

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 362 351 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.12.94** 51 Int. Cl.⁵: **C22C 1/10**

21 Anmeldenummer: **89904067.9**

22 Anmeldetag: **13.04.89**

86 Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP89/00396

87 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 89/09840 (19.10.89 89/25)

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

54 **Verfahren zur Herstellung einer ODS-Sinterlegierung sowie Legierung herstellbar nach diesem Verfahren.**

30 Priorität: **14.04.88 AT 963/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.90 Patentblatt 90/15

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.12.94 Patentblatt 94/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen:
DE-B- 1 232 353
DE-B- 1 290 727
US-A- 3 434 811
US-A- 3 821 036

73 Patentinhaber: **METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT M.B.H.**

A-6600 Reutte (AT)

72 Erfinder: **GLÄTZLE, Wolfgang**
Breitenwangerstra e 7
A-6600 Reutte (AT)

Erfinder: **GENNARI, Udo**
Alte Stra e 10
A-6600 Pflach (AT)

74 Vertreter: **Lohnert, Wolfgang, Dr.**
Metallwerk Plansee GmbH
A-6600 Reutte, Tirol (AT)

EP 0 362 351 B1

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 zur Herstellung einer duktilen, hochfesten oxiddispersionsgehärteten Sinterlegierung aus einem Grundmetall hohen Schmelzpunktes (T_M), ohne Anteile, oder gegebenenfalls mit
 5 die Legierungseigenschaften nicht nachhaltig beeinflussenden Anteilen an Substitutions-Mischkristallphase, bei dem zum Pulver des Grundmetalles ein Metalloxidpulver als Dispersoid zugemischt wird, wobei Oxide solcher Metalle verwendet werden, welche bei Temperaturen $< 0,5 T_M$ größere Bildungsenergien als die Oxide des Grundmetalles besitzen.

Klassische Verfahren zur Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften von Metallen sind das Legieren
 10 über Mischkristallphasen und das mechanische Umformen. Daneben ist es bekannt, die Festigkeit von schmelzmetallurgisch oder sintermetallurgisch hergestellten Werkstoffen durch Einbau bzw. Ausscheidung von Dispersoiden zu erhöhen. Unter Dispersoiden versteht man definitionsgemäß solche in der Regel kontinuierlich in der metallischen Grundmatrix eingebaute Teilchen, welche auch bei höheren Temperaturen nicht mit dem Grundmetall reagieren bzw. in Lösung gehen und nicht als Substitutionsmetall in das
 15 Grundgitter eingebaut werden. Als Dispersoide werden insbesondere Oxide, Carbide und Nitride verwendet.

Entsprechend gefestigter Lehrmeinung besteht der Nachteil der Dispersionshärtung gegenüber der Legierungshärtung durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Ausscheiden einer zweiten Phase in der Grundphase aus einer gemeinsamen Lösung (Ausscheidungshärten) darin, "daß es kaum möglich ist, einen
 20 solchen Dispersitätsgrad und die Steigerung der Festigkeit zu erzielen, wie man sie in vielen Fällen bei Ausscheidungsvorgängen erreicht" (H.Böhm, Einführung in die Metallkunde, Hochschultaschenbücher Verlag, Mannheim, Zürich).

Zur Herstellung dispersionsgehärteter Legierungen nach pulvermetallurgischen Verfahren werden die Dispersoide üblicherweise durch Tränken des Pulvers mit einer Dispersoid-Suspension oder auch durch
 Einmischen von pulverförmigen Dispersoiden in das Pulver des Grundmetalles eingebracht.

Die DE-AS 12 32 353 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von vorzugsweise metalloxidhaltigen
 25 hochschmelzenden Metallen nach sintermetallurgischen Verfahren. Die dortige Erfindung setzt bei der Erkenntnis an, daß als kolloidale Lösungen ins Pulver eingebrachte Oxide während der Sinterung koagulieren, d.h. sich aus ursprünglich feiner Verteilung zu größeren Oxidpartikeln umbilden und damit die Ursache für hohe Bruchempfindlichkeit des gesinterten Materials, insbesondere bei der weiteren Verarbeitung,
 30 darstellen. Das gemäß DE-AS 12 32 353 erfindungswesentliche Verfahrensmerkmal baut nun darauf auf, die Sintertemperatur gegenüber dem üblichen Standard herabzusetzen, um damit die Beweglichkeit der eingebrachten Oxidteilchen durch Diffusion zu reduzieren, indem Sinterhilfen in Form "anderer nicht
 35 schädlicher Metallzusätze" zum Sintergut eingebracht werden, die bei niedrigeren Temperaturen als das Oxid schmelzen und damit eine Art Flüssigphasensinterung ermöglichen ("flüssige oder teigige Phase schon bei Temperaturen, bei denen sonst noch keine Sinterung eintritt. Dadurch ist die Sinterung schon
 beendet, ehe sich die Oxidteilchen - mangels Bewegung im Sinterkörper - zu schädlichen Partikelchen zusammengeballt haben", Spalte 1, Zeilen 51-52, Spalte 2, Zeilen 16-20).

Die Oxidteilchen werden weitgehend an der Stelle gehalten, an der sie in Form der kolloidalen Lösung eingebracht wurden.

Durch "mechanisches Legieren" lassen sich derart eingebrachte Dispersoide weiter homogenisieren.
 40 Das Ziel beim mechanischen Legieren ist es, die Dispersoide selbst noch innerhalb der einzelnen Metall-Pulverkörner möglichst homogen zu verteilen. Diese Verfahren sind sehr zeitaufwendig und erfordern hochwertige Mahlaggregate. Sie sind daher sehr teuer und in ihrer Anwendbarkeit von der Beschaffenheit der Komponenten abhängig. Weiters ist in der Praxis ein Kompromiß hinsichtlich Homogenisierungsgrad
 45 und Mahlkosten erforderlich; d. h. die Mahlung wird zeitlich beschränkt.

