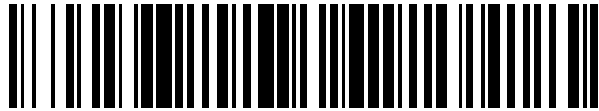


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 328**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/56**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 12460097 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2610371**

54 Título: **Método de preparación de aleaciones de renio-níquel**

30 Prioridad:

**27.12.2011 PL 39750811**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**16.07.2014**

73 Titular/es:

**INSTYTUT METALI NIEZELAZNYCH (100.0%)  
Ul. Sowinskiego 5  
44-100 Gliwice, PL**

72 Inventor/es:

**KOPYTO, DOROTA;  
KWARCINSKI, MIECZYSLAW;  
CHMIELARZ, ANDRZEJ;  
BENKE, GRZEGORZ y  
ANYSZKIEWICZ, KRYSZYNA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 477 328 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de preparación de aleaciones de renio-níquel

El objeto de esta invención es un método para producir aleaciones de renio-níquel homogéneas mediante electrodeposición a partir de disoluciones acuosas. El renio, que es un metal con alto punto de fusión, con varias propiedades únicas, está adquiriendo importancia como material de ingeniería de alta calidad. Las propiedades del renio promueven su aplicación en muchas áreas de la tecnología, tales como aviación, ingeniería espacial, ingeniería nuclear, ingeniería eléctrica, biomedicina. La aplicación de renio como componente de superaleaciones usadas, por ejemplo, en la fabricación de paletas de turbinas de motores a reacción, está extendiéndose rápidamente. Una adición del 3 al 6% de Re a superaleaciones de níquel permite el funcionamiento del motor a mayores temperaturas, a mayor velocidad, mejorando de ese modo tanto el rendimiento del motor como el ahorro de combustible. Los dos métodos de producción de renio metálico aplicados actualmente incluyen pulvimetalurgia (PM) y deposición química en fase de vapor (CVD). Estos procedimientos son caros, complejos y consumen mucha energía. La electrodeposición de renio y sus aleaciones, llevada a cabo a bajas temperaturas y en disoluciones acuosas no tóxicas, que requiere un bajo aporte de energía, puede ser una alternativa a los métodos aplicados hasta la fecha. Los depósitos catódicos densos, metálicos y uniformes constituyen un material excelente para aleaciones preliminares para crear superaleaciones o aleaciones especiales que contienen renio.

Un método de formación de películas de recubrimiento de aleaciones de renio resistentes a alta temperatura descritas en la memoria descriptiva de patente US 7368048 consiste en el uso de un electrolito que contiene iones renato (VII), metal de aleación seleccionado del grupo que consiste en Ni, Co, Fe y Cr (III), Li y Na, y un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos o ácidos aminocarboxílicos (por ejemplo ácido cítrico), que actúa como agente de complejación. Este método permite obtener películas chapadas de 10 a 30  $\mu\text{m}$  de grosor de calidad apropiada a una densidad de corriente de 10  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

La memoria descriptiva de patente US 3668083 presenta un método de electrodeposición de renio y sus aleaciones en forma de películas de recubrimiento sometidas a baja tensión a partir de un baño de renio que contiene adicionalmente uno o más compuestos químicos seleccionados del grupo que consiste en las siguientes sales: sulfato de magnesio, sulfamato de magnesio, sulfato de aluminio y sulfamato de aluminio.

En estos procedimientos de obtención de renio y sus aleaciones, los agentes que proporcionaron la formación de películas de recubrimiento de buena calidad eran aditivos al electrolito en forma de sales conductoras, compuestos de complejación, sales que estabilizaban procedimientos en las zonas cerca del electrodo, o iones sulfamato que producen la formación de depósitos cristalinos finos de alta plasticidad y baja tensión. Estos procedimientos se refieren a la formación de recubrimientos delgados, más que a la producción en masa de aleaciones de renio sólidas.

El método de preparación de aleaciones de renio-níquel electrolíticas según esta invención consiste en el uso de un electrolito de sulfato-níquel, que comprende sulfato de níquel (II), sulfato de sodio y ácido bórico, complementado por renato (VII) de amonio añadido en una cantidad de 2 a 100  $\text{g}/\text{dm}^3$ . El procedimiento catódico de deposición de la aleación de renio-níquel avanza en un cátodo dispuesto de manera central. Se colocan ánodos insolubles a ambos lados del cátodo. El procedimiento se lleva a cabo en condiciones de estabilización del pH en la zona cerca del cátodo. El método de preparación de aleaciones de renio-níquel según la invención consiste en electrodepositar las mismas a temperaturas de desde 10 hasta 80°C y a una densidad de corriente  $\leq 5 \text{ A}/\text{dm}^2$  y un pH del baño electrolítico de desde 1 hasta 8. En estas condiciones, el depósito de aleación de renio-níquel obtenido tiene una estructura densa, metálica, lisa, uniforme, y se produce a un alto rendimiento de corriente de  $\geq 95\%$  y bajo consumo de potencia específica de dentro del intervalo de 2,0 a 2,5 kWh por kg de aleación. Los depósitos de aleación catódicos obtenidos tras 48 horas del procedimiento de electrodeposición tienen un grosor  $> 1,5 \text{ mm}$  y el siguiente contenido de los componentes principales:

Re – aproximadamente del 20 al 80% en peso (aproximadamente del 7 al 56% atómico),

Ni – aproximadamente del 20 al 80% en peso (aproximadamente del 44 al 93% atómico).

