

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
03. Februar 2022 (03.02.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/020869 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

<i>B22F 3/24</i> (2006.01)	<i>C23C 14/34</i> (2006.01)
<i>B22C 3/00</i> (2006.01)	<i>C23C 14/58</i> (2006.01)
<i>B22F 5/00</i> (2006.01)	<i>C23C 24/08</i> (2006.01)
<i>B22F 7/00</i> (2006.01)	<i>G03F 7/20</i> (2006.01)
<i>B22F 7/06</i> (2006.01)	<i>H01J 9/02</i> (2006.01)
<i>B22F 7/08</i> (2006.01)	<i>H01J 61/073</i> (2006.01)
<i>C23C 14/16</i> (2006.01)	<i>H05B 3/12</i> (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2021/060254

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2021 (20.07.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM 50153/2020 31. Juli 2020 (31.07.2020) AT

(71) Anmelder: **PLANSEE SE** [AT/AT]; Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(72) Erfinder: **MAYR-SCHMOELZER, Bernhard**; c/o Plansee SE, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(74) Anwalt: **CIESLA, Bettina** et al.; c/o Plansee Group Service GmbH, Metallwerk-Plansee-Str. 71, 6600 Reutte (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE COMPONENT

(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATURKOMPONENTE

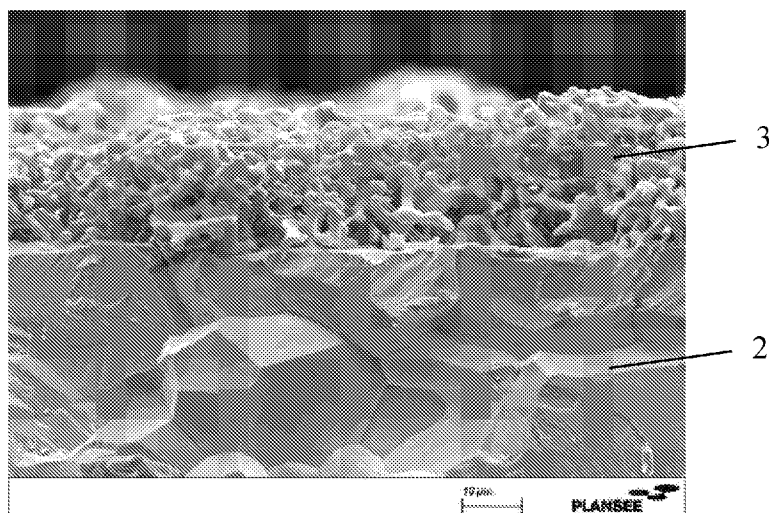


Fig. 2a

(57) Abstract: The invention relates to a high-temperature component (1) made of a refractory metal or a refractory metal alloy, having a coating (3) for increasing thermal emissivity. The coating (3) consists essentially of tungsten and rhenium, i.e. of at least 55 wt.% rhenium and at least 10 wt.% tungsten, and has a Re_3W phase of at least 35 wt.%.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturkomponente (1) aus einem Refraktärmetall oder einer Refraktärmetalllegierung mit einer Beschichtung (3) zur Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades. Die Beschichtung (3) besteht im Wesentlichen aus Wolfram und Rhenium, dabei aus mindestens 55 wt.% Rhenium und mindestens 10 wt.% Wolfram und weist eine Re_3W -Phase von zumindest 35 wt.% auf.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2022/020869 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Hochtemperaturkomponente

Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturkomponente aus einem Refraktärmetall oder einer Refraktärmetalllegierung mit den Merkmalen des
5 Oberbegriffs von Anspruch 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturkomponente.

Bei vielen Komponenten, die in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden, wie beispielsweise bei Heizleitern für die physikalische oder chemische
10 Gasphasenabscheidung, Elektroden von Gasentladungslampen oder bei Röntgendrehanoden wird die in der Komponente entstehende Wärme mittels Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben. Die abgegebene Energie ist dabei proportional zum thermischen Emissionsgrad der abstrahlenden Oberfläche. Dieser Wert gibt an, wieviel Strahlung ein Körper im Verhältnis zu
15 einem idealen schwarzen Körper emittiert. Je höher der thermische Emissionsgrad einer Oberfläche, desto mehr thermische Strahlungsleistung kann ein Körper über diese Oberfläche abgeben.

Analoges gilt für die Absorption thermischer Strahlungsleistung: da Emissions- und Absorptionsvermögen eines Körpers proportional sind, absorbiert ein
20 Körper mit hohem thermischen Emissionsgrad auch mehr Strahlungsleistung als ein Körper mit geringerem thermischen Emissionsgrad.

Bei technischen Oberflächen, über welche ein Wärmeübergang mittels Strahlung stattfinden soll, ist man bestrebt, einen möglichst hohen thermischen
25 Emissionsgrad zu erzielen. Durch ein verbessertes Abstrahlvermögen kann die gleiche Strahlungsleistung bei niedrigerer Bauteiltemperatur abgegeben werden. Um eine vorgegebene Strahlungsleistung zu erzielen, kann deshalb ein Bauteil mit hohem thermischen Emissionsgrad bei einer niedrigeren Betriebstemperatur betrieben werden als ein entsprechendes Bauteil mit einem
30 kleineren thermischen Emissionsgrad. Niedrigere Bauteiltemperaturen wirken sich generell positiv auf die Lebensdauer des Bauteils und positiv auf die Prozessstabilität aus.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Ansätze zur Erzielung eines höheren thermischen Emissionsgrades bekannt, ein bekannter Ansatz zielt auf eine Vergrößerung der mikroskopischen Oberfläche der Abstrahlungsfläche ab. Ein Beispiel dafür ist WO2014023414 (A1), in der ein Heizleiter mit einer mittels
5 eines Slurry-Verfahrens aufgetragenen porösen Sinterbeschichtung aus Wolfram beschrieben wird. Durch die poröse Sinterbeschichtung aus Wolfram kann der thermische Emissionsgrad im Wellenlängenbereich 1700-2500 nm auf ca. 0.34 verbessert werden; im Vergleich dazu liegt der thermische Emissionsgrad einer glatten Wolfram-Oberfläche bei Raumtemperatur in
10 diesem Wellenlängenbereich bei ca. 0.16.

EP1019948 (B1) beschreibt eine Anode einer Hochdruckgasentladungslampe, die mit einer metallischen Beschichtung mit dendritischer Struktur versehen ist. Die nadelförmigen Kristallite der dendritischen Struktur vergrößern ebenfalls die Oberfläche der Anode. Es soll ein thermischer Emissionsgrad von bis zu 0.8
15 erzielt werden können. Dendritische Strukturen sind allerdings sehr aufwendig und teuer in der Herstellung.

Ein genereller Nachteil der zuvor genannten Beschichtungslösungen mit Strukturen im unteren μm Bereich liegt in der Degradation der Beschichtungen mit fortschreitender Einsatzdauer. Insbesondere bei Betriebstemperaturen
20 $>1500^\circ\text{C}$ kommt es aufgrund von Sintervorgängen zu einer stetigen Verringerung der Oberfläche und damit verbunden einer Verringerung des thermischen Emissionsgrades. Ansätze, bei denen die Oberfläche auf einer Skala mit mehreren 100 μm beispielsweise mittels Laser strukturiert wird, damit Sintervorgänge vermieden werden können, sind sehr kostenintensiv.

25 Neben der geometrischen Optimierung der Oberfläche wird an der Weiterentwicklung geeigneter Beschichtungswerkstoffe zur Erhöhung des thermischen Emissionsgrades gearbeitet.

WO2018204943 (A2) beschreibt eine Hochtemperaturkomponente aus einem Refraktärmetall mit einer Beschichtung, die Tantalnitrid und / oder
30 Zirkoniumnitrid und Wolfram mit einem Wolfram-Gehalt zwischen 0 bis 98% wt.%. (Gewichts-Prozent) aufweist. Es soll ein thermischer Emissionsgrad von bis zu 0.8 erzielt werden können.

DE102009021235 (B4) offenbart eine Elektrode für eine Entladungslampe mit einer Beschichtung, bei der in eine keramische Matrix-Schicht Wolfram-Partikel eingebettet sind.

Beiden zuvor genannten Beschichtungen ist gemeinsam, dass sie für thermisch
5 hochbelastete Komponenten wie Heizleitern, die in Beschichtungsanlagen, insbesondere MOCVD-Anlagen (von engl. *metal-organic chemical vapour deposition*) eingesetzt werden und im Betrieb Temperaturen $> 2000^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt sind, nicht geeignet sind.

