



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 342 340**

(51) Int. Cl.:
C22C 32/00 (2006.01)
C22C 5/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08000288 .4**
(96) Fecha de presentación : **09.01.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1964938**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

(54) Título: **Material de Pt, PtRh o PtAu fabricado mediante oxidación interna, endurecido por dispersión de óxido con alto contenido en óxido y buena ductilidad.**

(30) Prioridad: **14.02.2007 DE 10 2007 007 873**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2010

(73) Titular/es: **W.C. Heraeus GmbH**
Heraeusstrasse 12 - 14
63450 Hanau, DE

(72) Inventor/es: **Manhardt, Harald;**
Eckardt, Tanja y
Lupton, David Francis

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 342 340 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).

ES 2 342 340 T3

DESCRIPCIÓN

Material de Pt, PtRh o PtAu fabricado mediante oxidación interna, endurecido por dispersión de óxido con alto contenido en óxido y buena ductilidad.

La invención se refiere a un material de platino endurecido por dispersión mediante partículas pequeñas, finamente divididas de óxido de metal no precioso.

En el documento DE 31 02 342 C2 se da a conocer una aleación estabilizada por partículas de un componente estabilizante en partículas y, sin contar las impurezas, oro así como uno o varios metales del grupo del platino como resto, en donde el grupo de metales de platino está formado por platino, rodio, paladio, rutenio, iridio, siendo el componente estabilizante en partículas un óxido, carburo, nitruro y/o siliciuro de escandio, itrio, torio, circonio, hafnio, titanio, aluminio o un lantánido, encontrándose su proporción no por encima del 0,5% en peso y la proporción de oro en el intervalo de 2 a 10% en peso.

En el documento DE 197 14 365 A1 se da a conocer un material de platino endurecido por dispersión mediante partículas pequeñas finamente divididas de óxidos de metal no precioso, siendo el metal no precioso cerio o una mezcla de al menos dos de los elementos itrio, circonio y cerio, alcanzando el contenido en metal no precioso de 0,005 a 1% en peso, presentándose al menos el 75% en peso del metal no precioso como óxido y basándose la formación del óxido de metal no precioso en el tratamiento térmico de una aleación de platino - metal no precioso presente en forma compacta en medio oxidado de 600 a 1400°C.

El documento DE 100 46 456 describe un material de Pt libre de Au endurecido por dispersión que presenta bien de 0,01 a 0,5% en peso de Sc o bien de 0,05 a 0,5% en peso de Sc en mezcla con Zr, Y o Ce.

El objetivo de la presente invención consiste en ahorrar, sin pérdida de calidad, Pt en puntas para bujías. La solución se da en las reivindicaciones.

Una punta de electrodo para bujía de material de platino endurecido por dispersión se compone de acuerdo con la invención por menos del 99% en peso, de forma particular entre el 95 y 99% en peso, de un componente de metal precioso de platino o una aleación de platino compuesta por al menos 55% en peso de Pt, de 0 a 30% en peso de Rh, de 0 a 15% en peso de Au y de 0 a 40% en peso de Pd, y el más de 1% en peso restante, de forma particular de 1 a 5% en peso, de endurecedor por dispersión de metales oxidados con oxígeno en al menos 90% en peso, seleccionados del grupo de Ce, Zr, Sc e Y. De forma particular el endurecedor por dispersión presenta al menos 90% de Ce o Zr oxidado, en el caso de Zr presenta además Sc o Y. Referido al volumen del cuerpo se puede ahorrar de acuerdo con la invención sin pérdida de calidad más de 10% en volumen de metal precioso, particularmente Pt.

En una realización preferida el endurecedor por dispersión se compone de Ce oxidado con oxígeno en al menos 90% en peso, de forma particular si la aleación de platino presenta de 0 a 30% en peso de Au.

En una realización preferida adicional el endurecedor por dispersión se compone de Zr oxidado con oxígeno en al menos 90% en peso como componente principal del endurecedor por dispersión y de Sc o Y como componente secundario del endurecedor por dispersión. Han dado buenos resultados materiales de platino endurecidos por dispersión con 1 a 4% en peso de Zr y de 0,05 a 1% en peso de Sc o Y, en los que la suma de Sc e Y es como máximo 1% en peso. Preferiblemente la relación en peso de Zr a la suma de Sc e Y es de 2:1 a 50:1, de forma particular de 5:1 a 20:1. Dan buenos resultados especialmente endurecedores por dispersión con Zr como componente principal y Sc o Y como componente secundario para materiales de platino endurecidos por dispersión en los que el componente de metal precioso se compone de Pt y de 0 a 30% en peso de Rh.

Para la preparación de un material de platino endurecido por dispersión se transforma de acuerdo con la invención un cuerpo macizo de una aleación metálica en un material de platino endurecido por dispersión por al menos 90% de oxidación de los metales de endurecimiento por dispersión.

De acuerdo con la invención los materiales de platino endurecidos por dispersión son extraordinariamente resistentes al desgaste y adecuados para el uso en condiciones abrasivas.

