

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 947 595 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int. Cl.⁶: **C22C 32/00**

(21) Anmeldenummer: **99104851.3**

(22) Anmeldetag: **11.03.1999**

(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: **28.03.1998 DE 19813988**

(71) Anmelder:
**W.C. Heraeus GmbH & Co. KG
63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:
• **Braun, Franz
63571 Gelnhausen (DE)**
• **Kock, Wulf, Dr.
63755 Alzenau (DE)**
• **Lupton, David Francis, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines aus dispersionsverfestigtem Platinwerkstoff bestehenden, geschweissten Formkörpers, insbesondere eines Rohres**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines aus durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigtem Platinwerkstoff bestehenden, geschweißten, insbesondere mindestens eine Innenwand aufweisenden Formkörpers, insbesondere eines Rohres, bereitgestellt, wobei das Unedelmetalloxid ein oder mehrere Oxide der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer ist, mit folgenden Verfahrensschritten:

- Formen und Verschweißen mindestens eines Teils, insbesondere eines Blechs, einer Platin-Unedelmetall-Legierung zu einem gewünschten Vorformkörper, insbesondere zu einem Rohr,
- Wärmebehandlung des Vorformkörpers in einem oxidierenden Medium bis zu einem Mindestoxidationsgrad des Unedelmetalls von 75 Gewichts-%,
- Umformen des Vorformkörpers.

EP 0 947 595 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aus durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigtem Platinwerkstoff bestehenden, geschweißten, insbesondere mindestens eine Innenwand aufweisenden Formkörpers, insbesondere eines Rohres, einen Formkörper, insbesondere ein Rohr, und die Verwendung eines solchen Rohres.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist es bekannt (siehe DE-OS 15 33 273), daß Platin, Palladium und Rhodium bzw. Legierungen davon, die eine kleine Menge eines oder mehrerer gelöster unedler Metalle enthalten, unter Erzeugung eines dispersionsgehärteten Materials der inneren Oxidation unterworfen werden können.

[0003] Hierbei wird in Platin, Palladium oder Rhodium bzw. Legierungen dieser Metalle mit einem oder mehreren anderen Metallen der Platingruppe eine kleine Menge wenigstens eines unedlen Metalls einlegiert, das zur Ausbildung einer stabilen hochtemperaturbeständigen Verbindung befähigt ist, und der Legierungszusatz in diese, über die Legierung dispergierte Verbindung überführt. Geeignete Unedelmetalle sind beispielsweise Chrom, Beryllium, Magnesium, Aluminium, Silicium, die seltenen Erden, Thorium, Uran und Metalle der ersten, zweiten und dritten Nebengruppenperiode, Kalzium bis Nickel, Strontium bis Molybdän und Barium bis Tantal. Die hochtemperaturbeständige Verbindung kann ein Oxid, ein Carbid, ein Nitrid, ein Silicid, ein Borid, ein Sulfid oder irgendeine andere Verbindung sein, die durch Wechselwirkung zwischen einer gasförmigen Phase und dem unedlen Metall gebildet werden kann.

[0004] Weiterhin ist es aus dem Stand der Technik bekannt (siehe DE-OS 15 33 273), daß Bleche aus einem Metall der Platingruppe oder deren Legierungen mit einem Zusatz obiger nicht metallischer Substanzen dispersionsgehärtet vorliegen können.

[0005] Darüber hinaus ist es bekannt (Mechanical properties of metallic composites, edited by Shojiro Ochiai, 1993, Seiten 352 - 353), daß beim Schweißen von oxiddispersionsgehärteten Platinwerkstoffen die Oxiddispersionshärtung zum größten Teil verloren geht, da der Schmelzprozeß beim Schweißen zum Agglomerieren und Ausschwemmen der Oxiddispersoide und damit zu einem Verlust der günstigen Eigenschaften führt.

[0006] Üblicherweise werden Platinwerkstoffe mit einem feinkörnigen Äquiachsgefüge bei der Herstellung von Bauteilen eingesetzt. Dieses Gefüge wird erzeugt, indem ein geschmolzener und gegossener Barren umgeformt (z. B. durch Schmieden, Walzen) und anschließend einer Rekristallisationsglühung unterzogen wird. Bei anschließendem Schweißen des Materials entsteht nach Erstarrung des Metalls in der Schweißnaht ein Gefüge, das eher mit dem unerwünschten Gefüge in gegossenen Barren vergleichbar

ist, als mit dem feinen rekristallisierten Gefüge des übrigen Materials. Durch Umformen der Schweißnaht zusammen mit dem restlichen Material kann eine Homogenisierung des Gefüges erzielt werden, die nach einer Rekristallisationsglühbehandlung sichtbar wird, d. h., daß das umgeformte und rekristallisierte Material der Schweißnaht im wesentlichen dem übrigen Material entspricht.

