



(11) **EP 2 281 905 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.02.2011 Patentblatt 2011/06

(51) Int Cl.:
C22C 5/04^(2006.01) C22F 1/18^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10005962.5**

(22) Anmeldetag: **10.06.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

- **Baier, Verena**
36093 Künzell (DE)
- **Manhardt, Harald**
63486 Bruchköbel (DE)
- **Warkentin, Oliver, Dr.**
64319 Pfungstadt (DE)
- **Lupton, David Francis, Prof. Dr.**
63571 Gelnhausen (DE)

(30) Priorität: **29.06.2009 DE 102009031168**

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

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

(72) Erfinder:
• **Hortig, Uwe**
63526 Erlensee (DE)

(54) **Festigkeitserhöhung von Iridium, Rhodium und Ihren Legierungen**

(57) Wenn man Iridium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen und Rhodium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen jeweils 0,5 bis 30 ppm Bor und 0,5 bis 20 ppm Kalzium zusetzt, erhöht sich überraschenderweise

die Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen, insbesondere um 1800°C.

EP 2 281 905 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Iridium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen sowie Rhodium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen mit hoher Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen.

5

Hintergrund und Aufgabenstellung

[0002] Iridium als eines der Metalle der Platingruppe wird beispielsweise in Tiegeln zur Züchtung von Einkristallen hochschmelzender oxidischer Schmelzen, z.B. von Nd:YAG-Laserkristallen, oder in Bauteilen für die Glasindustrie eingesetzt. Für diese Anwendungen sind neben der Korrosionsbeständigkeit gegenüber oxidischen Schmelzen eine hohe Kriech- und Zeitstandfestigkeit des Iridiums bei hohen Temperaturen von entscheidender Bedeutung.

10

[0003] Eine Methode zur Erhöhung der Kriech- und Zeitstandfestigkeit von Iridium-Legierungen wird in DE 10 2005 032 591 A1 beschrieben. Es erfolgt eine Dotierung mit Molybdän, Hafnium und gegebenenfalls Rhenium, wobei die Summe aus Molybdän und Hafnium zwischen 0,002 und 1,2 Gew% beträgt (dadurch konnte die Standzeit im Vergleich zu undotiertem Iridium bei einer Belastung von 16,9 MPa auf über das Doppelte gesteigert werden.)

15

[0004] In WO 2004/007782 A1 werden Wolfram und/oder Zirkonium enthaltende Iridium-Legierungen für Hochtemperaturanwendungen beschrieben, die zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew% an weiteren Elementen wie Molybdän und Hafnium enthalten und ggf. Ruthenium mit 0,01 bis 10 Gew%.

20

[0005] In JP 56-81646 A werden Schmucklegierungen auf Platinbasis beschrieben, die Calciumborid oder Bor zur Erhöhung der Festigkeit, vor allem der Härte, nach einer Hochtemperaturbehandlung, wie z.B. Löten, enthalten.

[0006] Bei der Züchtung von einigen hochreinen Laserkristallen sind die vierwertigen Elemente Zr und Hf in den Iridium-Tiegeln nicht erwünscht, da sie zu Verunreinigungen in der Kristallschmelze führen können, welche die Lasereigenschaften im späteren Einsatz beeinträchtigen. Deshalb liegt die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die Zeitstandfestigkeit des Iridiums bei hoher Temperatur unter Beibehaltung der Duktilität und Verarbeitbarkeit des Materials zu erhöhen, ohne die genannten Elemente zu verwenden. Es ist entsprechend von Vorteil, wenn das betreffende Material auch frei von Titan ist.

25

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch die Zugabe von Kalzium und Bor im Bereich von wenigen ppm die Zeitstandfestigkeit des auf diese Weise dotierten Iridiums bei einer Temperatur von 1800 °C im Vergleich zu undotiertem Iridium um 20 bis 30 % erhöht. Es ist davon auszugehen, dass dies auch für Iridiumlegierungen sowie Rhodium und seine Legierungen erreicht wird.

30

[0008] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Teile- und Prozentangaben beziehen sich wie in der übrigen Beschreibung auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Vergleichsbeispiel:

35

[0009] 8 kg Iridium wurden in einem ZrO₂-Tiegel aufgeschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Der Iridium-Barren wurde anschließend bei 1600 bis 1700°C geschmiedet und in mehreren Schritten auf eine Enddicke von 1 mm gewalzt. Vor und zwischen den jeweiligen Walzstichen wurde der Barren bzw. das Blech auf 1400 °C erhitzt. Das Blech wies eine Härte von HV10 = 270 auf. Aus dem gewalzten Blech wurden Proben für Zeitstandversuche entnommen.