Nach der DE-A1 35 40 255 wird zur Herstellung einer ODS-Legierung vorgeschlagen, das Grundmetall in Form einer Salzlösung mit den Dispersionspartikeln in kolloidaler Suspension zu vermischen und
 letztendlich zu Metall zu reduzieren.

Als besonderer Vorteil wird die feinverteilte, homogene Einbringung des Dispersoides in die Metallmatrix
 50 genannt. Doch auch bei diesem Verfahren ist die Verteilung durch die Partikelgröße der Komponenten begrenzt.

Die Herstellung von dispersionsgehärteten Legierungen besteht darin, definitionsgemäß nicht mit der Grundmatrix reagierende bzw. legierende Teilchen als Dispersoide einzubauen. Damit zusammenhängend
 werden bis heute bei den sintermetallurgischen Verfahren zur Herstellung von Dispersions-Legierungen
 55 Dispersoide mit in der Regel wesentlich über der Legierungs-Sintertemperatur liegendem Schmelzpunkt verwendet. Die Dispersoide liegen während des gesamten Herstellungsprozesses in fester Phase vor.

Aufgrund der vorerwähnten Lehrmeinung, über die Dispersionshärtung allein nur vergleichsweise geringe Festigkeitssteigerung zu erreichen, wurde in der Vergangenheit in denjenigen Fällen zusätzlich das Mittel

des Mischkristall-Legierungshärtens bzw. des Ausscheidungshärtens angewendet, in denen höhere Festigkeiten gefordert waren. Dazu wurden den Grundmetallen neben den Dispersoiden größere Anteile an Zusatzmetallen beigegeben.

5 Neben der sintermetallurgischen Herstellung ist es bekannt, Oxid-Dispersions-Legierungen von Metallen hoher Schmelzpunkte schmelzmetallurgisch, insbesondere durch Erschmelzen im Lichtbogen herzustellen.

10 Aus der DE-C1 12 90 727 ist es beispielsweise bekannt, schmelzmetallurgisch eine Niob-Legierung hoher Festigkeit herzustellen, indem dem Niob neben 0,5 - 12 % Zirkonium kleine Mengen an Sauerstoff, Kohlenstoff und/oder Stickstoff sowie ggf. größere Mengen an weiteren Metallen hohen Schmelzpunktes zugegeben werden und die so (im Lichtbogen) erschmolzene Legierung zwischen 5 Minuten und 9 Stunden bei 1600 - 2100°C lösungsgeglüht, abgekühlt, verformt und schließlich einen Prozeß der Ausscheidungsglü-
15 hnung oder Auslagerung unterzogen wird. In der Patentbeschreibung ist ausgeführt, daß während der Lösungsglühung die zweite Phase, gemeint sind die nach dem Erschmelzen in der Grundmatrix (Grundmetall) enthaltenden Karbide, Nitride und/oder Oxide, mit der Grundmatrix eine Lösung bildet. Gemäß jener Erfindung sollen durch das Lösungsglühen und anschließende Abschrecken die zweite Phase während der Kaltverformung in Lösung bleiben und erst durch die Auslagerungsglühung homogen und fein ausgeschieden werden. Die erreichbare Qualität ist durch Beispiele sowie in Form von in Tabellen zusammengestellten Festigkeitseigenschaften dokumentiert.

20 Nach diesem Patent wird das Mittel des Substitutionsmischkristall-Legierens sowie die Ausscheidungshärtung, entsprechend Spalte 1, Zeile 65 der Beschreibung gemeinsam mit dem Mittel des Dispersionsverfestigung zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften derartiger Legierungen angewendet. Die erzielten Festigkeiten resultieren somit aus zwei oder drei nebeneinander ablaufenden, festigkeits- und härtesteigernden Prozessen.

25 Die vergleichsweise kleinen Mengen O, aber auch N und/oder C in der Legierung belegen, daß dort die Oxidausscheidung als Mittel zur Festigkeitssteigerung eine nur vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt. In Beispiel 1 ist von sechsmaligem Umschmelzen des Gußblockes die Rede, um eine brauchbare, aber prozessbedingt keinesfalls gute Homogenisierung der Metalle und Dispersoide zu gewährleisten. Der Prozeß ist gleichwohl vergleichsweise teuer. Derartige Legierungen haben nach dem Erschmelzen und auch noch nach dem Warmumformen vergleichsweise grobes, die Materialfestigkeit beeinträchtigendes Korn. Aus diesem Grund wird in der Beschreibung, Spalte 1, Zeile 55 ff, auch ausdrücklich daraufhingewiesen,
30 "das Lösungsglühen der Bleche nicht unnötig zu verlängern, um ein Kornwachstum zu verhindern".

Die Raumtemperatur-Daten sind in der Beschreibung nicht angeführt. Erfahrungsgemäß kann man bei nach diesem Verfahren hergestellten Legierungen zwar mit relativ hohen Festigkeiten, zugleich aber nur mit geringer Duktilität bei Raumtemperatur rechnen (siehe z. B. V.G. Grigorovich und E.N. Sheffel' Met. Sci. And Heat Treatment 24 (7-8), S. 472, (1983)

35 In der US Patentschrift 3 181 946 ist eine Niob-Basislegierung vorbeschrieben, welche 0,25 - 0,5 % Sauerstoff und/oder 1 - 3 % Zirkonium und/oder Titan enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Sauerstoff zu Titan oder Zirkonium von 3 : 1 bis 12 : 1 reicht. Eine Materialverfestigung wird dort durch Oxid-Dispersionsverfestigung und entsprechend der ausgeführten Beispiele zu einem gewissen Anteil auch durch interstitiell gelösten Sauerstoff und durch Legieren von Niob mit Titan und/oder Zirkonium erreicht. Es ist
40 dort darauf hingewiesen, daß höhere Anteile an interstitiell gelöstem Sauerstoff im Niob große Sprödigkeit verursachen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, werden dort Metalloxide von Metallen mit größerer Bindungsenergie (negative Bildungsenthalpie) als der des Grundmetalles nur zusammen mit einem Überschuß an Oxidmetall eingesetzt. Die Patentbeschreibung ist ausschließlich auf eine schmelzmetallurgische Herstellung dieser Legierung ausgerichtet. Die Zusätze werden während eines Umschmelzprozesses des hochreinen Niobs im Lichtbogen z.B. als Titanoxid-Pulver und schwammartiges Titan-Metall zugesetzt. Dem
45 für die Form der Dispersionsausscheidung wichtigen Abkühlprozeß wird in der Patentbeschreibung keine Aufmerksamkeit geschenkt. Dieses Verfahren erlaubt keine hochfeine Verteilung der Dispersoide im Grundmetall.

