



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01133170.4

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145708C

[22] 申请日 2001.9.18 [21] 申请号 01133170.4

[30] 优先权

[32] 2000.9.18 [33] DE [31] 10046456.4

[71] 专利权人 W. C. 贺利氏股份有限两合公司

地址 联邦德国哈瑙

[72] 发明人 H·曼哈德特 D·F·卢普顿

W·科克

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 非贵金属氧化物细小颗粒弥散硬化的不含金铂材及其制法

[57] 摘要

本发明涉及制备一种以非贵金属氧化物细小颗粒弥散硬化的不含金的铂材，其中非贵金属或者是含量为 0.01 - 0.5 重量%的钨，或者是由钨和元素锆、钇、铈中的至少一种金属的混合物/合金，该混合物/合金中的非贵金属总含量为 0.05 - 0.5 重量%。

1. 一种非贵金属的总含量为 0.05-0.5 重量%的不含金的铂材, 所述铂材由细小的分散性非贵金属氧化物颗粒弥散强化, 其中所述铂材由铂、铂铱合金或铂铱合金组成, 所述非贵金属是由铈和选自于锆, 钇, 铈中的至少一种元素组成的混合物或合金, 其特征在于, 至少 75 重量%的非贵金属以氧化物形态存在。
2. 根据权利要求 1 的铂材, 其特征在于, 至少 90 重量%的非贵金属以氧化物形态存在。
3. 根据权利要求 1 的铂材, 其特征在于, 非贵金属是由铈和锆组成的混合物或合金。
4. 根据权利要求 1 的铂材, 其特征在于, 铂-铱合金中铱含量为 1-25 重量%。
5. 根据权利要求 4 的铂材, 其特征在于, 铂-铱合金中的铱含量为 1-10 重量%。
6. 根据权利要求 1 的铂材, 其特征在于, 铂-铱合金中铱含量为 1-30 重量%。
7. 根据权利要求 6 的铂材, 其特征在于, 铂-铱合金中铱含量为 10 重量%。
8. 一种权利要求 1 的不含金的铂材的生产方法, 所述铂材由细小的分散性非贵金属氧化物颗粒弥散强化, 其中, 非贵金属的总含量为 0.05-0.5 重量%的铂-非贵金属合金经熔融、浇铸和热处理氧化, 其中, 铂材选自铂、铂铱合金或铂铱合金, 非贵金属选自自由铈和选自于锆、钇、铈中的至少一种金属组成的混合物或合金。
9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征在于, 经过氧化之后, 至少 75 重量%的非贵金属被氧化。
10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述氧化是在氧化介质中于 600-1400℃下通过热处理进行的。
11. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 经过氧化之后, 至少 90 重量%的非贵金属被氧化。
12. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 由空气、氧、水蒸气组成的气氛或由水蒸气和氢、稀有气体或氮的混合气氛用作为氧化介质。

13. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 在热处理氧化之前和/或之后进行冷成形。
14. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 在热处理氧化之前和/或之后进行热成形。
- 5 15. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 在热处理氧化之前采用焊接方法。
16. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 用铈和锆的混合物或合金作为非贵金属。
17. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 铈含量为 1 -
10 25 重量%的含铈的铂-非贵金属合金被熔融和浇铸。
18. 根据权利要求 17 的方法, 其特征在于, 应用铈含量为 10 重量%的铂-铈合金。
19. 根据权利要求 8-10 之任一项的方法, 其特征在于, 铌含量为 1 -
30 重量%的含铌的铂-非贵金属合金被熔融和浇铸。
- 15 20. 根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, 应用铌含量为 10 重量%的铂-铌合金。
21. 根据权利要求 1-7 中之一弥散强化的铂材在玻璃工业中所用仪器中的应用。
22. 根据权利要求 1-7 中之一的弥散强化的铂材在实验室中所用仪器
20 中的应用。
23. 根据权利要求 1-7 中之一的弥散强化的铂材在制备涂层中的应用。
24. 根据权利要求 1-7 之任一项的弥散强化的铂材在作为焊接添加材料中的应用。