[0007] Bislang war es jedoch nicht möglich, das Schweißverfahren bei oxiddispersionsgehärteten Werkstoffen anzuwenden, ohne daß die spezifischen Eigenschaften der Dispersionshärtung verloren gehen.

[0008] Da der Schweißvorgang, wie schon oben ausgeführt, zum Ausschwemmen der Dispersoide führt, unterscheidet sich die Schweißnaht grundlegend vom restlichen Material.

[0009] Zum einen wird die verfestigende Wirkung der Dispersoide nicht mehr vorhanden sein. Zum anderen wird bei einer Glühbehandlung oder beim Einsatz bei hoher Temperatur das Gefüge (Korngröße) in der weitgehend oxidfreien Schweißnaht wesentlich gröber als im restlichen Material sein. (Die Anwesenheit der Dispersoide führt zu einer erheblichen Stabilisierung der Kornstruktur). Das vergrößerte Korn in der Schweißnaht, auch nach Umformung und Glühbehandlung, führt u. a. zu einer verstärkten Korrosionsanfälligkeit, da der Korrosionsangriff hauptsächlich entlang der Korngrenze erfolgt.

[0010] Darüber hinaus war es bislang nicht möglich, relativ dicke, insbesondere mehrere Millimeter starke, Halbzeuge aus Platinwerkstoffen bis zu einem hohen Anteil innerlich zu oxidieren. Aus diesem Grund mußten diese Halbzeuge aus einem Material hergestellt werden, das die Oxiddispersoide bereits enthält und somit zu den oben geschilderten Problemen beim Schweißen führt.

[0011] Aus dem Vorgenannten ergibt sich das Problem, mit Hilfe eines neuartigen Verfahrens, eines neuartigen Formkörpers und einer Verwendung die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu beseitigen.

[0012] Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1, einen Formkörper nach Anspruch 11 und eine Verwendung nach Anspruch 12 gelöst.

[0013] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Rohling beliebiger Gestalt, der aus mit Yttrium und Zirkonium und/oder Cer dotierter Platin-Unedelmetall-Legierung besteht, zunächst in eine Vorform gebracht, wobei insbesondere ein Blech zu einem Rohr gerundet und die jeweiligen Enden miteinander verschweißt werden. Das Schweißen kann entweder ohne Zusatzmetall oder mit einem artgleichen Zusatzmetall durchgeführt werden. "Artgleiches Zusatzmetall" bedeutet, daß, wenn beim Schweißen die Zugabe von Schweißmetall erforderlich ist, dieses Metall ähnlich dem Grundwerkstoff sein sollte, d. h., mit den angegebenen Unedelmetall-dotierungselementen, hier: Zirkonium und Yttrium, Cer, legiert sein sollte. Prinzipiell wäre es denkbar,

einen Platin (Zirkonium, Yttrium)-Grundwerkstoff mit einem Platin(Cer)-Zusatzmetall zu schweißen. Normalerweise ist es besser, ein Zusatzmetall mit denselben Haupt- und Dotierungsbestandteilen wie im Grundwerkstoff zu verwenden. Auf diese Art und Weise ist sicher-

gestellt, daß die Oxidationskinetik in der Schweißnaht und im Grundwerkstoff sowie das entstehende Gefüge weitestgehend gleich sind.

[0014] Anschließend wird der sich noch in der Vorform befindende Formkörper in einem oxidierenden Medium bis zu einem Mindestoxidationsgrad des Unedelmetalls von 75 Gewichts-% wärmebehandelt, wobei bevorzugt eine Atmosphäre aus Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff, Edelgas, besonders Helium oder Argon, oder Stickstoff zur Anwendung kommt.

[0015] In der Regel wird als oxidierendes Medium Luft verwendet. Da die oxidbildenden Unedelmetallbestandteile sehr reaktionsfreudig sind, können sie den zur Bildung der Oxide erforderlichen Sauerstoff auch anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen entnehmen, wie z. B. Wasserdampf. Das den Sauerstoff enthaltende Medium muß diesen an die Unedelmetallbestandteile abgeben können, d. h. thermodynamisch gesehen, daß die Zirkonium-Yttrium- und Cer-Oxide stabiler sein müssen als die sauerstoffhaltigen Spezies im Medium. Um sicherzustellen, daß nicht das Sauerstoffangebot aus dem Medium, sondern die Diffusion im Platinmaterial geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte eine ausreichende Konzentration der sauerstoffhaltigen Spezies gegeben sein.

