



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 848 070 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.06.1998 Patentblatt 1998/25

(51) Int. Cl.⁶: C22C 5/04

(21) Anmeldenummer: 97116610.3

(22) Anmeldetag: 24.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(30) Priorität: 13.12.1996 DE 19651850

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Poniatowski, Manfred, Dr.
63486 Bruchköbel (DE)
• Reber, Gerhard
63571 Gelnhausen 2 (DE)
• Zeuner, Stefan
61381 Friedrichsdorf (DE)

(54) Warmfester Platinwerkstoff

(57) Warmfeste Platinwerkstoffe mit mehr als 99,5 Gew.% Platin, die eine sehr hohe Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen aufweisen, enthalten 0,1 bis 0,4 Gew.% Hafnium und 0,1 bis 0,4 Gew.% Yttrium und/oder Lanthan und/oder Gadolinium.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen warmfesten Platinwerkstoff, der mehr als 99,5 Gew.% Platin und Seltene Erden enthält.

5 Warmfeste Platinwerkstoffe sind für viele Verwendungszwecke in der Industrie und im Labor einsetzbar, wo besondere Anforderungen an die mechanische, thermische und chemische Beständigkeit bestehen. Ein spezieller Einsatzbereich ist die Glasschmelztechnik, wo sich Platschmelziegel und -Konstruktionsteile in steigendem Maße für die Herstellung hochreiner und homogener optischer Gläser für Flachbildschirme, Fernsehröhren, PC-Monitoren und Glasfasern bewähren.

10 Es sind verschiedene technische Lösungen bekannt geworden, um die Hochtemperaturfestigkeit von Platin im Langzeiteinsatz zu steigern. Die effizienteste Methode beruht auf der Dispersionshärtung, der gleichmäßigen Verteilung einer geringen Menge von thermisch stabilen, harten und im Matrixmetall nicht löslichen Partikeln mit Teilchengrößen < 50 nm. Dispersionen dieser Art behindern die Versetzungsbewegung im Gitter und damit eine makroskopische Verformung bei langen Belastungsdauern und hohen Temperaturen. Sie verhindern so den vorzeitigen Materialausfall durch Grobkornbildung und viskose Kornabgleitung.

15 Zur Herstellung dieser Werkstoffe werden verschiedene Varianten der Pulvermetallurgie genutzt, die jedoch grundsätzlich aufwendig sind und im Hinblick auf verschiedene Einsatzanforderungen nicht immer angewendet werden können.

20 Es sind auch Herstellwege beschritten worden, die auf der konventionellen Schmelzmetallurgie beruhen und mit legierungstechnischen Maßnahmen versuchen, eine Korngrößenstabilisierung und Gefügeverfestigung zu erreichen. Grundsätzlich nutzt man dabei eine Kombination der Mechanismen Ausscheidungshärtung (Dispersionsverfestigung durch arteigene, jedoch thermisch nicht stabile Partikel), Mischkristallhärtung und Korngrenzen-Segregationen.

25 So ist z.B. bekannt, daß Zusätze geringer Mengen Bor zu Platin/Zirkoniumlegierungen zu derartigen kornstabilisierten Werkstoffen mit erhöhter Zeitstandfestigkeit führen (DE-OS 195 31 342). Eine Legierung von Platin mit 0,21 Gew.% Zirkonium und 0,009 Gew.% Bor erreicht danach bei 1300°C eine 100 h - Zeitstandfestigkeit von 4,3 MPa, während sie ohne den Bor-Zusatz nur eine Zeitstandfestigkeit von 2,2 MPa erreicht (reines Platin unter gleichen Bedingungen nur 1,8 MPa).

30 Aus Untersuchungen an Legierungen aus Platin mit Selten-Erd-Metallen ist bekannt geworden, daß Festigkeitssteigerungen erreicht werden können, die jedoch durch die sehr begrenzte Löslichkeit dieser Elemente in Platin nicht voll nutzbar sind. Bereits bei der Erstarrung entstehen gröbere intermetallische Ausscheidungen, die festigkeitsmäßig kaum wirksam sind.

35 An anderer Stelle (Platinum Metals Review, 1995 (39), 167-171) wird über warmfeste Platin-Werkstoffe auf der Grundlage einer synergetischen Wirkung von Zirkonium und Yttrium-Zusätzen berichtet. Als härtende Phase wird eine Yttrium-Zirkonium-Verbindung vermutet. Diese Werkstoffe zeigen jedoch noch keine optimalen Eigenschaften in bezug auf Hochtemperaturbeständigkeit.

40 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen warmfesten Platinwerkstoff zu entwickeln, der mehr als 99,5 Gew.% Platin und Seltene Erden enthält, der eine möglichst hohe Zeitstandfestigkeit und ein geringes Kornwachstum bei hohen Temperaturen aufweist und leicht schmelzmetallurgisch hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Werkstoff 0,1 bis 0,4 Gew.% Hafnium und insgesamt 0,1 bis 0,4 Gew.% Yttrium und/oder Lanthan und/oder Gadolinium, Rest mindestens 99,5 Gew.% Platin enthält.