非贵金属氧化物细小颗粒弥散硬化的不含金铂材及其制法

发明领域

- 5 本发明涉及通过非贵金属氧化物的细小颗粒弥散硬化的不含金的铂材。

技术背景

- 从 DE-PS 31 02 342 可知一种由晶粒稳定的成分和 (不计杂质) 金及铂族金属中的一种或多种金属作为余量组成的晶粒稳定的合金, 其中铂族金属由铂、铑、钯、钌、铱组成, 晶粒稳定成分是铈、钇、钪、锆、铪、钛、铝或一种铜系元素的氧化物、碳化物、氮化物和/或硅化物, 它的含量不高于 0.5 重量%, 并且金含量为 2-10 重量%。

- 从 DE 197 14 365 A1 可知一种通过非贵金属氧化物的细小颗粒弥散硬化的铂材, 在此, 非贵金属是铈或元素钇、锆和铈中的至少二种元素的混合物, 非贵金属含量为 0.005-1 重量%, 至少 75 重量%的非贵金属以氧化物形态存在, 并且非贵金属氧化物是基于致密形态存在的铂-非贵金属-合金在氧化介质中于 600-1400℃下热处理形成的。

- 制备这种材料的不足之处在于如下事实, 为了得到所需要的氧化度, 氧化处理过程所需的时间一段要 200-400 小时, 对于这种非常昂贵的材料, 就要导致巨额资金积压。

发明内容

- 如上所述, 就要求生产一种弥散硬化的铂材, 其在制备过程中氧化处理所需的时间要尽可能的短。此外, 要借助于新的方法大量缩短氧化处理时间。

上述目的通过如下的本发明的弥散硬化的不含金铂材及其相应的制备方法, 和有关的应用而得到解决。

- 本发明的铂材是一种非贵金属的总含量为 0.05-0.5 重量%的不含金的铂材, 所述铂材由细小的分散性非贵金属氧化物颗粒弥散强化, 其中所述铂材由铂、铂铑合金或铂铱合金组成, 所述非贵金属是由铈和至少一种选自于锆, 钇, 铈中的一种元素组成的混合物或合金, 其中至少 75 重量%的非贵金属以氧化物形态存在。

5 本发明的非贵金属氧化物细小颗粒弥散硬化的不含金的铂材中含有非贵金属，该非贵金属或者是含量为 0.01-0.5 重量%的铈，或者是由铈和元素锆、钇、铈中的至少一种元素的混合物/合金，其中非贵金属总含量为 0.05 - 0.5 重量%，至少 75 重量%的非贵金属以氧化物形态存在。

10 本发明铂材的制备方法的特征在于，铂 - 非贵金属 - 合金经熔融、浇铸和热处理氧化，其中所述非贵金属或者是含量为 0.01-0.5 重量%的铈，或者是铈和元素锆、钇、铈中的至少一种金属的混合物/合金，混合物/合金中的非贵金属总含量为 0.05-0.5 重量%，至少 75 重量%的非贵金属以氧化物形态存在。

本发明的实质是，通过应用非贵金属铈部分或全部代替钇，可大量缩短达到所需氧化度的氧化处理的时间。

15 为有利于这种材料的应用和进一步加工，应达到 75%的氧化度，因为在较小的氧化度下，所需要的机械强度在所有情况下都不能实现，例如在玻璃熔体中有增加腐蚀的危险，并损害材料的可焊接性。

20 如果非贵金属氧化物的形成是基于以致密的形态，例如以 2 至 3 毫米厚的薄板材形态存在的铂 - 非贵金属 - 合金在氧化介质中于 600 - 1400℃下热处理，那么这又是有利的，因为这些条件证明是有效的。在此，本发明所指的氧化介质是在 600 - 1400℃的温度下对非贵金属起氧化作用，然而对贵金属不起氧化作用。氧化介质最好是空气、氧、水蒸气气氛或水蒸气和水、惰性气体特别是氟气或氩气或氦气的混合气体气氛。

如果至少有 90 重量%的非贵金属以氧化物存在证明是特别有益的。

25 特别是当铂 - 铈合金中铈含量为 1 - 25，特别是 10 重量%，或在铂 - 钇合金中钇含量为 1 - 30，特别是 10 重量%时，在此相应的数值内它适用于弥散硬化的铂材、弥散硬化的铂 - 铈合金或者铂 - 钇合金。

