

## HVG-Mitteilung Nr. 2061

ODS-Edelmetall-Legierungen – Gezielter Einsatz für Geräte im Glaskontakt

J. Witte, H. Bernhard, J. Schollmayer, Schott Glas, Mainz

Vortrag im Fachausschuss II der DGG am 16. Oktober 2003 in Würzburg

### Einleitung

Edelmetall-Legierungen werden in vielfältiger Weise im Glaskontakt z.B. als Glasführungssystem (Rinnen), als Läuteraggregate, zur Homogenisierung (Rührtiegel und Rührer), als Schmelztiegel und als Dosier- und Speisereinrichtungen eingesetzt.

Je nach Anforderungen der Bauteile an Formbeständigkeit oder an Färbewirkung von Legierungsbestandteilen auf die Glasschmelze, entscheidet sich die Auswahl der Legierungssysteme. In der Regel werden Legierungen auf der Basis von Pt-Rh mit einem Rh-Anteil bis 30 Gew.% oder auf der Basis von Pt-Ir mit einem Ir-Anteil von bis 5 Gew.% oder auf der Basis von Pt-Au mit einem Au-Anteil bis 5 Gew.% eingesetzt. Werden besonders hohe Anforderungen an die thermomechanischen Eigenschaften gestellt, so werden meist Pt-Rh-Legierungen seltener Pt-Ir Legierungen mit einem erhöhten Rh- bzw. Ir-Anteil eingesetzt. Das Herstellen von Halbzeugen aus diesen Legierungen erfordert einen hohen Aufwand, was das Erschmelzen der Legierung oder die Nachverarbeitung betrifft.

### ODS-Legierungen

Die Bezeichnung ODS leitet sich aus dem Englischen **Oxid-Dispersed-Strengthened** ab und bezeichnet allgemein Legierungen, die durch Oxidausscheidungen gehärtet sind (vergleichbar einer Ausscheidungshärtung), sie werden auch als oxiddispersionsgehärtete Legierungen bezeichnet. Ursprünglich stammt diese Werkstoffklasse aus dem Bereich der Eisen- oder Nickelbasislegierungen. Das Verfahren kann auch auf Edelmetall-Legierungen übertragen werden. Die Herstellung von ODS-Legierungen erfolgt meist pulvermetallurgisch über ein mechanisch legiertes Pulver. Die Oxidausscheidungen liegen als sehr fein verteilte Oxide mehr oder weniger homogen in der Metallmatrix vor. In der Regel weisen Sie eine Größe von weniger als 50 nm bis 100 nm auf.

Da die Herstellung von ODS-Legierungen aufwendig und teuer ist, finden in der Glasindustrie nur drei ODS-Legierungssysteme kommerzielle Anwendung. Es sind die Legierungen PtAu5 (d.h. 5 Gew.% Au), rein-Pt und PtRh10 (d.h. 10 Gew.% Rh).

ODS-Legierungen zeichnen sich allgemein durch eine höhere mechanische Festigkeit (Zeitstandsfestigkeit), durch einer geringe Kriechrate und durch ein reduziertes Kornwachstum bei hohen Temperaturen aus.

Bedingt durch die höhere Festigkeit der ODS-Legierungen ist es prinzipiell möglich, beim Bau von Geräten Edelmetall einzusparen. Dies muss im Einzelfall geprüft werden. ODS-EM-Legierungen werden teilweise für das Erschmelzen von optischen Gläsern mit hohen Reinheitsanforderungen eingesetzt, da bedingt durch das feinkörnige Gefüge weniger Edelmetallteilchen in die Schmelze abgesondert werden. Eine allgemeine Empfehlung kann diesbezüglich aber nicht gegeben werden, da dieses Verhalten u.a. sehr stark von der Glasart abhängig ist.