[0016] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird somit zunächst der dotierte nicht oxidierte Werkstoff geschweißt und anschließend werden die Oxiddispersoide durch die Wärmebehandlung in einem oxidierenden Medium erzeugt.

[0017] Durch die Verwendung der Unedelmetalle Yttrium, Zirkonium und Cer wird die innere Oxidation soweit beschleunigt, daß die Oxidationsbehandlung am geformten und geschweißten Vorformkörper durchgeführt werden kann.

[0018] Die Bildung der Oxidteilchen wird nur geringfügig von der Kornstruktur des Platinwerkstoffes beeinflusst, d. h., daß der einzige wesentliche Unterschied zwischen der Schweißnaht und dem Grundwerkstoff in der Kornstruktur und nicht in der Verteilung der Oxidteilchen liegt.

[0019] Danach wird der sich in der Vorform befindende Formkörper entsprechend der gewünschten Endform beispielsweise durch Walzen, Schmieden oder Abstrecken entsprechend umgeformt, wobei sich besonders das Walzdruckverfahren beim Abstrecken bewährt hat.

[0020] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aus dispersionsverfestigtem Platinwerkstoff bestehende Rohre beinahe beliebiger Größe hergestellt werden.

[0021] Vorteilhafterweise wird der umgeformte Vor-

formkörper einer Rekristallisationsglühbehandlung unterworfen, um dimensionale Änderungen im Einsatz zu minimieren. Darüber hinaus wird die Gleichmäßigkeit des Gefüges zwischen Schweißnaht und Grundwerkstoff durch diese Behandlung offensichtlicher. Das auf diese Art und Weise behandelte Schweißgefüge und der dispersionsverfestigte Platinwerkstoff unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur noch unwesentlich voneinander.

[0022] Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Glühbehandlung bei einer Mindesttemperatur von 600 °C und einer Maximaltemperatur von 1400 °C durchgeführt wird. Die Glühbehandlung kann bei oxiddispersionsverfestigtem, ansonsten unlegierten Platin bei jeder beliebigen Temperatur ≥ 600 °C erfolgen. Bei PtRh-, Pt-Au- und PtIr-Legierungen - bei diesen handelt es sich um Platin-Edelmetall-Legierungen - sind Temperaturen ≥ 900 °C, häufig ≥ 1000 °C, erforderlich. Um eine gleichmäßige, relativ feine rekristallisierte Kornstruktur zu erhalten, geht man normalerweise nicht über 1200 °C. Allerdings kann die Glühbehandlung prinzipiell auch bei noch höheren Temperaturen durchgeführt werden, weil die Oxiddispersoide eine zu starke Kornvergrößerung verhindern. Als praktikable Obergrenze hat sich eine Temperatur von 1400 °C erwiesen. Wird das Material einer zu hohen Temperatur ausgesetzt, bevor sich die Oxiddispersoide durch innere Oxidation gebildet haben, kann es zu unerwünschter Grobkornbildung kommen.

[0023] Weiterhin ist es vorteilhaft, daß beim Umformen des Vorformkörpers, insbesondere beim Abstrecken, eine Reduzierung der Wandstärke von mindestens 50 % erreicht wird, da die Eigenschaften des Schweißgefüges und des dispersionsgehärteten Platinwerkstoffs sich quasi nicht mehr voneinander unterscheiden.

[0024] Bei konventionell hergestellten Vorformkörpern würde man normalerweise erwarten, daß nach dem Schweißen eines dispersionsgehärteten Werkstoffs eine Wandstärkenreduzierung von mindestens 50 % zu Bereichen führen würde, die sehr unterschiedlich auf eine Hochtemperaturlagerung (Glühbehandlung oder Einsatzbedingungen) reagieren. Man würde weiterhin erwarten, daß die kornstabilisierende Wirkung der Dispersoide in der Schweißnaht quasi nicht mehr vorhanden wäre und es zur Grobkornbildung käme.

[0025] Da die Dispersoide jedoch erst nach dem Schweißen erzeugt werden, weist der umgeformte Vorformkörper ein gleichmäßiges Gefüge auf.

[0026] Weiterhin hat es sich bewährt, daß der Unedelmetallgehalt der Platin-Unedelmetall-Legierung 0,005 bis 1 Gewichts-% beträgt und daß der dispersionsverfestigte Platinwerkstoff aus dispersionsverfestigter Platin-Rhodium-Legierung, dispersionsverfestigter Platin-Iridium-Legierung oder dispersionsverfestigter Platin-Gold-Legierung besteht.