Die erreichbaren Festigkeitseigenschaften von zusätzlich warm umgeformten, aber nicht rekristallisierten
50 Niob-Legierungen werden in einer Tabelle zusammengestellt und mit den Eigenschaften reiner kommerziell gehandelter Niob-Qualitäten verglichen. Sie dienen später als Vergleich für die nach vorliegender Erfindung erreichbaren Festigkeitssteigerungen.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht darin, ein gegenüber bekannten Verfahren wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von ODS-Sinterlegierungen mit hohen Duktilitäts- und Festigkeitseigenschaften unter Verwendung eines Grundmetalles hohen Schmelzpunktes zu entwickeln. Dabei sollten die
55 Festigkeitswerte von nach bekannten metallurgischen Verfahren hergestellten Legierungen sowohl im verformten als auch im rekristallisierten Zustand zumindest erreicht werden, ohne daß Substitutionsmischkristall-Bildung und klassische Ausscheidung einer zweiten Metall- oder Verbindungsphase als Mittel zur

Erhöhung der Festigkeit eingesetzt werden.

Durch das Verfahren soll sich der Grad der Dispersionsverfestigung sehr exakt steuern lassen. Die Duktilität der Legierung soll auch für ein anschließendes Kaltverformen des Materials noch ausreichend groß sein.

Die Eigenschaften eines einzelnen metallischen Elementes, wie dessen Korrosionsverhalten und die strahlenphysikalischen Eigenschaften, sollen möglichst von Fremdelementen unbeeinflusst erhalten bleiben und gleichzeitig soll die mechanische Festigkeit der Metalle gegenüber der hochreinen Phase, mit oder ohne Verformungshärtung, wesentlich gesteigert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein aus der Pulvermischung geformter Pulverpreßling während des Sintervorganges bei Temperaturen im Bereich $0,7 - 0,9 T_M$ unter Ablauf der folgenden Vorgänge gesintert wird

- das eingebrachte Oxid zersetzt sich und/oder wird vom Grundmetall reduziert, die entstehenden Komponenten gehen im Grundmetall in Lösung
- die gelösten Komponenten werden infolge Diffusion im Grundmetall fein verteilt
- ein Teil des insgesamt in der Legierung befindlichen Sauerstoffes dampft von der Oberfläche des Sinterkörpers ab,

und daß die Oxid-Dispersoide während des Abkühlens der Sinterlegierung am Ende des Sintervorganges, oder bei einer anschließenden Auslagerungsglühung, kontrolliert aus der Lösung ausgeschieden werden.

Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2-3 offenbart. Oxiddispersionsgehärtete Sinterlegierungen, herstellbar nach einem der genannten Verfahren, sind in den Ansprüchen 4-6 offenbart.

Aufgrund der aufgeführten Erfindungsmerkmale wird sich das Verfahren nur auf eine beschränkte Anzahl von Legierungen anwenden lassen. Unter den Metallen mit hohen Schmelzpunkten sind in erster Linie diejenigen der V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems geeignet. Aufgrund der freien negativen Bildungsenergie sind jeweils nur eine beschränkte Anzahl von Oxiden für die angestrebte Dispersionshärtung anwendbar. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über zumindest in Einzelfällen verwendbare Oxide und deren freie Bildungsenergie und im Vergleich dazu die Oxide einiger hochschmelzender Metalle mit vergleichsweise niedrigen Bildungsenergien:

30

35

40

45

50

55

Tabelle

	Lösungsmetall	Lösungsmetalloxid und hartes temperaturfestes Metalloxid	Näherungswerte der negativen freien Oxidbildungsenergie bei 25°C in Kilojoule pro Grammatom Sauerstoff
5	Silizium	SiO ₂	403 kJ
	Titan	TiO ₂	424 kJ
	Zirkon	ZrO ₂	512 kJ
	Aluminium	Al ₂ O ₃	529 kJ
10	Beryllium	BeO	584 kJ
	Thorium	ThO ₂	613 kJ
	Chrom	Cr ₂ O ₃	348 kJ
	Magnesium	MgO	572 kJ
15	Mangan	MnO	365 kJ
		MnO ₂	233 kJ
20	Lanthan	La ₂ O ₃	580 kJ
	Hafnium	HfO ₂	566 kJ
	Barium	BaO	529 kJ
	Strontium	SrO	560 kJ
	Kalzium	CaO	605 kJ
	Yttrium	Y ₂ O ₃	604 kJ
	Niob	Nb ₂ O ₅	357 kJ
25	Tantal	Ta ₂ O ₅	388 kJ
	Vanadium	VO	416 kJ
	Molybdän	MoO ₂	251 kJ
		MoO ₃	227 kJ
30	Wolfram	WO ₂	251 kJ
		WO ₃	247 kJ
	Rhenium	ReO ₃	189 kJ

Ein wesentlicher, die jeweilige Wahl geeigneter Kombinationen Grundmetall und Dispersoid bestimmender Faktor ist die Löslichkeit des Sauerstoffes und des Oxidmetalls im Grundmetall bei der jeweiligen Sinter-temperatur sowie die Schmelztemperatur des Oxidmetalles selbst. Eine zu geringe Löslichkeit oder die Bildung intermetallischer Verbindungen zwischen Oxidmetall und Grundmetall schließen einige Kombinationen von Metall und Oxid aus oder beschränken zumindest den erreichbaren Dispersoid-Anteil in der Legierung.