US 2002/0079842 (A1) beschreibt eine Elektrode für eine
10 Hochdruckgasentladungslampe, die mit Rhenium beschichtet sind. Rhenium hat im Vergleich zu Wolfram einen höheren thermischen Emissionsgrad, ist aber sehr teuer. Zum aufgetragenen Rhenium kann aus Kostengründen Wolfram zugesetzt werden. Der thermische Emissionsgrad der entstehenden Mischung nimmt durch eine Beimengung von Wolfram gegenüber reinem
15 Rhenium ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Hochtemperaturkomponenten weiterzuentwickeln sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben bereitzustellen. Die Hochtemperaturkomponente soll sich durch einen hohen
20 thermischen Emissionsgrad auszeichnen und für Betriebstemperaturen um bzw. höher als 2000°C geeignet sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Hochtemperaturkomponente mit den Merkmalen von Anspruch 1 bzw. durch ein Verfahren mit den Merkmalen von
25 Anspruch 10. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die im Rahmen dieser Anmeldung betrachteten Anwendungen sind Anwendungen mit Betriebstemperaturen von typischerweise $1000\text{--}2500^{\circ}\text{C}$ oder
30 darüber. Darunter fallen insbesondere Anwendungen in der Lichttechnik (etwa Elektroden in Hochdruckentladungslampen), der Ofentechnik (etwa Heizleiter, Ofeneinbauten, Chargiereinrichtungen, Tiegel), und der Medizintechnik (etwa Röntgendrehanoden).

Die beteiligten Komponenten mit hohen Betriebstemperaturen werden im Rahmen dieser Anmeldung als Hochtemperaturkomponenten bezeichnet. Für genannte Hochtemperaturanwendungen werden in der Regel Refraktärmetalle oder Refraktärmetalllegierungen eingesetzt. Unter

5 Refraktärmetallen werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung die Metalle der 4. Gruppe (Titan, Zirkonium und Hafnium), der 5. Gruppe (Vanadium, Niob, Tantal) und der 6. Gruppe (Chrom, Molybdän, Wolfram) des Periodensystems sowie Rhenium verstanden. Unter Refraktärmetalllegierungen sind Legierungen mit wenigstens 50 at. % (Atom-Prozent) des betreffenden

10 Elements gemeint. Diese Werkstoffe weisen unter anderem eine ausgezeichnete Formbeständigkeit bei hohen Einsatztemperaturen auf. Die Hochtemperaturkomponente basiert auf Refraktärmetall oder einer Refraktärmetalllegierung. Damit ist zum Ausdruck gebracht, dass die Hochtemperaturkomponente im Wesentlichen, d.h. zu wenigstens 50 at. %,

15 bevorzugt zu größer 95 at. % aus Refraktärmetall besteht. Besonders bevorzugt besteht die Hochtemperaturkomponente vollständig aus Refraktärmetall bzw. Refraktärmetalllegierung sowie den üblichen Verunreinigungen. An die eigentliche Hochtemperaturkomponente können Anbauteile anschließen. Die Hochtemperaturkomponente kann beispielsweise Teil eines Verbund-Bauteils

20 sein.

Ein aufgrund seiner Hitzebeständigkeit besonders bevorzugter Werkstoff für die Hochtemperaturkomponente ist Wolfram beziehungsweise eine Wolframlegierung.

25

Eine gattungsgemäße Hochtemperaturkomponente weist eine Beschichtung zu Erhöhung des thermischen Emissionsgrades auf. Dabei kann die Beschichtung auf der ganzen Komponente oder nur auf Teilen davon aufgebracht sein.

30 Erfindungsgemäß besteht die Beschichtung zur Erhöhung des thermischen Emissionsgrades im Wesentlichen aus Wolfram und Rhenium, wobei der Anteil des Rhenium mindestens 55 wt.% beträgt und der Anteil des Wolframs mindestens 10 wt.% beträgt (Grenzwerte miteingeschlossen). In anderen Worten ist der Anteil des Rheniums also zwischen 55 wt.% und 90 wt.%, Rest

Wolfram; bevorzugt liegt der Anteil des Rheniums zwischen 60 wt.% und 85 wt.%, besonders bevorzugt liegt der Anteil des Rheniums zwischen 65 und 80 wt.%.

„Im Wesentlichen“ bedeutet hier, dass die Hauptbestandteile Wolfram und Rhenium sind. Die Beschichtung kann in geringen Mengen andere Bestandteile sowie übliche Verunreinigungen enthalten. Als Verunreinigungen können beispielsweise Oxide, Nitride oder Karbide, sowie Metalle wie Molybdän, Eisen, Kupfer, Tantal und Niob enthalten sein. Der Anteil der Hauptbestandteile Wolfram und Rhenium liegt aber bevorzugt über 95 wt.%, insbesondere über 98 wt.%.

Erfindungsgemäß liegen Wolfram und Rhenium in der Beschichtung zumindest teilweise in Form einer kubischen Re_3W -Phase vor, d.h. die Beschichtung weist eine kubische Re_3W -Phase von mindestens 35 wt.%, insbesondere von mindestens 40 wt.%, besonders bevorzugt von mindestens 50 wt.%, ganz besonders bevorzugt von mindestens 70 wt.% auf.

Re_3W ist eine intermetallische Phase mit kubischem Kristallsystem und abgesehen von der Gitterkonstante äquivalent zur kubischen $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ -Phase. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter der Re_3W -Phase auch die kubische $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ -Phase verstanden.

Die verschiedenen Phasen im binären Phasendiagramm Wolfram-Rhenium sind Fig. 1 zu entnehmen. Phasen, in denen das Material in Mischkristall-Form vorliegt, sind eingeklammert, Phasen ohne Klammer sind intermetallische Phasen. Diese zeigen im Unterschied zu Mischkristallen Gitterstrukturen, die sich von denen der konstituierenden Metalle unterscheiden und in denen zwischen den einzelnen Metallatomen eine Mischbindung aus einem metallischen Bindungsanteil und geringeren Atombindungs- bzw. Ionenbindungsanteilen vorliegt. Die Re_3W Phase (bzw. $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ -Phase) ist im Phasendiagramm mit χ bezeichnet.

Es zeigt sich überraschenderweise, dass bei Vorliegen einer Mindestmenge an Re_3W -Phase der thermische Emissionsgrad signifikant erhöht ist. Der thermische Emissionsgrad von Wolfram mit einer glatten Oberfläche beträgt bei

- Raumtemperatur im Wellenlängenbereich 1700-2500 nm ca. 0.16, der entsprechende thermische Emissionsgrad von Rhenium beträgt ca. 0.18. Der Fachmann würde daher erwarten - vgl. dazu auch US200200779842 (A1) -, dass mit sinkendem Anteil von Rhenium der thermische Emissionsgrad
- 5 abnimmt. Das ist überraschenderweise aber nicht der Fall. Der thermische Emissionsgrad ist für Rhenium Konzentrationen im beanspruchten Bereich zwischen 55 und 90 wt.% Rhenium deutlich größer als jener Wert, den man für diese Rhenium-Konzentration bei einer linearen Interpolation zwischen dem thermischen Emissionsgrad von Wolfram und Rhenium erwarten würde. Bei
- 10 Vorliegen eines sehr hohen Anteils der Re_3W -Phase kann für bestimmte Rhenium-Konzentrationen ein thermischer Emissionsgrad erzielt werden, der sogar größer ist als jener von reinem Rhenium, also ein Wert größer als 0.18. In den Versuchen der Anmelderin wurde das Maximum für den thermischen Emissionsgrad etwa zwischen 70 und 80 wt.% Rhenium erzielt.
- 15 Für die quantitative Phasenanalyse wird eine repräsentative Probe aus der Beschichtung entnommen, zu einem Pulver vermahlen und das erhaltene Pulver mittels XRD (von engl. *X-ray diffraction*, Röntgendiffraktometrie) analysiert.
- 20 Die Anmelderin vermutet, dass die besonderen Eigenschaften hinsichtlich thermischen Emissionsgrad auf das Phononenspektrum der intermetallischen Re_3W -Phase zurückzuführen sind.
- 25 Der auf die Materialeigenschaften der Beschichtung zurückzuführende thermische Emissionsgrad kann ergänzend durch Maßnahmen zur Vergrößerung der mikroskopischen Oberfläche erhöht werden.
- 30 Bevorzugt ist die Beschichtung porös ausgebildet. Mit porös ist hier gemeint, dass die Beschichtung einen beträchtlichen Porenanteil von beispielsweise über 5% aufweist. Unter Porenanteil wird dabei der Flächenanteil der Poren an einer Gesamtquerschnittfläche verstanden und er wird anhand einer repräsentativen Schnittfläche einer Beschichtungs-Probe bestimmt. Durch die im Volumen der Beschichtung vorliegenden Poren ist die Oberfläche der

Beschichtung gegenüber der rein geometrischen Oberfläche vergrößert, wodurch der thermische Emissionsgrad zusätzlich erhöht wird. Eine poröse Beschichtung kann beispielsweise mittels pulvermetallurgischer Verfahren hergestellt werden.