### Vergleich ODS-PtRh10-Legierungen von unterschiedlichen Herstellern

In den folgenden Vergleichen werden nur ODS-Legierung auf Basis PtRh10 betrachtet. Diese Legierungen werden von Edelmetall-Unternehmen auf unterschiedliche Weise hergestellt. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Handelsnamen der Legierungen und die Herstellungsweise zusammengefasst.

Hersteller	Handelsname der Legierung	metallurgische Herstellung
Johnson Matthey (England)	ZGS-PtRh10	pulvermetallurgisch
Heraeus (Hanau)	PtRh10-DPH	innere Oxidation
Umicore (Hanau)	PtRh10-FKS	pulvermetallurgisch
Tanaka (Japan)	ZGS-PtRh10	pulvermetallurgisch
Furuya (Japan)	FPO-PtRh10	pulvermetallurgisch
Engelhard-Clal (England, Frankreich)	ODS-PtRh10, Plativer (YR110)	pulvermetallurgisch / „thermisches Spritzen“
Saxonia (Sachsen)	DVS-PtRh10	innere Oxidation

Die meisten ODS-PtRh10 Legierungen werden pulvermetallurgisch hergestellt, d.h. Ausgangsmaterial für die Legierungen sind Edelmetallpulver oder Späne, die mit oxidischen Pulvern vermischt (d.h. mechanisch legiert), gepresst und gegläht werden. Bei den oxidischen Pulvern, die zugegeben werden (< 0.5 Gew.%), handelt es sich meist um  $ZrO_2$  und  $Y_2O_3$  bzw. Mischungen davon. Lediglich zwei Hersteller (Heraeus und Saxonia) wählen die Methode der sog. Inneren-Oxidation, um die Oxide in der Metallmatrix zu bilden. Dabei werden eine Zr-haltige PtRh10 Legierung erschmolzen und die Halbzeuge (dicke Bleche oder Folien) unter Luft bzw. unter definierten Bedingungen gegläht. Bei dieser mehrstufigen Glühbehandlung, der auch verschiedene Umformungsstufen zwischen geschaltet sind, werden die oxidischen Ausscheidung in der Metallmatrix gebildet. Bedingt u.a. durch die Herstellungsweise, die im einzelnen als Firmen Know-How nicht weiter bekannt ist, unterscheiden sich diese Legierungen trotz gleicher Legierungsbasis (PtRh10) in den thermomechanischen Eigenschaften teilweise sehr deutlich. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, entsprechend den Anforderungen an das Bauteil, die geeignete ODS-Legierung zu wählen.

### Thermomechanisches Verhalten von ODS-PtRh10-Legierungen

Um die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen ODS-PtRh10 Legierungen bei hohen Temperaturen vergleichen zu können, eignet sich der sog. Zeitstandsversuch. In diesem Versuch wird die Zeitstandsfestigkeit (Zeit bis zum Bruch) ermittelt.

Als Zeitstandsfestigkeit wird die Festigkeit bezeichnet, bei der unter konstanter Zugbelastung (und konstanter Temperatur) nach einer bestimmten Zeit der Bruch der Probe erfolgt. Die Untersuchungen sind an der Fachhochschule Jena (Institut für Werkstofftechnik) im Auftrag durchgeführt worden. Aufgrund der gewonnenen Er-

kenntnisse ist es sehr gut möglich Legierungen verschiedener Hersteller untereinander zu vergleichen. Die aus den Versuchen gewonnenen Kennwerte (Kriechrate) sind für Simulationberechnungen zur Auslegung von Bauteilen sehr wichtig, um ungewünschten Deformationen und vorzeitigem Versagen konstruktiv entgegenzuwirken.

In dem folgenden Diagramm ist die Zeitstandsfestigkeit von ODS-PtRh10-Legierungen dargestellt, zusätzlich ist in dem Diagramm auch die Zeitstandsfestigkeit von PtRh10 und PtRh20 dargestellt.