La ventaja de la invención presentada es que se obtiene un depósito denso y uniforme de aleación de renio-níquel en forma de una disolución sólida que contiene hasta el 80% en peso de renio. Esto último puede usarse para la producción de aleaciones especiales. El método según la invención se ilustra en los ejemplos a continuación.

Ejemplo I

Se llena un tanque electrolítico con baño electrolítico de níquel-renio que contiene 11,5  $\text{g}/\text{dm}^3$  de renio en forma de renato (VII) de amonio, 40,0  $\text{g}/\text{dm}^3$  de níquel en forma de sulfato de níquel (II), 10,0  $\text{g}/\text{dm}^3$  de ácido bórico y 80,0  $\text{g}/\text{dm}^3$  de sulfato de sodio. Se lleva a cabo el procedimiento de electrodeposición de aleación de renio-níquel sin flujo de electrolito, compensando las pérdidas por evaporación y el consumo de iones de renio y níquel provocado por la deposición de la aleación sobre el cátodo, a la temperatura de 55°C, a una densidad de corriente catódica de 1,2  $\text{A}/\text{dm}^2$  y un pH del baño electrolítico de desde 1,8 hasta 4,1. Tras llevar a cabo el procedimiento durante 48 horas, el depósito de aleación de renio-níquel obtenido sobre un cátodo de cobre tenía un grosor de

aproximadamente 1,5 mm; era denso, metálico, lustroso; se adhirió estrechamente al núcleo, contenía el 47,9% en peso de renio (22,5% atómico) y el 51,9% en peso de níquel (77,5% atómico). El rendimiento de corriente de la deposición de la aleación de la composición anterior fue del 99,0%, con un consumo de potencia específica que ascendía a 2,15 kWh por kg de aleación.

#### 5 Ejemplo II

10 Se llevó a cabo el procedimiento de electrodeposición de aleación de renio-níquel en un electrolizador de flujo, en el que se alimentó el electrolito a la parte inferior del electrolizador y se arrastró a través de un rebosadero en la parte superior del electrolizador. El flujo de electrolito era laminar, paralelo a las superficies del cátodo y de los ánodos, estabilizando de ese modo el pH en el área del cátodo y arrastrando los iones de hidrógeno en exceso del electrolizador. El electrolito de níquel-renio usado contenía 13,6 g/dm<sup>3</sup> de renio en forma de renato (VII) de amonio, 47,8 g/dm<sup>3</sup> de níquel en forma de sulfato de níquel (II), 10,0 g/dm<sup>3</sup> de ácido bórico y 80,0 g/dm<sup>3</sup> de sulfato de sodio. Se llevó a cabo el procedimiento a la temperatura de 55°C, a una densidad de corriente catódica de 1,5 A/dm<sup>2</sup> y un pH del electrolito de desde 2,4 hasta 3,6. La velocidad de flujo lineal del electrolito era de 3,0 cm/min, y la densidad de carga volumétrica era de 3,0 Ah/dm<sup>3</sup>. Tras 48 horas del procedimiento, el depósito de aleación de renio-níquel catódico obtenido era lustroso, metálico, cristalino fino, sin grietas ni dendritas; su grosor era de aproximadamente 1,5 mm; contenía el 46,1% en peso de renio (21,4% atómico) y 53,5% en peso de níquel (78,6% atómico). El rendimiento de corriente de la deposición de esta aleación era del 99,9%, con un consumo de potencia específica que ascendía a 2,13 kWh por kg de aleación.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para producir aleaciones de renio-níquel homogéneas mediante electrodeposición a partir de disoluciones acuosas, caracterizado porque a un baño electrolítico de sulfato-níquel para la producción de níquel catódico se le introduce renio en forma de iones renato (VII), preferiblemente en forma de renato (VII) de amonio, en una cantidad de desde 2 hasta 100 g/dm<sup>3</sup>, y a una temperatura de desde 10 hasta 80°C, preferiblemente a una temperatura próxima a 55°C, llevándose a cabo el procedimiento de electrodeposición de aleación de renio-níquel en un cátodo dispuesto de manera central en un electrolizador, con dos ánodos insolubles colocados a ambos lados del cátodo, estando dichos cátodos preferiblemente compuestos por titanio y recubiertos con óxidos de metal, en el que la densidad de corriente catódica se fija a  $\leq 5 \text{ A/dm}^2$ , oscilando el pH del baño entre 1 y 8, y en el que se realiza un flujo laminar del electrolito a una velocidad lineal de desde 1 hasta 5 cm/min para una densidad de carga volumétrica que oscila entre 1 y 5 Ah/dm<sup>3</sup>.