5

Alternativ kann bereits die Oberfläche der Hochtemperaturkomponente, auf der die Beschichtung aufgebracht wird, im Vergleich gegenüber der rein geometrischen Oberfläche vergrößert sein. In dieser Variante ist also die Oberfläche der Hochtemperaturkomponente unterhalb der Beschichtung strukturiert und dadurch vergrößert. Die Strukturierung kann durch ein mechanisches, chemisches oder thermisches Verfahren erfolgen. Die Beschichtung selbst ist dabei nicht notwendigerweise porös. Die Vorbehandlung der Oberfläche der Hochtemperaturkomponente ist insbesondere für PVD-Beschichtungsverfahren (von engl. *physical vapour deposition* für physikalische Dampfabscheidung) von Interesse.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Beschichtung als Sinter-Schicht ausgebildet. Unter Sinter-Schicht wird eine Schicht verstanden, die durch ein pulvermetallurgisches Beschichtungsverfahren erhalten wird. Als Beispiel für ein pulvermetallurgisches Beschichtungsverfahren sei eine Slurry-Beschichtung genannt. Nach dem eigentlichen Auftrag des Beschichtungsstoffs in Form von Partikeln wird der Schichtauftrag durch Sintern konsolidiert. Eine Sinter-Schicht ist in der Regel porös und weist eine raue Oberfläche auf.

Die Beschichtung kann auch als PVD-Schicht ausgebildet sein. In diesem Fall wird die Beschichtung über ein geeignetes Sputter-Target in einem physikalischen Dampfabscheide-Verfahren auf der Oberfläche der Hochtemperaturkomponente erzeugt. Eine PVD-Schicht ist in der Regel glatt und dicht, weist also keine Poren auf. Zur Vergrößerung der Oberfläche kann die Oberfläche der Hochtemperaturkomponente vor der Beschichtung durch ein mechanisches, chemisches oder thermisches Verfahren strukturiert werden.

PVD- und Sinter-Schichten lassen sich wegen der sehr unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten einfach unterscheiden.

Auf Grund der Herstellung weist eine Sinter-Schicht bevorzugt eine Stärke zwischen 2 µm und 300 µm, weiter bevorzugt zwischen 3 µm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 µm und 50 µm auf.

Im Falle von PVD-Schichten kann die Stärke auch deutlich darunter liegen.

- 5 Typische Stärken von PVD-Schichten liegen zwischen 10nm und 4 µm.
Die Dicke der Beschichtung ist nicht entscheidend für die Funktion.

- Bevorzugt ist die Beschichtung deckseitig auf der Hochtemperaturkomponente ausgebildet. Das bedeutet, dass die Beschichtung die äußerste Lage an der
- 10 Oberfläche der Hochtemperaturkomponente bildet. In einem Einsatz der Hochtemperaturkomponente ist diese Lage dazu vorgesehen, an einem Wärmeübergang mittels Strahlung teilzunehmen.

Darunterliegend können weitere Schichten vorhanden sein.

15

Gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Hochtemperaturkomponente als Heizleiter ausgebildet. Im Rahmen dieser Anmeldung sind mit Heizleitern metallische Widerstandsheizler gemeint, wie sie in Wärmebehandlungsanlagen Anwendung finden. Heizleiter können aus Blech,

20 Stabmaterial, verdrehtem Draht, gebündeltem Draht oder aus Drahtgeflecht gebildet sein. Bei flächigen Heizleitern, also Heizleitern, deren Grundform einem Blech entstammt, kann es gewünscht sein, die Beschichtung lediglich auf jener Seite des Heizleiters vorzusehen, die im Betrieb des Heizleiters einem Inneren eines Ofens zugewandt ist.

- 25 Die Beschichtung bewirkt in der Anwendung auf einem Heizleiter, dass dieser aufgrund der verbesserten Wärmeabstrahlung eine vorgegebene Heizleistung bei geringerer Temperatur erbringen kann. Eine niedrigere Betriebstemperatur des Heizleiters ist in Hinblick auf die Lebensdauer vorteilhaft, da beispielsweise dadurch ein Kriechen des Werkstoffs verringert werden kann.
- 30 Besonders interessant ist die vorteilhafte Beschichtung bei Heizleitern, die in Beschichtungsanlagen, insbesondere MOCVD-Anlagen eingesetzt werden. Hier besteht aufgrund der hohen Einsatztemperaturen von > 2000°C das Risiko des Abdampfens des Heizleiter-Materials und damit verbunden das Risiko einer möglichen Kontaminierung beim Beschichtungsprozess. Nach dem aktuellen

- Stand der Technik werden diese Heizleiter entweder aus Wolfram oder aus Rhenium gefertigt, wobei die thermisch am höchsten belasteten Heizleiter aus Rhenium gefertigt werden. Beide Werkstoffe verfügen über einen geringen Dampfdruck bei hohen Temperaturen, unterscheiden sich allerdings in den thermomechanischen Eigenschaften. Deshalb wird für gewisse Anwendungen das teurere Rhenium dem kostengünstigeren Wolfram vorgezogen. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung kann der thermische Emissionsgrad eines Wolfram Heizleiters soweit erhöht und damit die Oberflächentemperatur soweit gesenkt werden, dass das Anwendungsgebiet deutlich erweitert werden kann.
- Ein entsprechend der vorliegenden Erfindung mit Rhenium und Wolfram beschichteter Heizleiter aus Wolfram ist eine wirtschaftlich sehr attraktive Alternative zu einem Heizleiter, der vollständig aus Rhenium hergestellt wird und entsprechend teuer ist. Aufgrund des vergleichsweise hohen thermischen Emissionsgrades kann er für eine vorgegebene Heizleistung bei einer vergleichsweise geringeren Temperatur betrieben werden.
- Analog ist es vorstellbar, dass die Erfindung in bestimmten Anwendungsfällen eine Substitution eines Wolfram-Heizleiters durch einen entsprechend der vorliegenden Erfindung mit Rhenium und Wolfram beschichteten Heizleiter auf der Basis von Molybdän gestattet.
- Freilich ist es auch möglich, insbesondere für Anwendungen mit besonders hohen Temperaturen, einen Rhenium- Heizleiter mit der die Re_3W Phase enthaltenden Beschichtung zu versehen, um so den thermischen Emissionsgrad zu erhöhen.
- Hier für Heizleiter diskutiert, gelten die Vorschläge bezüglich der Substrate auch für andere Hochtemperaturkomponenten.
- Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel ist die Hochtemperaturkomponente als Elektrode einer Hochdruckentladungslampe, insbesondere als Anode einer Hochdruckentladungslampe ausgebildet. Aufgrund der erfindungsgemäßen Beschichtung der Elektrode, insbesondere der Anode, kann diese im Betrieb mehr Wärme abstrahlen, was zu einer verringerten Bauteiltemperatur führt und sich vorteilhaft auf die Lebensdauer auswirkt.

- Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel ist die Hochtemperaturkomponente als Tiegel ausgebildet. Tiegel aus Refraktärmetall werden beispielsweise zur Erschmelzung von Aluminiumoxid bei der Herstellung von Saphir-Einkristallen verwendet. Dazu werden die Tiegel in
- 5 einem Hochtemperaturofen platziert und dort von Heizleitern über Strahlungswärme erwärmt. Der Wärmeübergang findet hauptsächlich über die Mantelflächen des Tiegels statt, welche die Strahlungswärme absorbieren und an das zu erschmelzende Gut weitergeben. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung koppelt ein größerer Anteil der von Heizleitern abgegebenen
- 10 Wärme in den Tiegel ein.
- Bevorzugt liegt der thermische Emissionsgrad der Beschichtung bei $\varepsilon > 0.6$, gemessen bei Raumtemperatur und für einen Wellenlängenbereich zwischen 1700-2500 nm, wie weiter unten näher erläutert.
- 15 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturkomponente. Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturkomponente die Schritte:
- Bereitstellen eines Grundkörpers der Hochtemperaturkomponente, und dann
- 20 i)
- Optional Vergrößern einer Oberfläche des Grundkörpers der Hochtemperaturkomponente,
 - Beschichten des Grundkörpers mit Wolfram und Rhenium über physikalische Gasphasenabscheidung unter Verwendung eines Wolfram
- 25 und Rhenium enthaltenden Targetmaterials, das Re_3W -Phase zu mindestens 35 wt.% aufweist
- oder
- ii)
- Optional Vergrößern einer Oberfläche des Grundkörpers der
- 30 Hochtemperaturkomponente,
- Beschichten des Grundkörpers mit Wolfram und Rhenium über physikalische Gasphasenabscheidung unter Verwendung eines Wolfram und Rhenium enthaltenden Targetmaterials,

- Wärmebehandeln des beschichteten Grundkörpers bei einer Wärmebehandlungstemperatur von wenigstens 500°C , bevorzugt wenigstens 1000°C, weiter bevorzugt über 1800°C in inerter oder reduzierender Atmosphäre oder Hochvakuum zur Ausbildung der Re₃W-Phase,
 - Optional langsames Abkühlen des beschichteten und wärmebehandelten Grundkörpers von der Wärmebehandlungstemperatur auf 800°C,
 - rasches Abkühlen des Grundkörpers auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von größer als 20 K/min zur Stabilisierung der Re₃W-Phase,
- oder
- iii)
- Beschichten des Grundkörpers mit einer Rhenium- und Wolfram-haltigen Pulvermischung mit einem Stoffmengenverhältnis von 25 at. % Wolfram zu 75 at. % Rhenium über ein pulvermetallurgisches Verfahren,
 - Wärmebehandeln des beschichteten Grundkörpers bei einer Wärmebehandlungstemperatur von wenigstens 500°C , bevorzugt wenigstens 1000°C, weiter bevorzugt über 1800°C in inerter oder reduzierender Atmosphäre oder Hochvakuum zur Ausbildung der Re₃W-Phase,
 - Optional langsames Abkühlen des beschichteten und wärmebehandelten Grundkörpers von der Wärmebehandlungstemperatur auf 800°C,
 - rasches Abkühlen des Grundkörpers auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von größer als 20 K/min zur Stabilisierung der Re₃W-Phase.
- Als Grundkörper wird die Hochtemperaturkomponente oder das Halbzeug, aus dem die Komponente hergestellt wird, vor der Beschichtung verstanden.