Jeder der drei gemäß Erfindung beim Lösungsglühen nebeneinander ablaufenden Vorgänge ist an sich bekannt, ebenso die Mittel und Maßnahmen, um einen kontrollierten Ablauf dieser Vorgänge sicherzustellen. Es liegt daher im Rahmen des Durchschnittsfachmannes, geeignete Maßnahmen zur gewünschten Abstimmung der drei Vorgänge zueinander im Einzelfall vorzunehmen.

Die Konzentration des Oxides im Grundmetall bestimmt im wesentlichen die jeweilige Temperatur, bei der sich die einzelnen erfindungsgemäßen Vorgänge abspielen bzw. gegenüber den anderen dominant werden. Durch Abstimmung von Sinterzeit und Sinter-temperatur auf die in der jeweiligen Legierung vorhandenen Komponenten und deren Konzentration, lassen sich die drei Vorgänge zur Oxid-Homogenisierung im Zuge der Sinterung erreichen.

Der Gesamt-Sauerstoffgehalt im gesinterten Werkstoff sollte vorzugsweise so eingestellt werden, daß gerade die stöchiometrisch notwendige Menge für die Bildung des Oxides verbleibt, wobei das wegen eines diffusionskontrollierten Konzentrationsprofils streng nur für die Sinterling-Mitte gültig ist. Fallweise wird man den Sauerstoffgehalt niedriger, d. h. unterstöchiometrisch einstellen, um eine zu rasche und damit in der Regel grobkörnige Ausscheidung des Oxides beim Abkühlen nach der Glühbehandlung zu vermeiden - dies auf Kosten einer leichten Verringerung der Festigkeit.

Sauerstoffüberschuß im Sintergut führt zu interstitiell gelöstem Sauerstoff neben vollständig ausgeschiedenem Oxid. Ein Sauerstoff-Defizit hat eine unvollständige Oxidausscheidung zur Folge. Im letzteren Fall bleibt das Oxidmetall zum Teil in der Grundmatrix gelöst und wirkt dadurch bei späteren Verarbeitungsschritten als Getter für Verunreinigungen - aber auch als Mischkristallkomponente.

Da interstitiell gelöster, nicht als Oxid ausgeschiedener Überschuß-Sauerstoff zwar eine zusätzliche Festigkeitssteigerung bewirkt, gleichzeitig aber zu einer sinkenden Duktilität führt, muß in der Praxis ein auf sämtliche Anforderungen angepaßtes Optimum der Einflußgrößen festgelegt werden.

Der Sinter- und Glühprozeß kann sowohl mittels Direktsintern als auch mittels Indirektsintern erfolgen.

5 Beim Direktsinterprozeß erfolgt die Aufheizung des Sinterguts mittels direkten Stromdurchgang. Die dafür nötige Wasserkühlung der Anschlüsse ermöglicht ein besonders rasches Abkühlen des Sintergutes bei Beendigung des Sinterprozesses.

10 Anschließend an den Sintervorgang mit Lösungsglühung wird je nach Dispersoid und Konzentration die Wiederausscheidung in Form feinsten, homogen verteilter Oxidteilchen bereits während des Abkühlens oder aber bei einer anschließenden Auslagerungsglühung erfolgen. Dabei spielt die Abkühlungsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle, und zwar um so mehr, je höher die Oxidkonzentration in der Legierung ist. Direktgesintertes Gut läßt sich besonders schnell auf tiefe Temperaturen abschrecken. Durch Erwärmung der Legierung, z. B. vor dem Strangpressen als erster Umformprozeß, wird die Präzipitation der Oxidteilchen fallweise überhaupt erst ermöglicht oder aber vervollständigt.

15 Zur Durchführung mechanischer Umformprozesse, insbesondere der Kaltverformung durch Schmieden, Walzen oder Hämmern, muß die erfindungsgemäße Oxiddispersions-Legierung neben hoher Festigkeit noch ausreichende Duktilität besitzen. Daher ist es wichtig, die Festigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung durch Wahl der Dispersoid-Konzentration, vor allem aber durch die kontrollierte Steuerung der erfindungsgemäßen Lösungsglühung, möglichst nahe an einen gerade noch tolerierbaren Grenzwert heranführen zu können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Legierung aus Niob oder Tantal als Grundmetall und enthält neben kleinen Mengen an gelöstem Sauerstoff, 0,2 - 1,5 Gew.% Oxide unter Verwendung eines oder mehrerer der Metalle Ti, Zr, Hf, Ba, Sr, Ca, Y, La.

25 Besonders herausragende Ergebnisse werden mit einer Niob-Legierung erzielt, die 0,2 - 1 Gew.% TiO_2 enthält, wobei neben geringen Mengen interstitiell gelösten Sauerstoffs im Niob-Grundgitter TiO_2 als feinverteiltes Dispersoid in der Grundmatrix vorliegt.

Eine andere bevorzugte Niob-Legierung enthält 0,2 - 1,5 Gew.% ZrO_2 .

30 Überraschend und in diesem Ausmaße nicht vorhersehbar waren die ungewöhnlich hohen, mittels der Erfindung erreichten Festigkeiten bei vergleichsweise hoher Duktilität für Dispersions-Sinterlegierungen. So wird beispielsweise in der Veröffentlichung "Niobium, TMS-AIME, Proceedings of the International Symposium 1981, ed. H. Stuart (1984)", auf S. 247 ausgeführt, daß sich in Niob mangels ausreichend feinverteilter Dispersoide nur sehr geringe Dispersionsverfestigung erreichen läßt. Selbst in den Fällen, in denen bei schmelzmetallurgischer Legierungsbildung nach dem Stand der Technik bezüglich Temperatur und Zeit in etwa vergleichbare Glühverfahren angewandt wurden, ließen sich die Ergebnisse vorliegender Erfindung 35 nicht annähernd erzielen. Es muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß sich dort aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen die drei bei vorliegendem Verfahren neben dem Sintern ablaufenden Vorgänge nicht vergleichbar aufeinander abstimmen lassen. Insbesondere dürfte im Unterschied zu Sinterlegierungen bei erschmolzenem Legierungsgut die Metallkomponente des sich zersetzenden Oxids wesentlich leichter aus der Legierung abdampfen. Sie hat daher keine Möglichkeit sich vergleichsweise homogen 40 im Grundmetall zu verteilen.