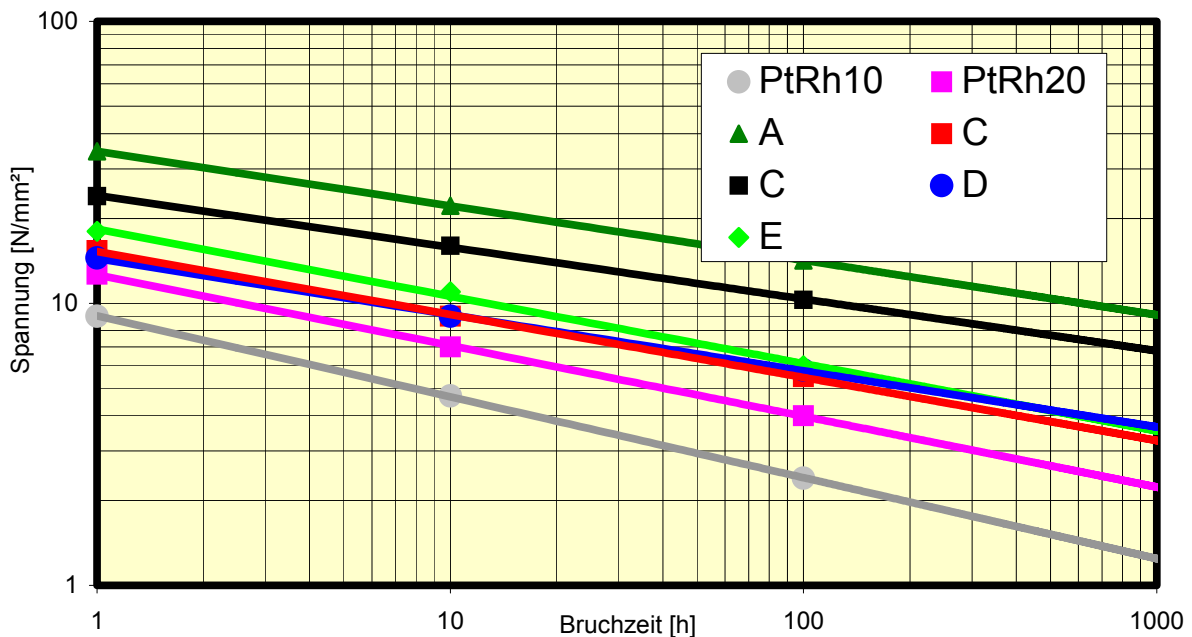


Bild 1: Zeitstandsfestigkeit von PtRh10-ODS Legierungen unterschiedlicher Hersteller bei 1450°C.

Die Zeitstandsfestigkeit von ODS-PtRh10 übersteigt deutlich die Festigkeit von PtRh10 und auch die von PtRh20 um einen Faktor von ca. 1.5 bis 6. Dem Diagramm ist deutlich zu entnehmen, wie stark sich die Zeitstandsfestigkeit der ODS-PtRh10-Legierungen unterschiedlicher Hersteller unterscheiden.

Ein prinzipielles Problem, das bei fast allen ODS-Edelmetall-Legierungen beobachtet wird, ist die schlechte Schweißbarkeit der ODS-Legierungen bzw. der Abfall der Festigkeit in der Schweißnaht bzw. in der Wärmeeinflusszone (siehe Bild 2).

Prinzipiell können ODS-Legierungen mittels konventioneller Schmelzschweißverfahren (z.B.: WIG-, Plasma-, Laser- oder Autogenschweißen) gefügt werden. Aufgrund des Aufschwemmens der oxidischen Dispersoide im Schmelzbad ist die verfestigende Wirkung in diesem Bereich deutlich reduziert. Es kann teilweise eine Abnahme der Zeitstandsfestigkeit aufgrund einer Schmelzschweißung, um bis zu 80% beobachtet werden. Damit liegt die verbleibende Festigkeit auf dem gleichen Niveau wie geschweißtes PtRh20 (kein ODS-Material). Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit Fügebereiche ohne ein vollständiges Aufschmelzen durchzuführen. Dies kann u.a. mittels Hammerschweißung erfolgen. Prinzipiell ist diese Methode aber sehr aufwendig, wenig reproduzierbar und nicht überall umsetzbar.