Es werden also drei verschiedene Verfahrensvarianten vorgeschlagen, Verfahrensvariante i) und ii) basieren auf einem PVD-Verfahren,

Verfahrensvariante iii) basiert auf einem pulvermetallurgischen Verfahren. Gemäß der Verfahrensvarianten i) und ii) wird eine Oberfläche des Grundkörpers der Hochtemperaturkomponente bevorzugt zunächst so vorbehandelt, dass die Oberfläche gegenüber der geometrischen Oberfläche vergrößert wird. Dieses „Aufräumen“ kann durch Materialabtrag an der

- Oberfläche erfolgen, beispielsweise indem die Oberfläche durch ein mechanisches Verfahren, z.B. (Sand-)Strahlen, chemisches (z.B. Ätzen oder Beizen) oder thermisches Verfahren (z.B. Laserstrukturieren) strukturiert wird. Alternativ oder zusätzlich kann die Oberflächenvergrößerung auch durch eine
- 5 Slurry-Beschichtung erfolgen. Bei einem Slurry-Verfahren werden pulverförmige Bestandteile in einer Flüssigkeit aufgeschlämmt. Mit der erhaltenen Suspension, die in der Regel auch Binder enthält, können Komponenten (hier der Grundkörper einer Hochtemperaturkomponente) durch Tauchen, Sprühen oder Pinseln oder Ähnlichem beschichtet werden. Nach einer Trocknung wird
- 10 die Beschichtung in der Regel gesintert. Die so gebildete Beschichtung ist in der Regel porös und rau. Sie bildet eine günstige Unterlage für eine darauffolgende Beschichtung. Die Slurry-Beschichtung kann beispielsweise auf Wolfram-Pulver basieren.
- 15 Anschließend wird gemäß Verfahrensvariante i) Wolfram und Rhenium auf den – optional in seiner Oberfläche vergrößerten - Grundkörper mittels physikalischer Gasphasenabscheidung aufgebracht. Als Quelle kann Wolfram und Rhenium haltiges Targetmaterial mit entsprechender Zusammensetzung verwendet werden, wobei die gewünschte Re_3W -Phase bereits im
- 20 Targetmaterial in ausreichender Menge vorhanden ist. Durch geeignete Wahl der Target-Zusammensetzung kann der bevorzugte Rhenium-Anteil in der Schicht eingestellt werden. Neben diesem Targetmaterial, bei dem bereits eine ausreichende Menge an Re_3W -Phase vorliegt und dessen Zusammensetzung dem gewünschten Wolfram-Rhenium Gehalt in der abzuscheidenden Schicht
- 25 entspricht, können alternativ auch zwei oder mehrere Targetmaterialien verwendet werden, wobei eines überwiegend bzw. ausschließlich nur aus Re_3W -Phase besteht und zum Einstellen der gewünschten Wolfram-Rhenium-Konzentration ein oder mehrere zusätzliche Targetmaterialien aus Wolfram und/oder Rhenium mit entsprechender Wolfram-Rhenium Zusammensetzung
- 30 beigestellt werden.
- Bevorzugt weist das Targetmaterial die kubische Re_3W -Phase zu mindestens 35 wt.% auf. Weiter bevorzugt beträgt der Anteil an Re_3W -Phase mindestens 40 wt.%, besonders bevorzugt mindestens 50 wt.%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 wt.%.

Als Ergebnis hat die PVD-Beschichtung einen Rhenium Anteil zwischen 55 wt.% und 90 wt.%, Rest Wolfram, wobei der Anteil an Re_3W -Phase mindestens 35 wt.% beträgt.

- 5 Diese Verfahrensvariante i) (PVD-Beschichtung mit Re_3W -Phase) kann vorteilhaft sein, wenn der Verzug von Bauteilen mit engen Bauteiltoleranzen vermieden werden soll. Die PVD-Beschichtung erfolgt nämlich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und erfordert keine Wärmebehandlung der Beschichtung.

10

Verfahrensvariante ii) ist ebenfalls ein PVD-Beschichtungsverfahren und unterscheidet sich von Variante i) dadurch, dass eine Re_3W -Phase nicht notwendigerweise im Targetmaterial vorliegt, sondern die Re_3W -Phase erst nachträglich durch Wärmebehandlung in der aufgesputterten Schicht gebildet

15

wird. Zu diesem Zweck wird der über ein physikalisches Gasphasenabscheideverfahren beschichtete Grundkörper einer Glühung bei einer Wärmebehandlungstemperatur unterzogen, welche im Phasenfeld der Re_3W -Phase liegt. Die Wärmebehandlungstemperatur liegt bei wenigstens 500°C, technologisch bevorzugt bei wenigstens 1000°C, weiter bevorzugt über 1800°C. Die Dauer der Wärmebehandlung richtet sich nach der Höhe der Wärmebehandlungstemperatur.

20

Bei Temperaturen unter 1000°C erfolgt die Ausbildung der gewünschten Phase aufgrund unzureichender Kinetik sehr langsam, was eine solche Wärmebehandlungstemperatur technologisch weniger interessant macht.

25

Gute Ergebnisse konnten bei einer Wärmebehandlungstemperatur von rund 1800°C und einer Haltezeit von 20 Stunden erzielt werden. Weitere geeignete Kombinationen von Wärmebehandlungstemperatur und Haltezeit sind dem Fachmann durch Versuche zugänglich.

30

Die Maßgabe bei der Wahl der Wärmebehandlungsparameter ist es, durch die Wärmebehandlung einen Gehalt an Re_3W -Phase in der Beschichtung von zumindest 35 wt.% einzustellen.

Insbesondere soll durch die Wärmebehandlung ein Gehalt an Re_3W -Phase in der Beschichtung von mindestens 40 wt.%, besonders bevorzugt von

mindestens 50 wt. %, ganz besonders bevorzugt von mindestens 70 wt. % erzielt werden.

Eine inerte Atmosphäre wird dabei durch Inertgase wie beispielsweise Stickstoff
5 oder Argon bei einem Druck von ca. 1 bar zur Verfügung gestellt, eine
reduzierende Atmosphäre durch beispielsweise Wasserstoff. Unter
Hochvakuum wird ein Vakuum mit einem Druck von 10^{-3} - 10^{-8} mbar verstanden.
Durch die Wärmebehandlung wird das Wolfram und Rhenium in der
aufgesputterten Schicht zumindest teilweise in eine intermetallische Re_3W -
10 Phase umgewandelt.

Nach der Wärmebehandlung wird der beschichtete Grundkörper bevorzugt von
der Wärmebehandlungstemperatur langsam auf ca. 800°C abgekühlt und ab
ca. 800°C rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Das langsame Abkühlen auf
eine Temperatur unterhalb der Wärmebehandlungstemperatur aber noch im
15 Phasenfeld der Re_3W -Phase kann technologisch vorteilhaft sein, um die
verwendete Wärmebehandlungsanlage zu schonen.

Es ist aber auch genauso möglich, direkt von der
Wärmebehandlungstemperatur rasch auf Raumtemperatur abzukühlen.
Durch das rasche Abkühlen wird die bei Raumtemperatur metastabile Re_3W -
20 Phase kinetisch stabilisiert.

Unter langsamem Abkühlen versteht man im Zusammenhang mit dieser
Anmeldung ein Abkühlen auf einer Zeitskala von wenigen Stunden,
entsprechend Abkühlraten zwischen 1 K/min und 10 K/min, typischerweise
25 unter 10 K/min.

Unter raschem Abkühlen versteht man im Zusammenhang mit dieser
Anmeldung ein Abschrecken mit Abkühlraten im Bereich von typischerweise
20 bis 150 K/min, bevorzugt größer 25 K/min, weiter bevorzugt größer 50
K/min, besonders bevorzugt größer 100 K/min.

30 Re_3W ist unterhalb von ca. 500°C eine metastabile Phase und wird durch das
rasche Abkühlen kinetisch stabilisiert. Die Verfahrensvariante ii) hat gegenüber
der Verfahrensvariante i) den Vorteil, dass kein Re_3W -haltiges Targetmaterial
benötigt wird (es kann aber natürlich ein Targetmaterial, das bereits Re_3W

aufweist, verwendet werden). Der Nachteil ist der zusätzlich benötigte Wärmebehandlungsschritt bei vergleichsweise hohen Temperaturen.