Soweit bisher Oxiddispersions-Legierungen mittels Sintern hergestellt wurden, erfolgte die Sinterung bei vergleichsweise wesentlich niedrigeren Temperaturen als nach vorliegender Erfindung. Damit wurde sichergestellt, daß die im Preßling verteilten Oxidteilchen möglichst unverändert und stationär an ihrem Einbringungsort verbleiben.

45 Die Durchführbarkeit der Glühbehandlung gemäß Erfindung im tatsächlich möglichen Umfang war überraschend. Nach herrschender Lehrmeinung war nämlich zu befürchten, daß bei den erfindungsgemäßen Glüh- bzw. Sintertemperaturen neben den Oxiden des Grundmetalles auch die gelösten Oxidmetalle mit hohen Raten von der Sinterkörper-Oberfläche abdampfen werden. Denn bei Berücksichtigung der zu erfüllenden Randbedingungen für die Oxid-Bildungsenergien können die Schmelzpunkte der Oxidmetalle 50 deutlich unter den nach vorliegender Erfindung jeweils wünschenswerten Glühtemperaturen liegen und liegen in bevorzugten Ausführungen auch unter den Glühtemperaturen.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Soweit bisher schmelzmetallurgisch hergestellte Dispersions-Legierungen unter Einbeziehung in etwa vergleichbarer Glühverfahren gefertigt wurden, war das gesamte Herstellungsverfahren bei deutlich geringeren Verfestigungen wesentlich kostenintensiver - z. B. Einschmelzen und mehrmaliges Umschmelzen der Oxide im 55 Gußteil mittels des Lichtbogenschmelzens.

Aufgrund der jeweils erreichbaren Festigkeiten nach den verschiedenen Verfahren darf davon ausgegangen werden, daß sich für ODS-Sinterlegierungen gemäß Erfindung mit wirtschaftlichem Aufwand

wesentlich feinere Oxidpartikel und homogene Dispersoidverteilungen in der Grundmatrix erreichen lassen als bei üblichen schmelzmetallurgischen Verfahren unter Einbeziehung einer Glühbehandlung. Dabei wirkt sich als Vorteil aus, daß beim Sintern regelmäßig ein wesentlich feineres Korn erhalten wird als auf schmelzmetallurgischem Wege.

5 Ein wesentlicher wirtschaftlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Integration der Glühbehandlung gemäß Erfindung in den generell erforderlichen Sintervorgang.

Vergleichbar hochfeste Legierungen - vor allem bei Raumtemperatur und mittelhohen Temperaturen - wurden bisher für das jeweilige Grundmetall nur mittels Mischkristallphasenbildung, ggf. mit Ausscheidung einer zweiten Metallphase, erhalten. Ein bewußter Verzicht auf Mischkristallphasenbildung hat folgende
10 Vorteile:

- die ODS-Sinterlegierungen besitzen eine vergleichsweise hohe Duktilität und lassen sich daher wesentlich wirtschaftlicher auf höhere Endfestigkeiten umformen
- die Legierungen sind regelmäßig korrosionsfester als nach bekannten Verfahren hergestellte
- typische für ihre Verwendbarkeit ausschlaggebende Eigenschaften einzelner Grundmetalle, wie extreme Korrosionsbeständigkeit und damit Körperverträglichkeit als Humanimplantat, aber auch die
15 Verwendung beispielsweise des Niobs aufgrund seines niedrigen Neutronen-Einfangquerschnitt, werden durch die geringen Dispersoid-Konzentrationen praktisch nicht beeinflußt.

Werkstoffe, hergestellt nach vorliegender Erfindung, werden in der Chemie ebenso benötigt wie in Werkzeugen für die Hochleistungsumformung von Speziallegierungen, z.B. Superlegierungen.

20 Ein bedeutendes Anwendungsfeld von Niob- und Tantal-Legierungen liegt bei Implantaten für die Humanmedizin. Die Verwendung derartiger, als besonders gewebeverträglich bekannter, hochreiner Niob- und Tantal-Legierungen war bisher vielfach an ihren ungenügenden Festigkeitseigenschaften gescheitert. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Niob- und Tantal-Legierungen erweitern daher das Anwendungsfeld in der Implantatmedizin beträchtlich.

25 Ein erfolgversprechendes Anwendungsgebiet von Legierungen entsprechend dem erfinderischen Verfahren liegt bei Rohrsystemen für Alkalimetall-Kühlkreisläufen, z. B. in Kernkraftwerken.

Die herausragenden Festigkeitseigenschaften von Legierungen gemäß Erfindung werden in Verbindung mit den nachfolgenden Beispielen aufgezeigt.

30 Beispiel 1

Eine Legierung Niob - 0,5 Gew.% TiO_2 wird entsprechend dem erfinderischen Verfahren hergestellt. Dazu werden 3980 g Niob-Pulver der mittleren Korngröße 10 μm mit einem Sauerstoffgehalt < 1000 ppm mit 20g TiO_2 -Pulveragglomerat der mittleren Korngröße 0,25 μm während 1 Stunde homogen vermischt.

35 Anschließend wird die Pulvermischung bei ca. 2000 bar hydrostatisch auf 80 % der theoretischen Dichte verpreßt.

Der so erhaltene Preßling wird im Hochvakuum (besser 1×10^{-5} mbar) langsam aufgeheizt und schließlich bei einer Temperatur von 2100°C 12 Stunden lang gesintert. Diese Sinterbedingungen sind auf die Größe der Proben und die zu erreichenden Diffusions- und Entgasungsprozesse abgestimmt. Dabei kommt es zur
40 Zersetzung und zur Festkörperlösung des TiO_2 sowie zur Diffusion der Ti- und O₂-Komponenten im Niob. Daneben wird ein Teil des Sauerstoffs vor allem in Form von Niob-Oxid von der Oberfläche des Sinterkörpers abgedampft.

