. Der durch Schmelzextraktion bestimmte Sauerstoff-Gehalt der Granalien beträgt 370 ppm.

Beispiel 2

Herstellung einer Vorlegierung aus 40 Gewichts-% Rhenium und 60 Gewichts-% Nickel

400 g Rhenium-Pulver und 600 g Nickel-Pulver werden in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben und in einem Induktionsschmelzofen (4000 Hz) unter Argon/Wasserstoff (95 Volumen-% Argon und 5 Volumen-% Wasserstoff) entsprechend Beispiel 1 geschmolzen und zu Granalien vergossen. Die Granalien weisen einen Sauerstoff-Gehalt von 230 ppm auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Rhenium enthaltenden Legierungen unter Zusammenschmelzen der die Legierungen bildenden Bestandteile, Gießen und Erstarrenlassen, dadurch gekennzeichnet, daß beim Zusammenschmelzen der Bestandteil Rhenium in Form einer schmelzmetallurgisch gewonnenen Rhenium-Legierung mit einem Rhenium-Gehalt von 30 - 70 Gewichts-% eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Eisen, Kobalt und/oder Nickel eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Eisen-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Eisen eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Eisen-Legierung aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Eisen eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Kobalt-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Kobalt eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Kobalt-Legierung aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Kobalt eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Nickel-Legierung aus 30 - 70 Gewichts-% Rhenium und 30 - 70 Gewichts-% Nickel eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhenium-Nickel-Legierung aus 50 Gewichts-% Rhenium und 50 Gewichts-% Nickel eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rhenium-Legierung in Form von Granalien eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rhenium-Legierung in Form von 1 - 3 Millimeter großen Granalien eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine durch Erschmelzen im Vakuum erzeugte Rhenium-Legierung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine durch Erschmelzen unter Schutzgas erzeugte Rhenium-Legierung eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine in einem Tiegel aus Graphit, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Zirkoniumdioxid erschmolzene Rhenium-Legierung eingesetzt wird.
14. Rhenium enthaltende Legierungen auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Metalle, hergestellt durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Rhenium enthaltende Legierungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es Legierungen auf der Basis von Nickel sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 8055

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9706 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M26, AN 97-064178 XP002076029 & SU 1 804 141 A (AVIATION MATERIALS SCI PRODN ASSOC) * Zusammenfassung * ---	1-15	C22C1/03 C22C27/00
X	US 4 119 458 A (MOORE WARREN F) 10.Oktober 1978 * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 48 * ---	1-15	
A,D	EP 0 554 198 A (HOWMET CORP ;UNITED TECHNOLOGIES CORP (US)) 4.August 1993 ---		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9438 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 94-309220 XP002076030 & SU 1 464 500 A (VORON POLY) * Zusammenfassung * ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C
A	GB 1 195 740 A (EGYESULT IZZOLAMPA ES VILLAMOSSAGI RESZVENYTARSASAG) 24.Juni 1970 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 31.August 1998	Prüfer Ashley, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)