[0027] Schließlich hat es sich in vorteilhafterweise bewährt, daß die Platin-Unedelmetall-Legierung mit 0,1 bis 0,2 Gewichts-% Zirkonium und 0,01 bis 0,05

Gewichts-% Yttrium und/oder mit 0,05 - 0,2 Gewichts-% Cer dotiert ist und daß die Platin-Rhodium-Legierung eine PtRh10-Legierung, die Platin-Gold-Legierung eine PtAu5-Legierung ist und die Platin-Iridium-Legierung eine Ptlr(1-10)-, insbesondere eine Ptlr(3-10)-Legierung, ist (PtXn bedeutet: (100-n)Gewichts-% Pt und n Gewichts-% Element X).

[0028] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper, insbesondere Rohre, weisen die oben angegebenen überraschenden und vorteilhaften Eigenschaften auf.

[0029] Entsprechendes gilt auch für die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Rohres zum Lättern von Glas.

[0030] Das nachfolgende Beispiel dient zur Erläuterung der Erfindung.

[0031] Ein Blech (Maße: 400 mm lang, 350 mm breit, 3 mm dick) aus einem mit 0,18 Gewichts-% Zirkonium und 0,017 Gewichts-% Yttrium dotierten, unoxidierten Platinmaterial wird gerundet und ohne Zusatzmetall über die Länge geschweißt, um auf diese Art und Weise ein Vorrohr mit einer Länge von 400 mm und einem Innendurchmesser von ca. 111 mm herzustellen. Dieses Vorrohr wird einer Wärmebehandlung in einem oxidierenden Medium, das sich zusammensetzt aus trockener Luft, bei einer Temperatur von 1000° C für eine Zeitdauer von 300 Stunden unterzogen, bis der Sauerstoffgehalt des Materials 0,073 Gewichts-% beträgt, auf einen zylindrischen Dorn mit einem Durchmesser von 110 mm aus gehärtetem Werkzeugstahl gezogen und schließlich auf die gewünschte Länge und Wanddicke abgestreckt. Das Abstrecken erfolgt dabei durch einen Ziehstempel. Das Vorrohr wird auf eine Wanddicke von 0,7 mm und eine Länge von 1500 mm umgeformt.

[0032] Um Rohre noch größeren Umfangs herzustellen, kann das Rohr mehrere Längs- oder auch Rundschweißnähte beinhalten. Mit handelsüblichen Walzdruckmaschinen können auf diese Weise Rohre bis zu einem Durchmesser von ca. 650 mm und einer Länge von ca. 8000 mm hergestellt werden, wobei diese Angaben nicht als limitierend anzusehen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aus durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigtem Platinwerkstoff bestehenden, geschweißten, insbesondere mindestens eine Innenwand aufweisenden Formkörpers, insbesondere eines Rohres, wobei das Unedelmetalloxid ein oder mehrere Oxide der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer ist, mit folgenden Verfahrensschritten:

- Formen und Verschweißen mindestens eines Teils, insbesondere eines Blechs, einer Platin-Unedelmetall-Legierung zu einem Vorformkörper,

per, insbesondere zu einem Rohr,

- Wärmebehandlung des Vorformkörpers in einem oxidierenden Medium bis zu einem Mindestoxidationsgrad des Unedelmetalls von 75 Gewichts-%,
- Umformen des Vorformkörpers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der umgeformte Vorformkörper rekristallisationsglühbehandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühbehandlung bei einer Mindesttemperatur von 600 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühbehandlung bei einer Maximaltemperatur von 1.400 °C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß beim Umformen des Vorformkörpers, insbesondere beim Abstrecken, eine Reduzierung der Wandstärke von mindestens 50 % erreicht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Unedelmetallgehalt der Platin-Unedelmetall-Legierung 0,005 - 1 Gewichts-% beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der disperionsverfestigte Platinwerkstoff aus disperionsverfestigter Platin-Rhodium-Legierung, disperionsverfestigter Platin-Iridium-Legierung oder disperionsverfestigter Platin-Gold-Legierung besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Platin-Unedelmetall-Legierung mit 0,1 - 0,2 Gewichts-% Zirkonium und 0,01 - 0,05 Gewichts-% Yttrium und/oder mit 0,05 - 0,2 Gewichts-% Cer dotiert ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Platin-Rhodium-Legierung eine PtRh10-Legierung ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Platin-Gold-Legierung eine PtAu5-Legierung ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Platin-Iridium-Legierung eine Ptlr(1-10)-Legierung ist.

12. Formkörper, insbesondere Rohr, hergestellt nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung eines Rohres nach Anspruch 12 zum
Läutern von Glas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5