Das Ergebnis ist eine sehr homogene Verteilung von Titan und Sauerstoff, und zwar in einem stöchiometrischen Verhältnis im Kernbereich der Probe und in einem bezüglich Sauerstoff leicht unterstöchiometrischen
45 Verhältnis im Randbereich der Probe. Weiterhin wurde gefunden, daß die Konzentration des Titan über den gesamten Querschnitt des Sinterkörpers bis auf eine Randzone im mm-Bereich annähernd konstant ist.

Aufgrund der niedrigen TiO_2 -Konzentration in der Legierung erfolgt während des Abkühlens nach dem Sintervorgang noch keine nennenswerte TiO_2 -Ausscheidung, sondern eine nahezu vollständige Ausscheidung während eines ca. einstündigen Anwärm- und Auslagerungsvorganges zu Beginn des Warmumformprozesses. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Proben nach dem Auslagerungsglühen zeigten,
50 daß die Legierung sehr homogen verteilte, feinkörnige TiO_2 -Teilchen mit einer Teilchengröße von 2 - 20 nm, vorzugsweise 8 - 12 nm aufwies.

Derartige Legierungen lassen sich nach den bekannten Warm- und Kaltumformverfahren weiterverarbeiten. Im vorliegenden Fall erfolgt zunächst eine Warmumformung durch Strangpressen bei 1000°C mit einem Umformverhältnis von 8,7:1. Anschließend wurde die Legierungsprobe durch Profilwalzen und Rundhäm-
55 mern bis zu einem Kaltverformungsgrad von 72 % weiterverarbeitet. Die Kaltverformung ließ sich ohne Zwischenglühung problemlos bis auf 99,9 % steigern.

Anschließend wurden Festigkeitsuntersuchungen an Normproben durchgeführt, die aus Stäben mit 8 mm Durchmesser gefertigt waren. In Tabelle 1 sind unter Position 1 die erreichten Festigkeitswerte zusammengestellt worden. In der Tabelle sind zwei Sätze von Zugfestigkeiten bei Raumtemperatur 800°C, 1000°C und 1200°C angegeben, und zwar für die verformte und für die anschließend bei 1400°C während 1 Stunde rekristallisierte Probe. Die Tabelle enthält neben den Zugfestigkeiten zugehörige Dehnungswerte.

Neben der Zugfestigkeit wurde auch die Wechselfestigkeit derartiger Legierungen untersucht. Die Tests ergaben bei $2 \cdot 10^8$ Zyklen nach einer Ultraschallmethode mit ca. 400 N/mm² Dauerfestigkeit an Luft überdurchschnittlich gute Werte.

Die Legierung besitzt eine ausgezeichnete Duktilität. Diese äußert sich zum einen in der guten Verarbeitbarkeit und weiters in einem mit ca. -50°C sehr niedrigen Wert für die Übergangstemperatur, in einer hohen Kerbschlagzähigkeit von ca. 135 J/cm² bei Raumtemperatur und in einer hohen Bruchdehnung von > 10 % bei verformtem Material.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde eine oxid-dispersionsverfestigte Niob-1 TiO₂-Legierung hergestellt. Dazu erfolgte eine doppelt so hohe Einwaage an TiO₂ wie in Beispiel 1.

Im Unterschied zu Beispiel 1 konnte in diesem Fall schon während des Kühlens im Anschluß an den Sinter- und Reaktionsglühvorgang eine teilweise Ausscheidung des TiO₂ beobachtet werden. Beim Anwärmen der Legierung vor dem anschließenden Warmumformen wurde das noch in Lösung befindliche Titan praktisch vollständig als TiO₂ ausgeschieden.

Der höhere TiO₂-Gehalt in der Legierung bewirkte einen höheren Verformungswiderstand, so daß die Proben vor den einzelnen Schritten des Kaltumformens vorteilhafterweise jeweils zwischengeglüht wurden, um ein gleichmäßigeres Gefüge zu erzielen.

Die an dieser Probe gemessene Zugfestigkeit und Dehnung bei Raumtemperatur sind in der Tabelle 1 unter Position 2 angeführt.

Beispiel 3

Nach den in Beispiel 1 angeführten Verfahrensschritten wurde eine Niob-0,5 ZrO₂-Legierung hergestellt. Vor allem im Hinblick auf schnelle Abkühlung des Sinterguts nach dem Sinter- und Glühvorgang wurde der Pulverpreßling mittels Direktsintern weiterverarbeitet.

Da ZrO₂ beständiger ist als TiO₂, wurde die Sintertemperatur auf 2300°C erhöht um einerseits sicherzustellen, daß die Komponenten des ZrO₂ vollständig in Lösung gehen, zum anderen aber auch um den Gesamtsauerstoffgehalt der Probe etwas niedriger einzustellen und damit eine zu schnelle und vergleichsweise grobe Wiederausscheidung des Oxids beim Abkühlen der Probe nach dem Sintervorgang zu verhindern. Durch an sich bekannte Maßnahmen wurde eine schnelle Abkühlung des Sinterlings sichergestellt.

Der im Vergleich zu TiO₂ höheren ZrO₂-Stabilität Rechnung tragend, wurde auch die Anwärms- bzw. Auslagerungstemperatur vor dem ersten Warmumformvorgang um 100°C auf 1100°C erhöht.

Die weiteren Verfahrensschritte erfolgten entsprechend Beispiel 1.

Die erhaltenen Zugfestigkeiten und Dehnungswerte im umgeformten sowie im rekristallisierten Zustand sind in Tabelle 1 unter Position 4 angeführt.

Tabelle 1 zeigt unter den Positionen 1 bis 7 Zugfestigkeiten und zugehörige Dehnungswerte bei verschiedenen Temperaturen für eine Reihe unterschiedlicher Proben.