- Gemäß der Verfahrensvariante iii) wird zunächst der Grundkörper zunächst mit
- 5 einer Rhenium- und Wolfram-haltigen Pulvermischung (Stoffmengenverhältnis von Wolfram zu Rhenium rund 1:3) über ein pulvermetallurgisches Verfahren beschichtet und anschließend – analog zu Verfahrensvariante ii) - der Wärmebehandlung (das heißt, Glühen zur Ausbildung der Re_3W -Phase, rasches Abkühlen zur Stabilisierung der Re_3W -Phase) unterzogen.
- 10 Rhenium bzw. Wolfram-haltig bedeutet hier, dass das Pulver Rhenium bzw. Wolfram in metallischer Form enthält. Die Pulvermischung kann neben den beiden Metallen auch andere Bestandteile wie Binder aufweisen. Das pulvermetallurgische Verfahren kann insbesondere ein Slurry-Verfahren sein.
- 15 Durch die Wärmebehandlung wird die pulvermetallurgisch aufgetragene Schicht konsolidiert und aufgrund der für einen Sinterprozess vergleichsweise langen Prozessdauer von ca. 20 h (als geeignete Haltedauer für das Beispiel einer Wärmebehandlungstemperatur von rund 1800°C) wird ein Teil der Wolfram-Rhenium Partikel, die bei üblicherweise mit diesen Metallen verwendeten
- 20 Prozessdauern von 3-10 h in einer Mischkristall-Form vorliegen würden, in die intermetallische Re_3W -Phase umgewandelt. Nach der Wärmebehandlung wird der beschichtete Grundkörper optional langsam auf 800°C abgekühlt und danach rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Parameter der Wärmebehandlung und Abkühlung entsprechen den Parametern in
- 25 Verfahrensvariante ii). Durch das rasche Abkühlen wird die bei Raumtemperatur metastabile Re_3W -Phase kinetisch stabilisiert.

- Diese Verfahrensvariante (pulvermetallurgische Beschichtung) hat kostentechnische Vorteile gegenüber klassischen PVD Verfahren. Darüber
- 30 hinaus ist die erzielte Schichtdicke der Re_3W -Phase in der Regel höher, wodurch die Langzeitstabilität der Beschichtung positiv beeinflusst wird.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von nachfolgenden Herstellungsbeispielen und Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Phasendiagramm des binären Wolfram-Rhenium Systems,
 Fig. 2a-2d rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen im Querschnitt (Bruchflächen) (Fig. 2a und Fig. 2c) und in Aufsicht (Fig. 2b und Fig. 2d),
 5 Fig. 3 ein Diagramm mit Werten für den thermischen Emissionsgrad Epsilon (ϵ) für verschiedene Beschichtungen,
 Fig. 4a, 4b Röntgendiffraktogramme (XRD) einer erfindungsgemäßen und einer konventionell hergestellten Schicht,
 Fig. 5 schematisch eine Hochdruckentladungslampe als
 10 Ausführungsbeispiel einer Hochtemperaturkomponente,
 Fig. 6 einen Heizleiter als Ausführungsbeispiel einer Hochtemperaturkomponente,
 Fig. 7 einen Tiegel als Ausführungsbeispiel einer Hochtemperaturkomponente.

15

Herstellungsbeispiel I:

Zur Herstellung der Hochtemperaturkomponente gemäß Herstellungsbeispiel I wurden Grundkörper aus Wolfram mit Slurries verschiedener Pulvermischungen beschichtet. Dazu wurden zunächst in einen Binder von 2 wt.% Ethylcellulose
 20 in Ethanol Wolfram- bzw. Rhenium-Pulver zu einem Gesamt-Feststoffgehalt von 50 % eingewogen. Das Einrühren erfolgte mit einem Netzsch Multimaster bei 1500 U/min für 15 Minuten.

Es wurden Proben für folgende Schicht-Zusammensetzungen vorbereitet:

- 100 wt.% Wolfram
 25 10 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 20 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 30 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 40 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 50 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 30 60 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 70 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 80 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 90 wt.% Rhenium, Rest Wolfram
 100 wt.% Rhenium.

Die hier angeführten Gewichtsprozent beziehen sich auf die Einwaage der Festbestandteile Rhenium und Wolfram und entsprechen auch den Gewichtsprozenten in der Schicht, da sich die organischen Bestandteile bei der Wärmebehandlung verflüchtigen.

5

Eine anschließende Sprühbeschichtung erfolgte manuell mit ca. 20 cm Abstand auf Wolfram-Plättchen zu einer Ziel-Schichtmasse von 15 mg/cm². Die Trocknung erfolgte bei Raumluft.

Die angetrocknete Schicht wurde anschließend einer Wärmebehandlung (Glühung) unterzogen. Durch die Wärmebehandlung verflüchtigen sich organische Komponenten (z.B. Binder) und die Schicht wird konsolidiert. Die Wärmebehandlung erfolgte jeweils bei 1800°C für 20 Stunden unter einer Argon (Ar) Atmosphäre. Nach der Wärmebehandlung wird der beschichtete Grundkörper langsam schrittweise in einem Zeitraum von 10 h auf 800°C abgekühlt (entsprechend einer mittleren Abkühlrate von 1,67 K/min) und ab ca. 800°C innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur (entsprechend einer mittleren Abkühlrate von rund 40 K/min) abgeschreckt.

Für Vergleichszwecke wurden zusätzliche Proben zu 80 wt.% Rhenium, Rest Wolfram analog zu der zuvor beschriebenen Herstellungsweise hergestellt, nur mit dem Unterschied, dass sie nicht für 20 Stunden, sondern für 6 Stunden bei 1600°C unter einer Argon Atmosphäre wärmebehandelt wurden.

Die Messung des thermischen Emissionsgrades der Schichten erfolgte mit einem Solar 410 Reflectometer der Fa. Surface Optics Corporation bei Raumtemperatur und für einen Wellenlängenbereich zwischen 1700-2500 nm, da dieser infrarote Wellenlängenbereich zur Beurteilung der thermischen Abstrahlung eines Körpers besonders relevant ist.

In den nachfolgenden Tabellen werden den Messergebnissen auch bekannte Werte des thermischen Emissionsgrades von aus dem Stand der Technik bekannten Beschichtungen, beispielsweise Beschichtungen mit Tantalnitrid gemäß WO2018204943 (A2), gegenübergestellt.

Eine Auswahl von Ergebnissen ist in Tabelle 1 zusammengefasst, eine ausführlichere Darstellung findet sich im Diagramm von Fig. 1, wo der

thermische Emissionsgrad Epsilon (ϵ) in Abhängigkeit des Rhenium-Gehalts dargestellt ist.

Probe		Thermischer Emissionsgrad ϵ	Bemerkung
1	Wolfram Slurry	0.34	Stand der Technik
2	Rhenium Slurry	0.36	Stand der Technik
3	Tantalnitrid Slurry	0.89	Stand der Technik (WO2018204943), $T_{\max}=1500^{\circ}\text{C}$
4	Rhenium (80%) + Wolfram (20%)	0.35	Nur 6 h gesintert
5	Rhenium (80%) + Wolfram (20%)	0.66	20 h gesintert

Tabelle 1: Vergleich des thermischen Emissionsgrads für verschiedene Beschichtungen

5

Probe Nr.1, eine mit 100%igen Wolfram-Slurry erhaltene poröse Wolfram-Beschichtung hat einen thermischen Emissionsgrad von 0.34, Probe Nr.2, eine mit 100%igen Rhenium-Slurry erhaltene poröse Rhenium-Beschichtung hat einen thermischen Emissionsgrad von 0.36. Bei Probe Nr.3 handelt es sich um eine Beschichtung aus Tantalnitrid, die entsprechend den Angaben in WO2018204943 der Anmelderin gefertigt worden ist. Diese hat einen vergleichsweise hohen thermischen Emissionsgrad von 0.89, allerdings ist sie nur für Temperaturen bis maximal 1500°C einsetzbar. Probe Nr. 4 weist eine Beschichtung aus 80 % Rhenium, 20 % Wolfram aus, die wie oben beschrieben für Vergleichszwecken bei einer Wärmebehandlung für 6 Stunden bei 1600°C gefertigt worden ist. Diese Probe weist, wie weiter unten näher erläutert, primär Wolfram/Rhenium Mischkristalle und nur einen sehr geringen Anteil an Re_3W -Phase auf. Sie hat einen thermischen Emissionsgrad von 0.35. Probe Nr. 5 ist eine entsprechend der zuvor beschriebenen Anleitung gefertigte Beschichtung zu 80% Rhenium und 20% Wolfram (Wärmebehandlung von 20 h bei 1800°C). Der Anteil an Re_3W -Phase beträgt ca. 90 wt.%. Der thermische Emissionsgrad wurde mit 0.66 bestimmt.