Von einem Hersteller gibt es eine ODS-PtRh10-Legierung (Index B), die einen deutlich geringeren Abfall der Festigkeit nach dem Schweißen aufweist. Diese Legierung besitzt somit eine höhere Restfestigkeit, die oberhalb der Festigkeit von PtRh10 bzw. PtRh20 liegt (siehe Bild 2).

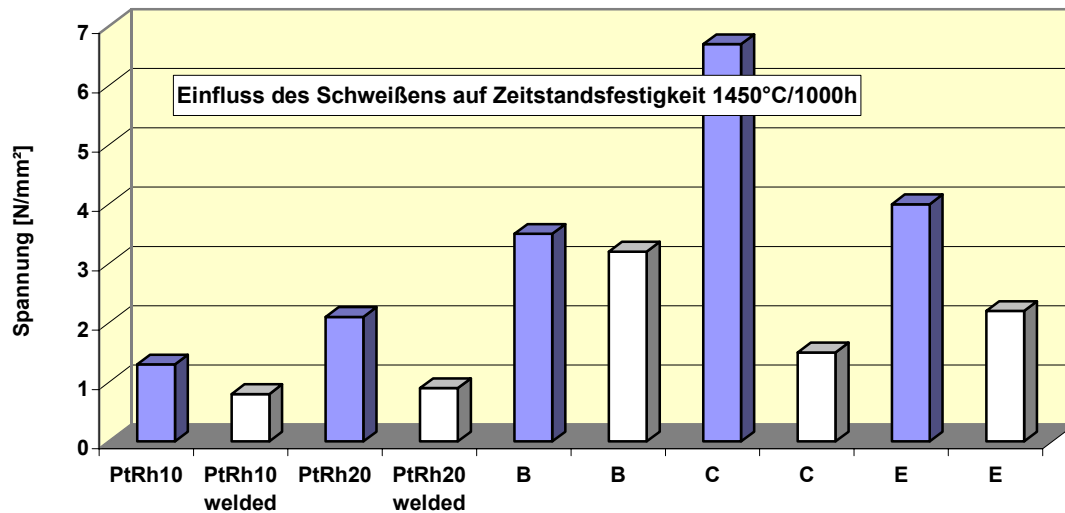


Bild 2: Einfluss des Schweißens auf die Zeitstandsfestigkeit von PtRh10-ODS.

Von entscheidender Bedeutung bzgl. der thermomechanischen Eigenschaften ist die im Zeitstandsversuch ermittelte Bruchdehnung (siehe Bild 3). Bei dieser Eigenschaft unterscheidet sich ebenfalls eine ODS-PtRh10-Legierung sehr deutlich von den anderen untersuchten Legierungen. Während PtRh10 und PtRh20 sehr duktil sind und eine Bruchdehnung im Bereich von 40% bis 50% aufweisen, zeigen die meisten untersuchten ODS-Legierungen ein fast sprödes Bruchdehnungsverhalten das weniger als 10% beträgt. Lediglich eine Legierung (Index B) zeigt eine Bruchdehnung, die um 30% liegt.

Eine hohe Zeitstandsfestigkeit und eine hohe Bruchdehnung kann offenbar nicht durch eine Legierung geleistet werden. Im Einzelfall muss ebenfalls kritisch geprüft werden, welche ODS-PtRh10-Legierung die gewünschten Anforderungen für eine bestimmte Anwendung am besten erfüllt.