45 Vorzugsweise enthält der Werkstoff neben mindestens 99,5 Gew.% Platin 0,2 bis 0,4 Gew.% Hafnium und insgesamt 0,15 bis 0,3 Gew.% Yttrium und/oder Lanthan und/oder Gadolinium.

Die Wirkungsweise des Zusatzes Hafnium beruht auf einer Mischkristallverfestigung des Platin und einer Erhöhung der Löslichkeitsgrenze für die Elemente Yttrium, Gadolinium und Lanthan. Konzentrationen unter 0,1 Gew.% zeigen in dieser Hinsicht keine merkliche Auswirkung, Zusätze von mehr als 0,4 Gew.% Hafnium (in Verbindung mit den weiteren ternären Zusätzen) verschlechtern die gewünschten Eigenschaften.

50 Die Ausscheidungshärtung beruht auf der Bildung stabiler intermetallischer Phasen, wie YPt_3 , YPt_5 , GdPt_5 , GdPt_2 , LaPt_5 , LaPt_2 , HfPt_3 und HfPt_5 . Dabei hat sich gezeigt, daß bei Konzentrationen >0,4 Gew.% Hafnium die Löslichkeit im festen Zustand deutlich überschritten ist und diese Phasen bereits bei der Erstarrung als relativ grobe Partikel (>10 μm) auftreten. Diese beeinflussen die Zeitstandfestigkeit deutlich negativ. Zusatzmengen <0,1 Gew.% bewirken einen deutlich niedrigeren Volumenanteil an Ausscheidungsphase und somit ebenfalls einen unerwünschten Festigkeitsabfall.

55 Es hat sich gezeigt, daß eine deutliche Kombinationswirkung der Legierungselemente besteht, d.h. nur in Verbindung mit Hafnium als zweitem Matrixmetall führen die Legierungszusätze an Yttrium Gadolinium und Lanthan zu den beschriebenen Effekten. Entsprechende Konzentrationen der Einzelelemente (Yttrium, Hafnium, Gadolinium und Lanthan) führen nicht zu den Ergebnissen, die mit den ternären Legierungen erreicht werden.

Überraschenderweise erzielt man mit dem Zusatz von Hafnium bessere Werte in bezug auf die Zeitstandfestigkeit bei 1200°C als mit den gleichen Mengen des bekannten Zusatzelements Zirkonium bei sonst gleichen Gehalten an Seltenen Erden. Es hat sich herausgestellt, daß die intermetallischen Phasen des Hafnium mit Platin und Seltenen Erden stabiler sind als die des Zirkoniums und daß Hafnium dem Platin eine höhere Grundfestigkeit verleiht.

EP 0 848 070 A1

Zur Herstellung des Werkstoffes geht man vorzugsweise von Vorlegierungen mit dem Grundmaterial Platin aus, um die geringen Wirkmetallzusätze möglichst genau einstellen zu können. In diesem Sinne werden für die Ausführungsbeispiele Vorlegierungen gemäß Tabelle 1 hergestellt.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung enäher erläutern:

- 5 1. 1000 g reines Platin, 150 g der Vorlegierung PtHf3 (Nr.F) und 45 g der Vorlegierung PtY2,6 (Nr.G) wurden in einem Vakuuminduktionschmelzofen in einem Zirkoniumoxid-Tiegel unter Argon bei ca. 200 mbar Druck erschmolzen und zu einem kleinen Barren in eine Kupferkokille vergossen (ca. 50 x 30 x 15 mm Abmessung). Der Gußbarren wurde zur Homogenisierung 8 Stunden bei 1200°C an Luft geglüht und mit Wasser abgeschreckt.
10 Anschließend wurde die Gußoberfläche durch Abfräsen von je ca. 1,0 mm Dicke entfernt und aus dem Barren durch Kaltwalzen ein Blech von 0,5 mm Dicke hergestellt. Nach einer Schlußglühung (0,5 h, 1000°C) wurden die in der Tabelle 2 angegebenen Eigenschaftswerte ermittelt. Die Sollzusammensetzung der Legierung beträgt PtHf/Y 0,38/0,10%.
- 15 2. 1000 g reines Platin/95 g der Vorlegierung PtHf3 (Nr. F) und 90 g der Vorlegierung PtY 2,6 (Nr. G) wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und zu Blech verarbeitet. Die Materialkennwerte sind ebenfalls in der Tabelle 2 angegeben. Die Soll-Zusammensetzung beträgt PtHf/Y 0,25/0,22 %.
- 20 3.bis 5. Mit jeweils varierten Hf- und Y-Gehalten wurden in analoger Weise wie in den Beispielen 1 und 2 drei weitere Legierungen im System Pt-Hf-Y hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle vermerkt. Die Legierung nach Beispiel 5 liegt im Hf-Gehalt außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs und zeigt daher geringere Warmfestigkeit.
- 25 6. 500 g reines Platin, 60 g der Vorlegierung PtHf3 und 6 g der Vorlegierung PtGd 19,2(A) wurden in einem Vakuumbildungsschmelzofen in einem mit einer Gd₂O₃-Pulveraufschämmung beschichteten ZrO₂-Tiegel unter Argon bei 1000 mbar geschrömt und zu einem kleinen Barren in eine Kupferkokille vergossen (ca. 60x40x10mm). Der Gußkörper wurde weiterbehandelt wie in 1 und 2 beschrieben, Materialproben dann den gleichen Festigkeitsuntersuchungen unterworfen, Ergebnisse siehe Tabelle 2. Die Soll-Zusammensetzung beträgt PtHf/Gd 0,32/0,20 %.
- 30 7. 500 g reines Platin, 60 g Vorlegierung PtHf3 und 6 g der Vorlegierung PtLa 19,6 (B) wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 6 hergestellt und gemäß den Angaben in den Beispielen 1 und 2 zu Testmaterial von 0,5 mm Dicke weiterverarbeitet, die Ergebnisse zeigen die Tabelle 2. Die Soll-Zusammensetzung beträgt PtHf/La 0,32/0,17 %.
- 35 Zum Vergleich werden in der Tabelle 2 die Eigenschaftswerte einiger bekannter warmfester Platinwerkstoffe gemäß Stand der Technik angeführt (8 bis 14). Besonders interessant ist ein Vergleich der Beispiele 2 und 13. Diese unterscheiden sich nur dadurch, daß die Legierung nach 2) 0,25 Gew.% Hafnium und die Legierung nach 13) anstatt Hafnium 0,25 Gew.% Zirkonium enthält. Die zirkoniumhaltige Platinlegierung hat eine wesentlich geringere Zeitstandfestigkeit als die hafniumhaltigen.

Tabelle 1

Vorlegierungen			
Leg.-Nr.	Zusammensetzung (Gew.%)		Schmelzverfahren
	nominell	Analyse ¹⁾	
A	PtGd 20	PtGd 19,2	Lichtbogenofen; Atmosphäre Argon 1200 mbar; Knopfkokille, 3 x umgeschmolzen; gekühlte Cu-Kokille
B	PtLa 20	PtLa 19,6	
F	PtHf3	PtHf 3,0	Elektronenstrahlschmelzofen, Atmosphäre 10-3 mbar; 3 x ungeschrömt, gekühlte Cu-Rinne
G	PtY3	PtY2,6	

1) ESA

Tabelle 2

Werkstoffkenndaten				
Beispiele	Zusammensetzung (Gew.%)	Zerreißfestigkeit bei Raumtemperatur Rm (RT) (MPa)	Bruchdehnung A (RT)%	Zeitstandfestigkeit bei 1200° Rm (Rm/100 h) (MPa)
1	PtHf 0,38 Y 0,10	400	21	13,5
2	PtHf 0,25 Y 0,22	405	20	12,0
3	PtHf 0,12 Y 0,50	420	17	10,0
4	PtHf 0,41 Y 0,18	412	17	14,0
5	PtHf 0,53 Y 0,06	400	22	8,0
6	PtHf 0,32 Gd 0,20	440	15	13,0
7	PtHf 0,32 La 0,17	400	21	12,5
8	PtY 0,58	515	17	9,5
9	PtHf 0,50	270	25	5,5
10	PtLa 0,51	405	17	6,0
11	PtGd 0,5	485	15	7,5
12	PtZr 0,23 B 0,009	315	26	6,0
13	PtZr 0,25 Y 0,22	330	26	8,0
14	Pt 99,9	140	40-50	2,0

*)gemessen nach Glühung 0,5 h, 1000°C, an Blechstreifen von 5 x 0,5 mm

Patentansprüche

1. Warmfester Platinwerkstoff in Form einer ternären Legierung aus Platin und Übergangselementen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung aus 0,1 bis 0,4 Gew.% Hafnium, 0,1 bis 0,4 Gew.% eines der Elemente Yttrium, Lanthan oder Gadolinium und im Rest aus mindestens 99,5 Gew.% Platin besteht.
2. Warmfester Platinwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Legierung 0,2 bis 0,4 Gew.% Hafnium und 0,15 bis 0,30 Gew.% der Elemente Yttrium, Lanthan oder Gadolinium enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 6610

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 5 518 691 A (MURAGISHI YUKIHIRO ET AL) 21.Mai 1996 * Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 27; Tabelle 1 * --- A GB 1 238 013 A (JOHNSON, MATTHEY & CO) 7.Juli 1971 * Seite 3, Zeile 86 - Zeile 90 * * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 55 * -----	1	C22C5/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
			C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	13. Februar 1998	Ashley, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			