Fig. 2a bis Fig. 2d zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Probe Nr. 5. Fig. 2a und Fig. 2b sind eine 1000-fache vergrößerte Abbildung, in Fig. 2c und Fig. 2d ist eine 3000-fache vergrößerte Abbildung zu sehen. Fig. 2a

und Fig. 2c zeigen eine Bruchfläche normal zur Oberfläche der Probe, Fig. 2b und Fig. 2d sind eine Aufsicht auf die Oberfläche, d.h. die Betrachtungsrichtung ist normal zur beschichteten Oberfläche. Bei den Bruchflächen erkennt man im unteren Teil der Abbildung das Substrat 2 aus Wolfram-Blechmaterial. Darüber ist die poröse Beschichtung 3 zu sehen. Die Porosität vergrößert die mikroskopische Oberfläche und trägt zu einer weiteren Erhöhung des thermischen Emissionsgrades bei.

Fig. 3 zeigt in einem Diagramm die gemessenen thermischen Emissionsgrade Epsilon (ϵ) für die eingangs genannte Versuchsserie mit verschiedenen Rhenium-Gehalten. Der Rhenium-Gehalt ist auf der Abszisse aufgetragen, auf der Ordinate ist der gemessene thermische Emissionsgrad Epsilon (ϵ) aufgetragen. Die Punkte im Diagramm bezeichnen die jeweiligen Messwerte. Die strichlierte Linie ϵ_{th} (epsilon theoretisch) markiert jene Werte für den thermischen Emissionsgrad, die man erwarten würde, wenn man den thermischen Emissionsgrad von 100 wt.% Wolfram zu 100 wt.% Rhenium linear interpolieren würde. Man sieht, dass insbesondere im Bereich zwischen 50 wt.% und 90 wt.% Rhenium die gemessenen Werte für den thermischen Emissionsgrad überraschenderweise nicht entlang dieser Geraden ϵ_{th} verlaufen, sondern darüber, teilweise sehr deutlich darüber liegen. Es ergibt sich ein Maximalwert für den thermischen Emissionsgrad im Bereich zwischen 70 und 80 wt.% Rhenium. Messungen der Anmelderin weisen darauf hin, dass die vorteilhafte Steigerung des thermischen Emissionswerts auf das Vorliegen der Re_3W -Phase zurückzuführen sein dürfte.

Dies wird anhand Tabelle 2 verdeutlicht. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer detaillierten quantitativen Phasenanalyse für Proben mit einem Rhenium Gehalt von 70 wt.% (Probe I) bzw. 80 wt.% (Probe II) dargestellt. Zur quantitativen Bestimmung der Phasen wurde ein Teil der Beschichtung der jeweiligen Probe abgeschabt, zu einem Pulver vermahlen und mittels XRD analysiert. Zum Vergleich sind auch Messwerte für Proben (Probe Ia und Probe IIa), die auf konventionellem Wege (dh. bei einer Dauer der Wärmebehandlung von 6 Stunden) hergestellt worden sind, angegeben.

Probe		Phase $W_{0.5}Re_{0.5}$	Phase Re_3W	Phase (Re)	Phase (W)	Thermischer Emissionsgrad ε
I	Re 70 wt.%, W 30 wt.%	10.5	89.5			0.64
Ia	Re 70 wt.%, W 30 wt.% (6h)	59.9	21.8		18.3	0.35
II	Re 80 wt.%, W 20 wt.%		90.4	9.6		0.66
Ila	Re 80 wt.%, W 20 wt.% (6h)	57.1	27.8		15.1	0.35

Tabelle 2: Phasenanalyse

- (W) und (Re) sind beide Mischkristall-Phasen ((W) ist ein Wolfram-Kristall mit darin gelöstem Rhenium, analog ist (Re) ein Rhenium-Kristall mit darin gelöstem Wolfram). $W_{0.5}Re_{0.5}$ ist eine intermetallische Phase und wird im Phasendiagramm auch als σ -Phase bezeichnet. Die Mengenangaben bei den Phasen sind in wt. %.
- Die Messergebnisse zeigen, dass bei den Proben mit der erfindungsgemäßen Beschichtung, die deutlich länger wärmebehandelt worden sind, der Anteil an Re_3W signifikant höher ist als bei den Proben, die bei einer Wärmebehandlungsdauer wie sie typischerweise bei pulvermetallurgischer Verarbeitung von Wolfram und Rhenium Anwendung findet, gefertigt werden. Der Anteil des Re_3W ist bei beiden Proben, Probe I (70 wt. % Rhenium) und Probe II (80 wt. % Rhenium) bei um die 90 wt. %, während der Anteil von Re_3W bei den korrespondierenden, konventionell hergestellten Proben bei 21.8 wt. % (Probe Ia) bzw. 27.8 wt. % (Probe Ila) liegt. Mit dem hohen Anteil an Re_3W verbunden ist auch ein signifikant höherer thermischer Emissionskoeffizient.

- Fig. 4a und Fig 4b zeigen Röntgendiffraktogramme (XRD) von Probe II (Fig. 4a) und Probe Ila (Fig. 4b). In den Diffraktogrammen sind Intensitätswerte in Abhängigkeit des Ablenkungswinkels 2θ angegeben (Bereich von 30 bis 65 2θ) und die gemessenen Reflexe (Peak-Werte) den vorhandenen Phasen

zugeordnet. Bei Probe II mit der erfindungsgemäßen Beschichtung überwiegt der Anteil an Re_3W .

5 Tabelle 3 demonstriert die Temperaturbeständigkeit der erfindungsgemäßen Proben. Dargestellt ist der Messwert für den thermischen Emissionsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur, zu der die Probe einem Hitze-Stresstest unterzogen worden ist. Die Proben wurden dabei für die Dauer einer Stunde bei dieser Temperatur geglüht.

Hitze-Stresstest (Temperatur)	Thermischer Emissionsgrad ϵ
Keine	0.66
2000	0.65
2200	0.58

10 **Tabelle 3: Temperaturbeständigkeit**

Die Versuchsreihen zeigten, dass der thermische Emissionsgrad bei $T=2000^\circ\text{C}$ nicht signifikant abnimmt (von 0.66, dem Wert für die Probe vor dem Hitze-Stresstest, auf 0.65) und die Beschichtung nicht degradiert. Bei $T=2200^\circ\text{C}$ wurde eine Abnahme des thermischen Emissionsgrads von ca. 12% festgestellt. Das Material hält der hohen thermischen Belastung stand, allerdings beginnt die poröse Schicht etwas zu versintern. Nichtsdestotrotz bleibt ein hoher thermischer Emissionsgrad auch bei dieser hohen Temperatur erhalten. Die erfindungsgemäße Beschichtung hält also Belastungen von 20 2000°C und darüber stand und sie kann daher für Heizfilamente bei MOCVD Anlagen verwendet werden.

Herstellungsbeispiel II:

Eine alternative Variante zur Herstellung der Beschichtung basiert auf physikalischer Gasphasenabscheidung. In dem Herstellungsbeispiel wurde ein 25 Wolfram-Plättchen zunächst mit einer herkömmlichen 100 % Wolfram Slurrschicht beschichtet. Diese dient der Oberflächenvergrößerung. Auf diese Schicht wurde mittels eines Targets, welches ca. 98% Re_3W -Phase aufweist, eine ca. 4 μm dicke Schicht mit Re_3W -Phase gesputtert. Die resultierende 30 Schicht hatte in etwa 75% wt.% Rhenium. Da ein Teil des Strahlungsaustausches auch über Teile der porösen Wolfram Struktur

geschieht, die durch die PVD-Beschichtung nicht abgedeckt werden, reichen die gemessenen Werte für den thermischen Emissionsgrad nicht ganz an die Werte im Herstellungsbeispiel I heran.

- 5 Im Folgenden werden Anwendungsbeispiele für die Hochtemperaturkomponente anhand der Fig. 5 bis Fig. 7 erläutert. In Fig. 5 ist schematisch eine Hochdruckentladungslampe 6 dargestellt. Zwischen den Elektroden - einer Kathode 5 und einer Anode 4 - bildet sich im Betrieb ein Entladungsbogen. Die Anode 4 ist im vorliegenden
- 10 Ausführungsbeispiel die Hochtemperaturkomponente 1 und ist mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung 3 versehen. Durch die Beschichtung 3 kann die Anode 4 eine höhere thermische Strahlungsleistung abgeben, wodurch sich ihre Temperatur verringert und sich die Lebensdauer erhöht. Ebenfalls kann die Kathode 5 oder sowohl die Anode 4 als auch die Kathode 5 mit der
- 15 Beschichtung 3 versehen sein. Klarerweise kann die erfindungsgemäße Beschichtung 3 zur Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades auch für andere Lampentypen eingesetzt werden.

- Fig. 6 zeigt einen Heizleiter 7 aus einem Refraktärmetall in einer beispielhaften
- 20 Anordnung als Bodenheizer eines Hochtemperaturofens. Der Heizleiter 7 wird durch direkten Stromdurchgang erhitzt und erwärmt das Innere des Hochtemperaturofens durch Abgabe von Strahlungswärme. Der Heizleiter 7 bildet im vorliegenden Ausführungsbeispiel die Hochtemperaturkomponente 1 und ist mit einer erfindungsgemäßen
- 25 Beschichtung 3 zur Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades versehen. Die Beschichtung 3 bewirkt in der Anwendung auf einem Heizleiter 7, dass dieser eine vorgegebene Heizleistung bei geringerer Temperatur erbringen kann. Dies verringert ein Kriechen des Heizleiters 7 und verlängert die Lebensdauer.