Welche Bedeutung der Bruchdehnung für die Anwendung bei Bauteilen zukommt, kann eindrucksvoll an einigen typischen Schadensbildern gezeigt werden. Kappenelektroden, die z.B. häufig aus der duktilen PtIr-Legierung gefertigt werden, zeigen nach dem Einsatz häufiger stark ausgeprägte Faltenbildung. Diese Falten reißen allerdings selten bzw. nie auf, so dass keine negative Auswirkung im Betrieb festgestellt werden kann. Eine Kappenelektrode, die mit Pt-ODS (rein Pt) mit einer recht geringen Festigkeit überzogen wurde, zeigte ebenfalls die Faltenbildung, wobei die Falten im Bereich der starken Umformung aufgerissen sind und zum Ausfall des Bauteils führten. Die gleiche Elektrode aus einer festeren ODS-Pt Legierung (rein-Pt)

zeigt aufgrund der höheren Festigkeit keine Faltenbildung und somit auch kein Versagen.

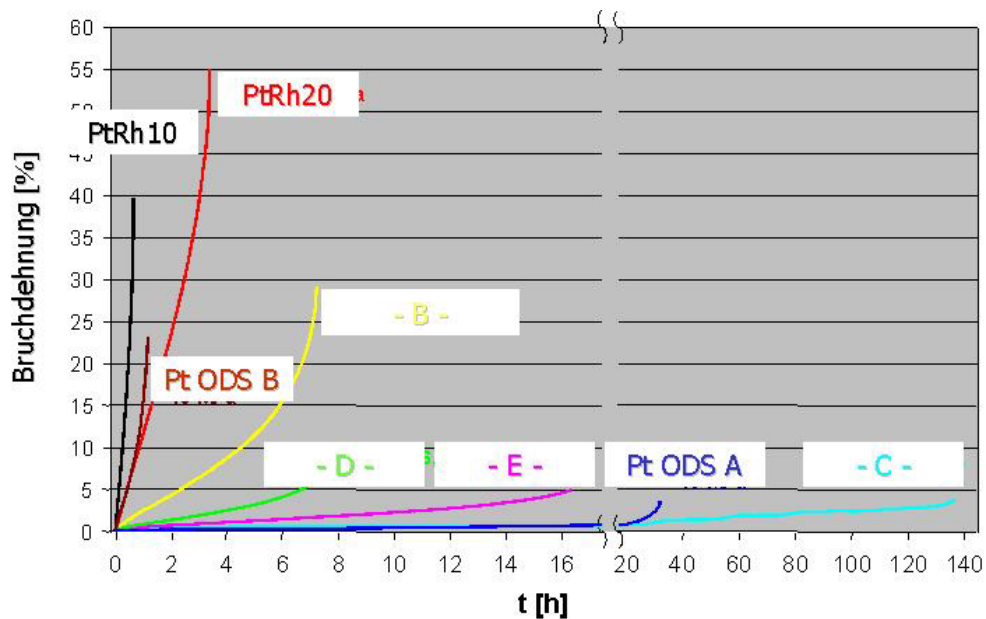


Bild 3: Im Zeitstandsversuch ermittelte Bruchdehnung von verschiedenen PtRh10-ODS Legierungen unterschiedlicher Herstellung bei 1450°C

Durch die typischen hohen Anwendungstemperaturen entstehen im Material mechanische Spannungen, welche hervorgerufen werden durch die thermische Ausdehnung des Materials (Bsp.: Die thermische Dehnung eines 1m langen Pt-Bauteils beträgt bei einem Temperaturunterschied von 1400 K ca. 15 mm d.h. ca. 1.5 % !). Das Material versucht diese Spannungen durch Kriechen (d.h. durch mech. Verformung) abzubauen. Wird bei dieser Verformung die zulässige Bruchdehnung überschritten, so reißt das Material. Aus diesem Grund sollten oder müssen konstruktive Maßnahmen ergriffen werden, um die thermische Dehnung aufzunehmen bzw. zu kompensieren. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, eine Legierung mit hoher Bruchdehnung einzusetzen und eine mittlere Zeitstandsfestigkeit zu akzeptieren.