40

[0010] Für die auf diese Weise hergestellte Iridium-Charge wurde in Zeitstandversuchen bei einer Temperatur von 1800 °C eine Zeitstandkurve aufgenommen. Dabei wurden die Standzeiten bei angelegten Spannungen zwischen 6,7 und 25 MPa ermittelt und die Werte anschließend durch eine Kurve angenähert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

45

Tabelle 1: Ergebnisse der Zeitstandversuche an reinem Iridium (ohne Dotierung mit Kalzium und Bor)

Spannung [MPa]	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	Dehnrage [s ⁻¹]
6,7	1403,7	18,2	3,2 · 10 ⁻⁸
8,3	385,9	22,3	1,2 · 10 ⁻⁷
9,5	225,0	23,9	2,6 · 10 ⁻⁷
10	95,0	36,9	6,4 · 10 ⁻⁷
13	56,8	50,0	9,4 · 10 ⁻⁷
16	17,48	22,4	1,6 · 10 ⁻⁶
18	10,1	> 50	1,4 · 10 ⁻⁵

50

55

EP 2 281 905 A1

(fortgesetzt)

Spannung [MPa]	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	Dehnrage [s ⁻¹]
21	4,38	98,8	$2,7 \cdot 10^{-5}$
23	1,67	13,5	$1,5 \cdot 10^{-5}$
25	0,73	59,8	$2,0 \cdot 10^{-4}$

[0011] Die Standzeiten bewegen sich in einem Bereich von 1403,7 h (ca. 58,5 Tage) bei 6,7 MPa bis 0,73 h bei 25 MPa und sinken mit zunehmender Spannung. Während die Dehnrage mit steigender Spannung zunimmt, zeigen die Bruchdehnungen keine signifikante Tendenz.

[0012] Aus der ermittelten Zeitstandkurve ergeben sich für vorgegebene Standzeiten folgende interpolierte Werte für die Zeitstandfestigkeit:

Tabelle 2: Werte aus der Zeitstandkurve der undotierten Ir-Charge

Standzeit [h]	Zeitstandfestigkeit [MPa]	Dehnrage [s ⁻¹]
10	16,9	$6,5 \cdot 10^{-6}$
100	11,0	$5,6 \cdot 10^{-7}$
1000	7,2	$4,9 \cdot 10^{-8}$

1. Ausführungsbeispiel:

[0013] 8 kg Iridium wurden in einem ZrO₂-Tiegel aufgeschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Kurz vor dem Abguss wurde eine mit ca. 0,08 g (10 ppm) Kalzium und 0,08 g (10 ppm) Bor gefüllte Tasche aus Pt-Folie (20 mm x 20 mm x 0,05 mm) in die Schmelze gegeben.

[0014] Der Iridium-Barren wurde anschließend analog zur undotierten Iridium-Charge im Vergleichsbeispiel geschmiedet und auf eine Enddicke von 1 mm gewalzt. Die Härte der Bleche lag zwischen HV10 = 226 und 242. Aus dem gewalzten Blech wurden Proben für Zeitstandversuche und Analysen entnommen.

[0015] Auf diese Weise wurden insgesamt sieben Chargen Iridium hergestellt und untersucht. Mithilfe von GDL-Analysen (Glow Discharge Lamp) wurden zunächst die Gehalte an Kalzium und Bor bestimmt. Die Analyse-Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Gehalt an Kalzium und Bor ist für alle Chargen nahezu identisch.

Tabelle 3: Ergebnisse der GDL-Analysen: Ca- und B-Gehalte der dotierten Ir-Chargen

Charge	Gehalt an Ca [ppm]	Gehalt an B [ppm]
A	-	-
B	-	-
C	4	3
D	4	3
E	4	3
F	4	3
G	5	3

[0016] Ausgehend von der Zeitstandkurve der undotierten Iridium-Charge wurden Zeitstandversuche bei einer Temperatur von 1800 °C und einer angelegten Spannung von 16,9 MPa durchgeführt. Im Vergleich zur Standzeit der undotierten Iridium-Charge von 10 h (Tabelle 2) wurden für die dotierten Chargen deutlich höhere Standzeiten von 17,93 bis zu 56,52 h erreicht (Tabelle 4).

[0017] Neben dem Anstieg der Standzeiten konnte außerdem eine tendenzielle Zunahme der Bruchdehnungen im Vergleich zum undotierten Iridium beobachtet werden. Der Minimalwert der gemessenen Bruchdehnungen liegt bei 23 %, während ein Maximalwert von 73 % erreicht wurde. Die Dehnraten der dotierten Iridium-Chargen liegen zwischen $8,3 \cdot 10^{-7}$ und $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

EP 2 281 905 A1

Tabelle 4: Ergebnisse der Zeitstandversuche bei 1800 °C und einer Spannung von 16,9 MPa