Las puntas de electrodos para bujía de acuerdo con la invención que se componen del material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la invención son especialmente longevas.

Ejemplos de realización

1^{er} ejemplo

Se fundieron 7,2 kg de platino y 0,8 kg de rodio a vacío en un crisol de óxido de circonio dando la aleación PtRh10. Tras la fusión y desgasificación se dopó la masa fundida con 350 g de una aleación previa compuesta por PtRh10 con 28% en peso de Zr, 1,4% en peso de Sc y 2,8% en peso de Y y se vertió en una coquilla para dar barras con las dimensiones aproximadas de 40 mm x 60 mm x 160 mm. El análisis de la barra dio una composición de PtRh10 con

ES 2 342 340 T3

11.050 ppm de Zr, 510 ppm de Sc y 1090 ppm de Y. La barra se cepilló para eliminar los defectos de colado y se forjó a 1100°C dando una placa con sección transversal de 10 mm x 65 mm. A continuación se laminó la placa a 1000°C dando una chapa de 4 mm de grosor. Según la forma de proceder indicada en las patentes DE 197 58 724 C2 y DE 100 46 456 C2 se templó la plancha durante 14 días a 1000°C en atmósfera de aire. Mediante análisis por extracción con gas caliente (procedimiento LECO) se determinó el contenido en oxígeno resultando 4380 ppm. Con oxidación completa de la dotación de Zr en ZrO_2 , de la dotación de Sc en Sc_2O_3 así como de la dotación de Y en Y_2O_3 el contenido en oxígeno alcanzaría 4430 ppm. Con esto resulta una proporción de óxido de metal no precioso de aproximadamente 1,7% en peso. Con la suposición de que los óxidos presentan en promedio una densidad de 6,0 g/cm³ y la matriz de PtRh10 una densidad de 20,0 g/cm³, esta proporción en peso corresponde a una proporción en volumen de aproximadamente 5,7% en volumen. La plancha se laminó a 1100°C hasta un grosor de 2,5 mm y se calcinó durante 2 horas a 1200°C en atmósfera de aire. A pesar de la proporción en volumen inhabitualmente alta de una fase de óxido áspero la plancha se puede laminar a continuación sin dificultad en frío hasta un grosor de 1,3 mm.

2º ejemplo

Se fundieron 5 kg de platino a vacío en un crisol de óxido de circonio. Tras la fusión y desgasificación se dopó la masa fundida con 215 g de una aleación previa compuesta por Pt con 28% en peso de Zr, 2,8% en peso de Sc y 2,8% en peso de Y y se vertió en una coquilla dando barras con las dimensiones aproximadas de 40 mm x 40 mm x 150 mm. El análisis de la barra dio una composición de Pt de 10.500 ppm de Zr, 1000 ppm de Sc y 1150 ppm de Y. La barra se cepilló para eliminar los defectos de colado y se forjó a 1000°C hasta una varilla de sección transversal de 15 mm x 15 mm. A continuación se laminó la varilla a 1000°C hasta un alambre cuadrado (4 mm x mm). Según la forma de proceder indicada en las patentes DE 197 58 724 C2 y DE 100 46 456 C2 se templó el alambre durante 10 días a 1000°C en atmósfera de aire.

Mediante análisis por extracción con gas caliente (procedimiento LECO) se determinó el contenido en oxígeno siendo 4500 ppm. Con oxidación completa de la dotación de Zr en ZrO_2 , de la dotación de Sc en Sc_2O_3 así como de la dotación de Y en Y_2O_3 el contenido en oxígeno alcanzaría 4530 ppm. Se laminó adicionalmente el alambre como perfil cuadrado a 800°C. El alambre se pudo laminar sin problemas hasta una sección transversal de 2,4 x 2,4 mm. Después de un tratamiento de recocido adicional de 10 minutos a 1200°C en atmósfera de aire se procesó adicionalmente el alambre en una trefiladora convencional a 25°C. Se pudo estirar sin dificultad hasta un diámetro de 0,6 mm. En este estado el material mostró una dureza Vickers HV 0,5 = 206. Después de un tratamiento de recocido adicional durante 1 hora a 1000°C la dureza HV 0,5 fue de 79. En la sección metalográfica la textura del alambre recocido mostró una distribución uniforme de partículas de óxido redondas y alargadas con dimensiones entre < 1 µm y 3 µm a distancias de aproximadamente 1 a 3 µm. Un alambre producido de forma análoga a partir de un material de platino endurecido por dispersión con óxido según el documento DE 100 46 456.4 con 1800 ppm de Zr, 150 ppm de Sc, 170 ppm de Y y 770 ppm de oxígeno presentaría una dureza de 155 o bien tras un recocido de una hora a 1000°C una dureza de 67. La densidad se midió mediante evacuación de agua (según el principio de Arquímedes) siendo 20,42 g/cm³, que corresponde a una reducción de peso de 4,8% para un volumen dado. Adicionalmente el material se compone de hasta 1,7% en peso de óxido de metal no precioso con lo que resulta un ahorro de metal precioso total de 6,5% en peso por unidad de volumen.