Dabei ist

- Position 1 eine Nb-TiO₂-Legierung entsprechend Beispiel 1 vorliegender Erfindung
- Position 2 eine Nb-TiO₂-Legierung entsprechend Beispiel 2 vorliegender Erfindung
- Position 3 eine Nb-1.5 Ti-0.5 O-Legierung entsprechend der zum Stand der Technik zitierten US PS 3 181 945
- Position 4 eine Nb-ZrO₂-Legierung nach Beispiel 3
- Position 5 eine Nb-1 Zr-Legierung nach dem Stand der Technik ("Niobium, TMS-AIME Proceedings of the International Symposium 1981)
- Position 6 eine Niob-1 Zr 0,25 O-Legierung entsprechend der zum Stand der Technik zitierten US PS 3 181 945
- Position 7 ein hochreiner Niob-Werkstoff entsprechend Literaturwerten und eigenen Messungen.

Die Ergebnisse nach der Erfindung sind mit den zitierten Literaturwerten nur bedingt vergleichbar, weil zum einen der Verformungsprozeß der Proben gemäß zitiertem Stand der Technik nicht im Detail

EP 0 362 351 B1

beschrieben ist und weil zum anderen aufgrund der dort gegebenen Beschreibungsdetails davon auszugehen ist, daß in der Legierung neben den Oxiddispersionsausscheidungen auch noch nennenswerte Anteile an Oxidmetallen der Dispersionsoxide in der Grundmatrix vorliegen und dort einen festigkeitserhöhenden Legierungseffekt haben.

- 5 Rein qualitativ läßt sich aber feststellen, daß sich nach dem Stand der Technik keine mit vorliegender Erfindung vergleichbar hohe Festigkeitswerte erreichen lassen. Mit den Angaben für reines Niob unter Position 7 wird gezeigt, daß für nach dieser Erfindung hergestellten Dispersions-Legierungen zumindest bei Raumtemperatur wesentlich höhere Festigkeiten erreichbar sind als mittels Umformen und eventuellem Rekristallisieren von Rein-Niob.

10

TABELLE 1

Pos.	Material Angaben in Gew-%	Zustand	Prüftemp. °C	Zugfestigk. MPa	Dehnung %	
15	1	verformt	RT	950	12	
			800	405	12	
			1000	350	15	
			1200	250	18	
		20	rekrist.	RT	490	34
				800	175	33
				1000	135	46
25	2	verformt	RT	1100	12	
		rekrist.	RT	535	29	
25	3	warm verformt	RT	506	29	
			871	307	19	
			982	251	14	
			1204	185	20	
30	4	verformt	RT	760	11	
		rekrist.	RT	450	32	
35	5	verformt	RT	350-550	5-15	
		rekrist.	RT	290	35	
			800	190	18	
			1000	135	32	
40	6	warm verformt	RT	530	16	
			982	312	17	
			1093	224	26	
45	7	verformt	RT	300-550	2-15	
		rekrist.	RT	200-300	20-45	
45	8	verformt	RT	890	13	
		rekrist.	RT	470	31	
50	9	verformt	RT	450-650	2-7	
		rekrist.	RT	300-350	35-55	

Beispiel 4

Analog zu den Ausführungsbeispielen 1 - 3 wird eine Legierung Tantal - 0,5 Gew.% TiO₂ hergestellt, wobei der höhere Schmelzpunkt des Tantals bei einigen Verfahrensparametern zu berücksichtigen ist.

55

7760 g Tantal-Pulver der mittleren Korngröße 9,5 µm mit einem Sauerstoffgehalt von 1050 ppm werden mit 39 g TiO₂ der mittleren Korngröße 0,25 µm (identisches Oxidpulver wie in Beispielen 1 - 3) homogen vermischt.

Zur Vermeidung einer zu starken O₂-Abnahme aufgrund der Abdampfung von Tantal-Suboxiden (TaO, TaO₂) beträgt die Sintertemperatur 2300°C gegenüber den üblichen ca. 2600°C. Damit erreicht man annähernd stöchiometrische Sauerstoff-Konzentration entsprechend der eingebrachten Titan-Konzentration. Die geringere Sinterdichte aufgrund der niedrigeren Sintertemperatur ist völlig ausreichend für eine vollständige Verdichtung beim anschließenden Strangpressen. Die Auslagerungsglühung zur Ausscheidung feinsten TiO₂-Teilchen erfolgt hier vorzugsweise bei 1100°C.

Aufgrund der hohen Warmfestigkeit des Tantals erfolgt das Strangpressen bei 1200°C. Anschließend wird eine Kaltverformung mittels Profilwalzen und Rundhämmern durchgeführt - insgesamt ca. 80 % Umformung.

Tabelle 1 zeigt unter Position 8 die wiederum an 8 mm-Probestäben erhaltenen Zugfestigkeiten und Dehnungswerte im verformten Zustand sowie nach Rekristallisation. Die hohe Rekristallisationstemperatur (1600°C/1 h) führt zu einer deutlichen Vergrößerung der TiO₂-Dispersoide und damit zu einer Abschwächung der Dispersionsverfestigung gegenüber dem kalt verformten Material. Die Kombination aus Kaltverfestigung und Dispersionshärtung ergibt somit besonders hohe Festigkeiten bei Erhalt ausreichender Duktilität.