Charge	Standzeiten [h]	Bruchdehnung [%]	Dehnrate [s ⁻¹]
A	32,85	55	2,7 · 10 ⁻⁶
	45,39	51	1,5 · 10 ⁻⁶
	33,47	44	1,2 · 10 ⁻⁶
B	22,48	51	2,2 · 10 ⁻⁶
	17,93	68	2,2 · 10 ⁻⁶
	19,30	64	3,4 · 10 ⁻⁶
C	50,65	65	1,3 · 10 ⁻⁶
	38,66	48	1,2 · 10 ⁻⁶
	56,52	73	1,0 · 10 ⁻⁶
D	29,94	73	2,0 · 10 ⁻⁶
	18,88	56	2,2 · 10 ⁻⁶
	42,67	29	9,8 · 10 ⁻⁷
E	54,89	46	8,3 · 10 ⁻⁷
	29,03	23	1,0 · 10 ⁻⁷
	34,89	35	1,2 · 10 ⁻⁶
F	53,79	56	9,0 · 10 ⁻⁷
	35,66	39	1,1 · 10 ⁻⁶
	29,32	45	1,5 · 10 ⁻⁶
G	19,31	57	2,1 · 10 ⁻⁶
	47,02	35	7,1 · 10 ⁻⁷
	43,83	38	1,2 · 10 ⁻⁶

2. Ausführungsbeispiel

[0018] Für die Charge F aus dem 1. Ausführungsbeispiel wurde bei einer Temperatur von 1800 °C zusätzlich zu dem Zeitstandversuch bei 16,9 MPa eine Zeitbruchlinie aufgenommen. Die angelegten Spannungen bewegten sich dabei in einem Bereich zwischen 14 MPa und 25 MPa. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Zeitstandversuche bei verschiedenen Spannungen

Spannung [MPa]	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	Dehnrate [s ⁻¹]
14,0	95,53	28	2,6 · 10 ⁻⁷
16,9	39,59	47	1,2 · 10 ⁻⁶
18,5	21,71	75	1,5 · 10 ⁻⁶
20,0	14,43	69	2,4 · 10 ⁻⁶
23,0	8,81	69	9,0 · 10 ⁻⁶
25,0	3,44	76	1,7 · 10 ⁻⁵

[0019] Nach Ermittlung der Zeitbruchlinie ergaben sich für vorgegebene Standzeiten folgende interpolierte Zeitstandfestigkeitswerte:

Tabelle 6: Werte aus der Zeitstandkurve der mit Kalzium und Bor dotierten Ir-Charge

Standzeit [h]	Zeitstandfestigkeit [MPa]	Dehnrate [s ⁻¹]
10	21,3	$5,0 \cdot 10^{-6}$
100	14,3	$3,1 \cdot 10^{-7}$
1000	9,5	$1,8 \cdot 10^{-8}$

[0020] Bei Vergleich dieser Festigkeitswerte mit denen von reinem Iridium bei gleichen Standzeiten wird bei allen Standzeiten eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit von mindestens 23 % erreicht. Die Dehnraten der interpolierten Werte liegen vor allem bei den geringeren Spannungen deutlich unter denen des reinen Iridiums. Bezüglich der gemessenen Bruchdehnungen werden teilweise fast dreifach höhere Werte erreicht als bei reinem Iridium.

Patentansprüche

1. Iridium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen, Rhodium und dessen Zr- und Hf-freie Legierungen, zusätzlich enthaltend 0,5 bis 30 ppm Bor und 0,5 bis 20 ppm Kalzium.
2. Verfahren zum Erhöhen der Zeitstandfestigkeit von Iridium und dessen Legierungen sowie von Rhodium und dessen Legierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Metallen oder deren Zr- und Hf-freien Legierungen Bor und Calcium zugesetzt werden.
3. Verwendung von Kalzium und Bor zum Erhöhen der Zeitstandfestigkeit von Iridium und dessen Zr- und Hf-freien Legierungen sowie von Rhodium und dessen Zr- und Hf-freien Legierungen.
4. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,5 bis 30 ppm Bor und 0,5 bis 20 ppm Kalzium zugesetzt werden.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 00 5962

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 970 450 A (LIU CHAIN T ET AL) 20. Juli 1976 (1976-07-20) * Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-4	INV. C22C5/04 C22F1/18
X	E.K. OHRINER: "Purification of Iridium by Electron Beam Melting" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, Nr. 461, 26. Juli 2007 (2007-07-26), Seiten 633-640, XP002603403 USA * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-4	
A	Y.F. GU ET AL: "Microstructures and Fracture behaviours of B-Free and B-Doped Ir3Nb (L1) Intermetallic Compounds" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 1. Januar 2002 (2002-01-01), XP002603404 * das ganze Dokument *	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C C22F
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Oktober 2010	Prüfer Brown, Andrew
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 00 5962

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-10-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3970450	A	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102005032591 A1 **[0003]**
- WO 2004007782 A1 **[0004]**
- JP 56081646 A **[0005]**