A partir del alambre se fabricaron puntas de electrodos para bujías para el uso en automóviles de turismo.

3º ejemplo

Se recoció la plancha del ejemplo 1 durante 30 minutos a 1000°C en atmósfera de aire, se laminó en frío hasta un grosor de 0,5 mm y se recoció de nuevo durante 30 minutos a 1000°C. A partir de la plancha se fabricó mediante conformación y soldadura según el procedimiento por wolframio en gas inerte (véase <http://www.gleisbauwelt.de/site/schweissen/schweissverfahren.htm>) con uso de alambre de PtRh10 convencional como aporte de soldadura un revestimiento para un agitador cerámico. Se usó el agitador para llevar a cabo el ensayo de fusión en vidrios de borosilicato en un crisol calentado por inducción de PtRh10 a 1550°C. En comparación con un agitador con un revestimiento de un material de PtRh10 endurecido por dispersión con óxido convencional según las patentes DE 197 58 724 C2 y DE 100 46 456 C2 con una proporción de óxido de metal no precioso de aproximadamente 0,3% en peso se observaron después de 460 horas de funcionamiento aproximadamente 30% menos de desgaste en los bordes de las aletas del agitador. No se pudo comprobar pérdida alguna de peso medible.

4º ejemplo

Se fundieron 4,75 kg de platino y 0,25 kg de oro en atmósfera de argón en un crisol de óxido de circonio dando la aleación PtAu5. Tras la fusión de la aleación se evacuó la cámara de fusión y se añadió al fundido 210 g de una aleación previa constituida por PtAu5 con 30,5% de Ce y se vertió en una coquilla dando una barra con las dimensiones aproximadas de 30 mm x 50 mm x 160 mm. El análisis de la barra dio una composición de PtAu 5 con 10.350 ppm de Ce. La barra se cepilló para eliminar los defectos de colado y se forjó a 1100°C hasta una placa de 10 mm de grosor. A continuación se laminó la placa a 1000°C hasta una chapa de 4 mm de grosor. La plancha se templó durante 14 días a 1000°C en atmósfera de aire. Mediante análisis por extracción con gas caliente (procedimiento LECO) se determinó

ES 2 342 340 T3

el contenido en oxígeno siendo 2250 ppm. Con oxidación completa de la dotación de Ce en CeO_2 el contenido en oxígeno alcanzaría 2360 ppm. La plancha se laminó a 1050°C hasta un grosor de 2,5 mm y se calcinó durante 2 horas a 1100°C en atmósfera de aire. A continuación se pudo laminar la plancha en frío hasta un grosor de 0,8 mm.

- 5 Después de un tratamiento de recocido de 30 minutos a 1000°C se preparó a partir de la plancha un crisol para la preparación de muestras para el análisis de fluorescencia de rayos X por impresión (véase Runge, M.: “Drücken und Drückwalzen”, Bibliothek der Technik, tomo 72, editorial Moderne Industrie, Landsberg/Lech, 1993).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Punta de electrodo para bujía de un material de platino endurecido por dispersión, constituido por un componente de metal precioso y un endurecedor por dispersión, alcanzado la proporción en peso del componente de metal precioso entre 95 y 99% en peso y el componente de metal precioso de platino o de una aleación de platino se compone al menos de 55% en peso de Pt, de 0 a 30% en peso de Rh, de 0 a 15% en peso de Au y de 0 a 40% en peso de Pd, y la proporción en peso restante se compone en más de 1% en peso del endurecedor por dispersión, que se compone al menos de un metal oxidado con oxígeno en al menos 90% en peso, que se selecciona del grupo constituido por Ce, Zr, Sc e Y.

2. Punta de electrodo para bujía constituida por un material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el endurecedor por dispersión de al menos 90% en peso de metales oxidados con oxígeno más de 1% en peso de Ce.

3. Punta de electrodo para bujía constituida por un material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la aleación de platino presenta de 0 a 30% en peso de Au.

4. Punta de electrodo para bujía constituida por un material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el endurecedor por dispersión de al menos 90% en peso de metales oxidados con oxígeno se compone de 1 a 4% en peso de Zr y de 0,05 a 1% en peso de Sc o Y.

5. Punta de electrodo para bujía constituida por un material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada** porque la suma total de Sc e Y es como máximo de 1% en peso.

6. Punta de electrodo para bujía constituida por un material de platino endurecido por dispersión de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada** porque la relación en peso de Zr a la suma total de Sc e Y es de 5:1 a 20:1.

7. Punta de electrodo para bujía de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada** porque el platino o la aleación de platino se compone de Pt y de 0 a 30% en peso de Rh.

8. Procedimiento para la producción de un material de platino endurecido por dispersión para puntas de electrodo para bujía de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** porque se transforma un cuerpo macizo de una aleación de metal constituida por menos del 99% en peso de metal precioso y más de 1% en peso de metales de endurecimiento por dispersión en un material de platino endurecido por dispersión con al menos 90% de oxidación de los metales de endurecimiento por dispersión.

9. Uso de un material de platino endurecido por dispersión para puntas de electrodo para bujía de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en condiciones abrasivas.