30

Fig. 7 zeigt schematisch einen Tiegel 8 aus Refraktärmetall. Tiegel aus Refraktärmetall werden beispielsweise zur Erschmelzung von Aluminiumoxid bei der Herstellung von Saphir-Einkristallen verwendet. Dazu werden die Tiegel in einem Hochtemperaturofen platziert und dort von Heizleitern über

- Strahlungswärme erwärmt. Der Wärmeübergang findet hauptsächlich über die Mantelfläche des Tiegels statt, welche die Strahlungswärme absorbieren und an das zu erschmelzende Gut weitergeben. Der Tiegel 8 bildet im vorliegenden Ausführungsbeispiel die Hochtemperaturkomponente 1 und ist mit einer
- 5 erfindungsgemäßen Beschichtung 3 zur Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades versehen. Die Beschichtung 3 in der Anwendung auf einen Tiegel 8 bewirkt, dass ein größerer Anteil der von Heizleitern abgegebenen Wärme in den Tiegel 8 einkoppelt. Der Tiegel 8 reagiert dadurch rascher auf einen Wärmeeintrag von Heizleitern.
- 10 Die Anwendung der Beschichtung 3 ist keineswegs auf die hier gezeigten Beispiele beschränkt. Die Beschichtung 3 ist generell für Hochtemperaturkomponenten vorteilhaft, an welchen ein Wärmeübergang mittels Strahlung stattfinden soll.

Liste der verwendeten Bezugszeichen:

	1	Hochtemperaturkomponente
	2	Grundkörper der Hochtemperaturkomponente
5	3	Beschichtung zur Erhöhung des thermischen Emissionsgrades
	4	Anode
	5	Kathode
	6	Hochdruckentladungslampe
10	7	Heizleiter
	8	Tiegel

Ansprüche

1. Hochtemperaturkomponente (1) basierend auf Refraktärmetall oder einer Refraktärmetalllegierung mit einer Beschichtung (3) zur Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades, wobei die Beschichtung (3) im Wesentlichen aus Wolfram und Rhenium besteht, dabei aus mindestens 55 wt.% Rhenium und mindestens 10 wt.% Wolfram besteht und die Beschichtung (3) eine Re_3W -Phase von zumindest 35 wt.% aufweist.
2. Hochtemperaturkomponente (1) nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung (3) porös ausgebildet ist.
3. Hochtemperaturkomponente (1) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Oberfläche der Hochtemperaturkomponente unterhalb der Beschichtung strukturiert ist.
4. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) als Sinter-Schicht ausgebildet ist.
5. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Beschichtung (3) als PVD-Schicht ausgebildet ist.
6. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) deckseitig auf der Hochtemperaturkomponente (1) ausgebildet ist.
7. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hochtemperaturkomponente (1) als Elektrode (4, 5) einer Hochdruckentladungslampe (6) ausgebildet ist.
8. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hochtemperaturkomponente (1) als Heizleiter (7) ausgebildet ist.
9. Hochtemperaturkomponente (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Hochtemperaturkomponente (1) als Tiegel (8) ausgebildet ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturkomponente (1) mit einer Beschichtung (3) zu Erhöhung eines thermischen Emissionsgrades, umfassend die Schritte:
- Bereitstellen eines Grundkörpers (2) der Hochtemperaturkomponente (1),
 - 5 i)
 - o Beschichten des Grundkörpers (2) mit Wolfram und Rhenium über physikalische Gasphasenabscheidung unter Verwendung eines Wolfram und Rhenium enthaltenden Targetmaterials, wobei das Targetmaterial mindestens 35 wt.% Re_3W -Phase aufweist
 - 10 oder ii)
 - o Beschichten des Grundkörpers (2) mit Wolfram und Rhenium über physikalische Gasphasenabscheidung unter Verwendung eines Wolfram und Rhenium enthaltenden Targetmaterials,
 - 15 o Wärmebehandeln des beschichteten Grundkörpers (2) bei einer Wärmebehandlungstemperatur von wenigstens 500°C in inerter oder reduzierender Atmosphäre oder Hochvakuum zur Ausbildung der Re_3W -Phase,
 - 20 o Abkühlen des Grundkörpers (2) auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von größer als 20 K/min zur Stabilisierung der Re_3W -Phase
 - oder iii)
 - 25 o Beschichten des Grundkörpers (2) mit einer Rhenium- und Wolfram-haltigen Pulvermischung mit einem Stoffmengenverhältnis von 25 at. % Wolfram zu 75 at. % Rhenium über ein pulvermetallurgisches Verfahren,
 - 30 o Wärmebehandeln des beschichteten Grundkörpers (2) bei einer Wärmebehandlungstemperatur von wenigstens 500°C in inerter oder reduzierender Atmosphäre oder Hochvakuum zur Ausbildung der Re_3W -Phase,
 - o Abkühlen des Grundkörpers (2) auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von größer als 20 K/min zur Stabilisierung der Re_3W -Phase

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei vor dem Beschichten des Grundkörpers (2) im Unterschritt i) oder ii) ein Vergrößern der Oberfläche des Grundkörpers (2) erfolgt.
- 5
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Vergrößern der Oberfläche des Grundkörpers (2) der Hochtemperaturkomponente (1) im Unterschritt i) oder ii) über eine Slurry-Beschichtung des Grundkörpers (2) erfolgt.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Vergrößern der Oberfläche des Grundkörpers (2) der Hochtemperaturkomponente (1) im Unterschritt i) oder ii) über eine mechanische, chemische oder thermische Strukturierung des Grundkörpers (2) erfolgt.
- 15
14. Verfahren nach Anspruch 10, wobei im Unterschritt iii) das Beschichten des Grundkörpers (2) über ein Slurry-Verfahren erfolgt.