30 在按照本发明制备的通过非贵金属细小颗粒弥散硬化的不合金铂材时，铂 - 非贵金属合金被熔融、浇铸和热处理氧化，在此，非贵金属或者是含量为 0.01-0.5 重量%的铈，或者是由铈和元素锆、钇、铈元素中至少一种金属的混合物/合金，该混合物/合金中非贵金属的总

含量为 0.05-0.5 重量%。

首先，经过氧化以后，至少 75 重量%，特别是 90 重量%的非贵金属被氧化和/或氧化是借助在氧化介质中于 600-1400℃下通过热处理进行，这已被证实是有利的。

5 特别是空气、氧气、水蒸气气氛或者由水蒸气和氢、惰性气体或氮组成的混合物气氛被证明可作为氧化介质。

另一个优点是，不仅熔融的和浇铸的铂-非贵金属合金而且弥散硬化的铂材均具有非常好的变形性能和焊接性能，这就使得在热处理氧化之前和/或之后能应用冷成形、热成形或在热处理氧化之前可应用
10 焊接方法。根据后一种措施方法，使得焊缝和基材在最大程度上具有相同的微观结构和相同的强度值。

在如下的含量值下，它适用于弥散硬化的铂材、弥散硬化的铂-铈合金或铂-铈合金，即特别是铂-铈合金中铈含量为 1-25 重量%，最好是 10 重量%，或铂-铈合金中铈含量为 1-30 重量%，最好是 10
15 重量%。

按照本发明的铂材适用于所有的要求耐高温的应用领域。特别适合于应用于玻璃工业和实验室使用的仪器及用于制备涂层。

此外，含有非贵金属的、并在氧化时至少有部分进入到本发明的弥散硬化的铂材中的该非贵金属是可氧化的，这种不含金的铂材在作为焊接添加材料方面的应用证明是有效的。基于上述，使得焊缝和基
20 材在最大程度上能具有相同的微观结构和相同的强度值。

总之，用铈来代替铈用于以非贵金属细小颗粒弥散硬化的铂材中证明是有效的，特别是按照本发明的铂材中。

25 实施例

下列实施例用来更清楚解释本发明。

实施例 1:

在一个真空感应炉中用氧化铈坩埚由铂和二种母合金（含 28% 铈的铂和含 1% 铈的铂）制备含 0.18 铈和 0.015% 铈的铂合金。合金铈被刨光，并通过冷轧制备 2.4 毫米厚的薄板。然后该薄板在空气中
30 于 1030℃下氧化 120 小时。完全（100%）氧化的理论氧含量应为 715ppm 的氧，而实测得的最大氧含量为 770ppm。所以 96 小时后，以铈掺杂

的薄板达到完全氧化，如从表中可看到的。

实施例 2

5 在一个真空感应炉中用氧化锆坩埚由铂和二种母合金（含 28% 锆的铂和含 2.8% 钇的铂）制备含 0.18 锆和 0.018% 钇的铂合金。合金锭被刨光，通过冷轧而制备出 2.4 毫米的薄板。然后该板在空气中于 1030 °C 下氧化 240 小时。理论上完全（100%）氧化的理论氧含量应为 680ppm 的氧，而实测得最大氧含量为 730ppm。所以大约 184 小时后，以钇掺杂的薄板达到完全氧化，如从表中可看到的。

10

所举例子表：

例	成分(重量%)				经下列小时后的氧含量(ppm)							理论上最大氧含量(ppm)
	子铂	锆	钇	铈	24 小时	72 小时	96 小时	120 小时	160 小时	184 小时	240 小时	
1	余量	0.18		0.015	205	655	770	770				712
2	余量	0.18	0.018		115	330	470	555	675	725	730	680

实施例 1 = 根据本发明

实施例 2 = 按照 DE 197 14 365.2 实施方案

15 从该表中可以清楚地获知，在这具体情况下，用铈来代替钇可使所含的非贵金属达到完全氧化所需几乎可缩短一半。

20 合金的理论最大氧含量基于如下假设，即在合金中所含的非贵金属钇、铈和锆按完全氧化转变为化学计算量的氧化物 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 和 ZrO_2 。然而，常常被确定会少许超过该名义最大值，这是因为另外的和在合金中以杂质存在的非贵金属如硅和铝，也被氧化。