Zum Vergleich sind in Position 9 Werte von Rein-Tantal mit 82 % Umformung angeführt, wobei die Herstellungsschritte und Verfahrensparameter den obengenannten entsprechen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer duktilen, hochfesten oxiddispersionsgehärteten Sinterlegierung aus einem Grundmetall hohen Schmelzpunktes (T_M), ohne Anteile, oder gegebenenfalls mit die Legierungseigenschaften nicht nachhaltig beeinflussenden Anteilen an Substitutions-Mischkristallphase, bei dem zum Pulver des Grundmetalles ein Metalloxidpulver als Dispersoid zugemischt wird, wobei Oxide solcher Metalle verwendet werden, welche bei Temperaturen $< 0,5 T_M$ größere Bildungsenergien als die Oxide des Grundmetalles besitzen,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein aus der Pulvermischung geformter Pulverpreßling während des Sintervorganges bei Temperaturen im Bereich $0,7 - 0,9 T_M$ unter Ablauf der folgenden Vorgänge gesintert wird,

- das eingebrachte Oxid zersetzt sich und/oder wird vom Grundmetall reduziert, die entstehenden Komponenten gehen im Grundmetall in Lösung
- die gelösten Komponenten werden infolge Diffusion im Grundmetall fein verteilt
- ein Teil des insgesamt in der Legierung befindlichen Sauerstoffes dampft kontrolliert von der Oberfläche des Sinterkörpers ab,

und daß die Oxid-Dispersoide während des Abkühlens der Sinterlegierung am Ende des Sintervorganges, oder bei einer anschließenden Auslagerungsglühung, kontrolliert aus der Lösung ausgeschieden werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterlegierung mittels Direktsintern des Pulverpreßlings hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Sauerstoffes als Oxid des Grundmetalles von der Oberfläche des Sinterkörpers abdampft.

4. Oxiddispersionsgehärtete Sinterlegierung, herstellbar durch ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus dem Grundmetall Niob oder Tantal besteht und neben kleinen Mengen an gelöstem Sauerstoff, 0,2 - 1,5 Gew.% Oxide unter Verwendung eines oder mehrerer der Metalle Ti, Zr, Hf, Ba, Sr, Ca, Y, La enthält.

5. Oxiddispersionsgehärtete Sinterlegierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Niob-Legierung mit 0,2 - 1 Gew.% TiO₂ ist.

6. Oxiddispersionsgehärtete Sinterlegierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Niob-Legierung mit 0,2 - 1,5 Gew.% ZrO₂ ist.

Claims

1. Procedure for the manufacture of a ductile, high-strength oxide dispersion-hardened sintered alloy from a base metal with a high melting point (T_M), without fractions, or where necessary with substitution mixed crystal phase fractions not adversely affecting the alloy properties, in which a metal oxide powder as dispersoid is added to the base metal powder, whereby oxides of such metals as, at temperatures of $< 0.5 T_M$, have greater energies of formation than the base metal oxides are used, **characterised in** that a powder compact formed from a powder mixture is sintered during the sintering process at temperatures ranging from $0.7-0.9 T_M$ with progression of the following processes:
- the introduced oxide decomposes and/or is reduced by the base metal, and the generated components enter into solution in the base metal;
 - the dissolved components are finely distributed in the base metal by diffusion;
 - some of the oxygen altogether present in the alloy evaporates from the surface of the sintered body;
- and that the oxide dispersoids are separated from the solution in a controlled manner during cooling of the sintered alloy at the end of the sintering process or during an ensuing precipitation-annealing process.
2. Procedure according to claim 1, characterised in that the sintered alloy is manufactured by direct sintering of the powder compact.
3. Procedure according to claim 1 or 2, characterised in that some of the oxygen as base metal oxide evaporates from the surface of the sintered body.
4. Oxide dispersion-hardened sintered alloy which can be manufactured by a procedure according to claims 1 to 3, characterised in that this consists of niobium or tantalum base metal and contains, apart from small amounts of dissolved oxygen, 0.2-1.5 wt% oxides with application of one or more of the metals Ti, Zr, Hf, Ba, Sr, Ca, Y, La.
5. Oxide dispersion-hardened sintered alloy according to claim 4, characterised in that this is a niobium alloy containing 0.2-1 wt% TiO_2 .
6. Oxide dispersion-hardened sintered alloy according to claim 4, characterised in that this is a niobium alloy containing 0.2-1.5 wt% ZrO_2 .

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un alliage fritté ductile à haute résistance, durci par dispersion d'oxydes, à partir d'un métal de base à haut point de fusion (T_M) où la teneur en phases cristallines mélangées de substitution est nulle ou sans effet défavorable sur les propriétés de l'alliage, dans lequel un comprimé de poudre d'oxyde métallique est additionné à la poudre du métal de base en tant que matière dispersée, en employant des oxydes de métaux dont les énergies de formation sont supérieures à celle des oxydes du métal de base à des températures $< 0,5 T_M$, caractérisé en ce que un comprimé de poudre formé à l'aide du mélange de poudre pendant le processus de frittage est fritté à des températures situées dans la plage de 0,7 à 0,9 T_M selon la séquence de processus suivants:
- l'oxyde introduit se détruit et/ou est réduit par le métal de base, les composants qui en résultent passent en solution dans le métal de base
 - les composants dissous sont finement divisés par suite d'une diffusion dans le métal de base
 - une fraction de l'oxygène total qui se trouve dans l'alliage s'évapore de façon contrôlée à partir de la surface du corps fritté,
- et en ce que les matières dispersées d'oxydes sont séparées de la solution d'une manière contrôlée pendant le refroidissement de l'alliage fritté à la fin du processus de frittage ou lors d'un recuit de précipitation qui le suit.

EP 0 362 351 B1

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alliage fritté est fabriqué par frittage direct du comprimé de poudre.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une fraction de l'oxygène s'évapore de la surface du corps fritté sous forme d'oxyde du métal de base.
4. Alliage fritté durci par dispersion d'oxydes, qui peut être fabriqué par un procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que cet alliage se compose du métal de base niobium ou tantale et contient, en plus de petites quantités d'oxygène dissout, 0,2 à 1,5 % en poids d'oxydes, en employant un ou plusieurs des métaux Ti, Zr, Hf, Ba, Sr, Ca, Y, La.
5. Alliage fritté durci par dispersion d'oxydes selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un alliage de niobium à 0,2 à 1% en poids de TiO_2 .
6. Alliage fritté durci par dispersion d'oxydes selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un alliage de niobium à 0,2 à 1,5 % en poids de ZrO_2 .

20

25

30

35

40

45

50

55