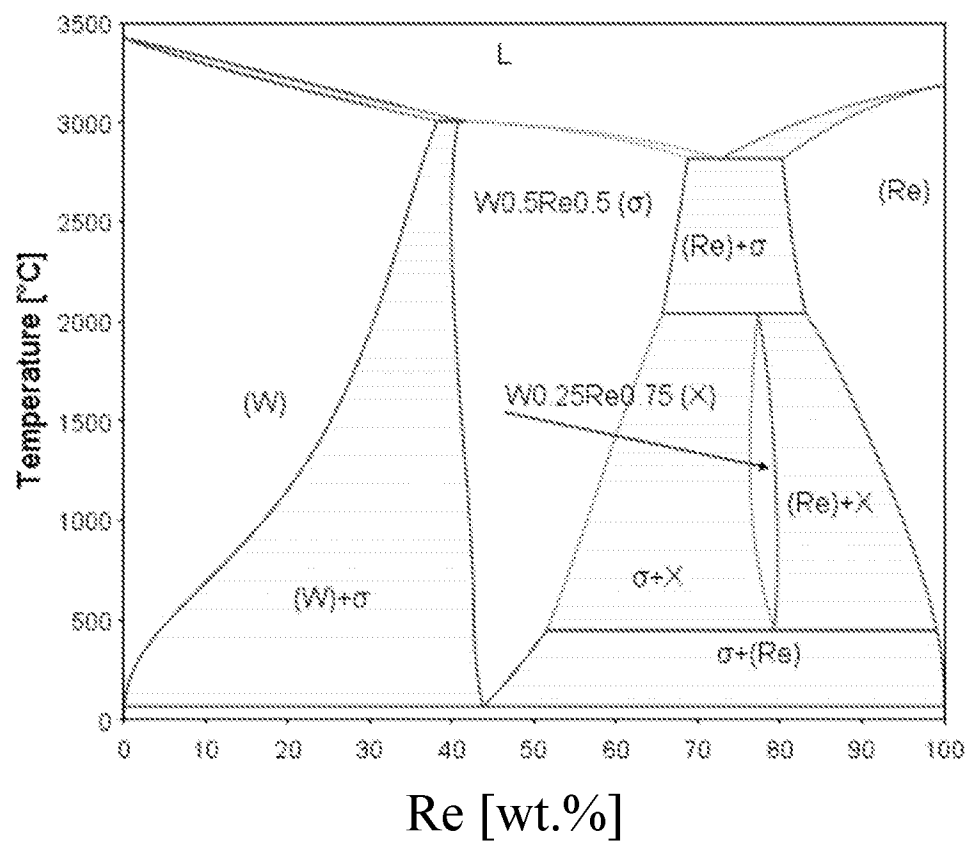


Fig. 1

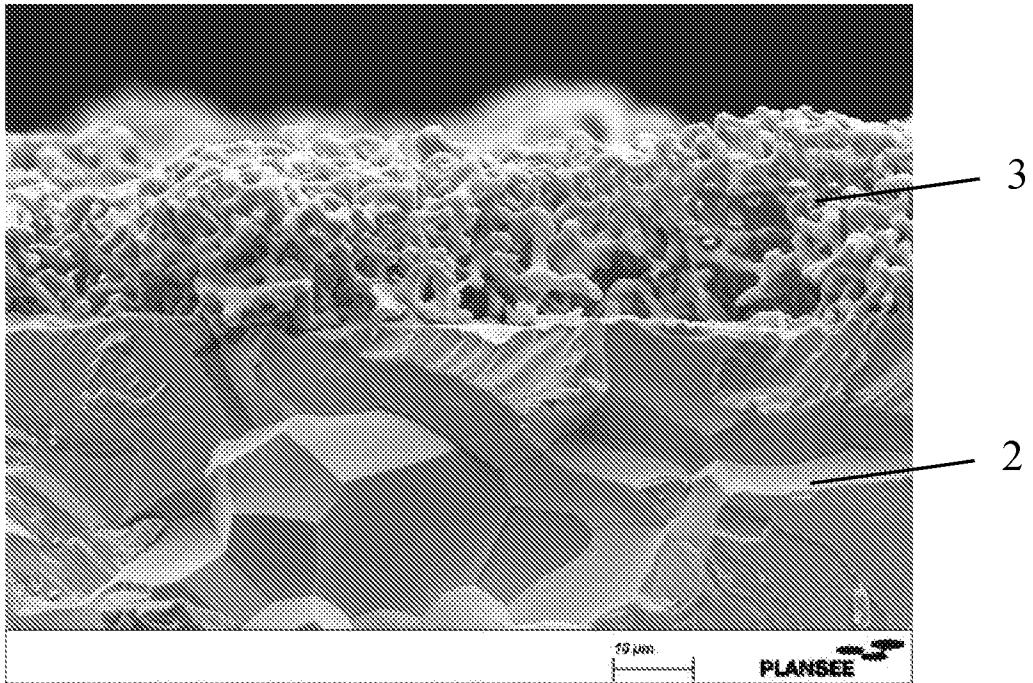


Fig. 2a

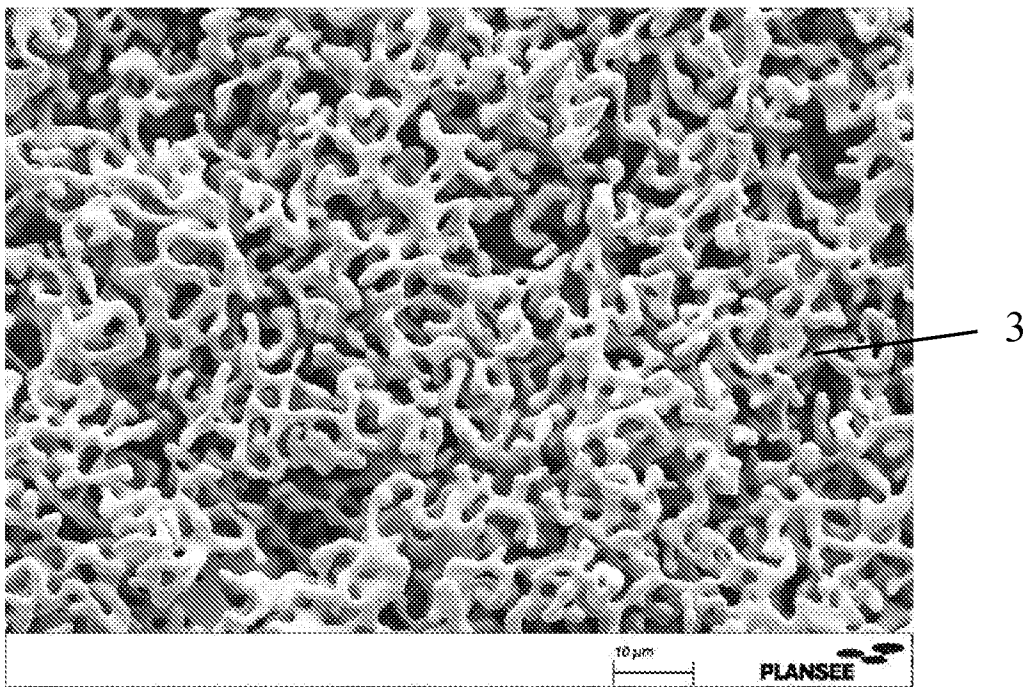


Fig. 2b

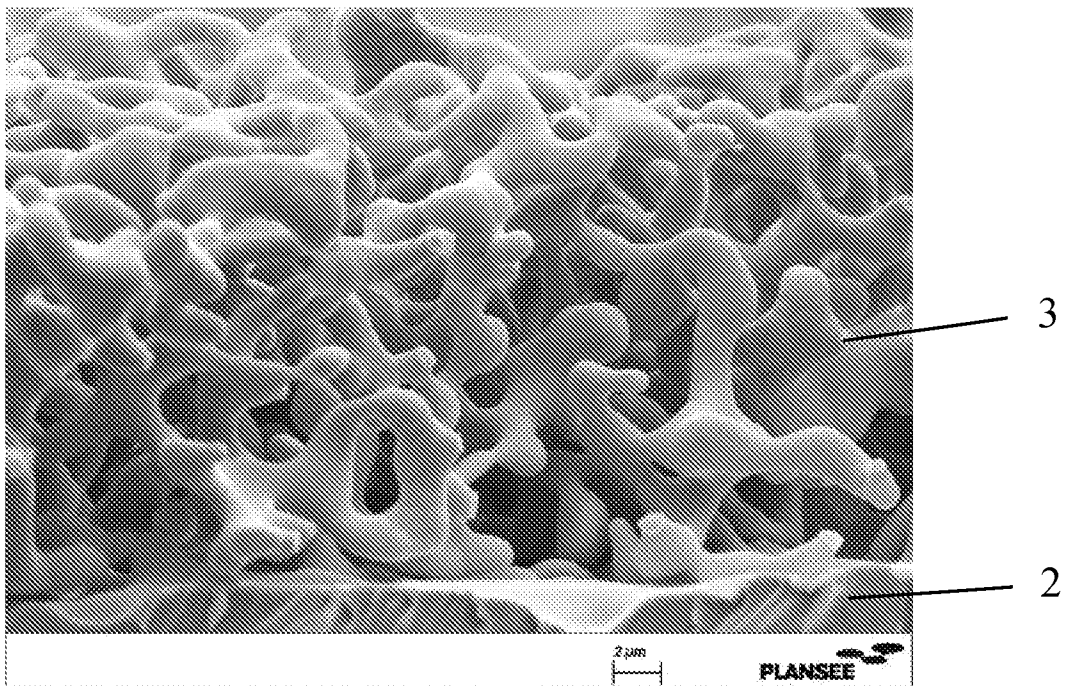


Fig. 2c

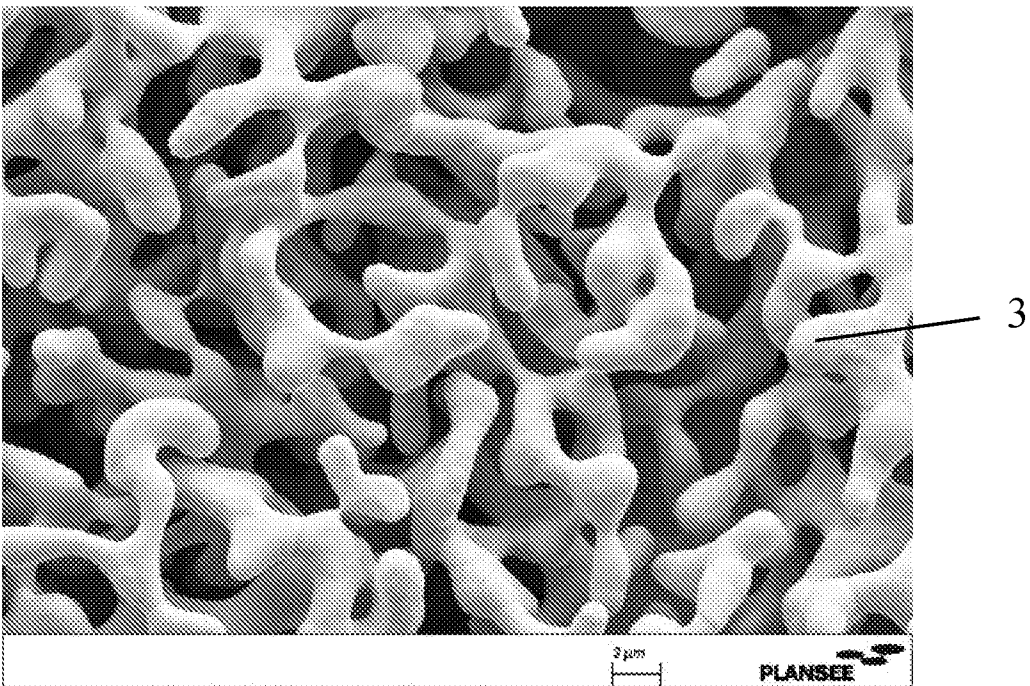


Fig. 2d

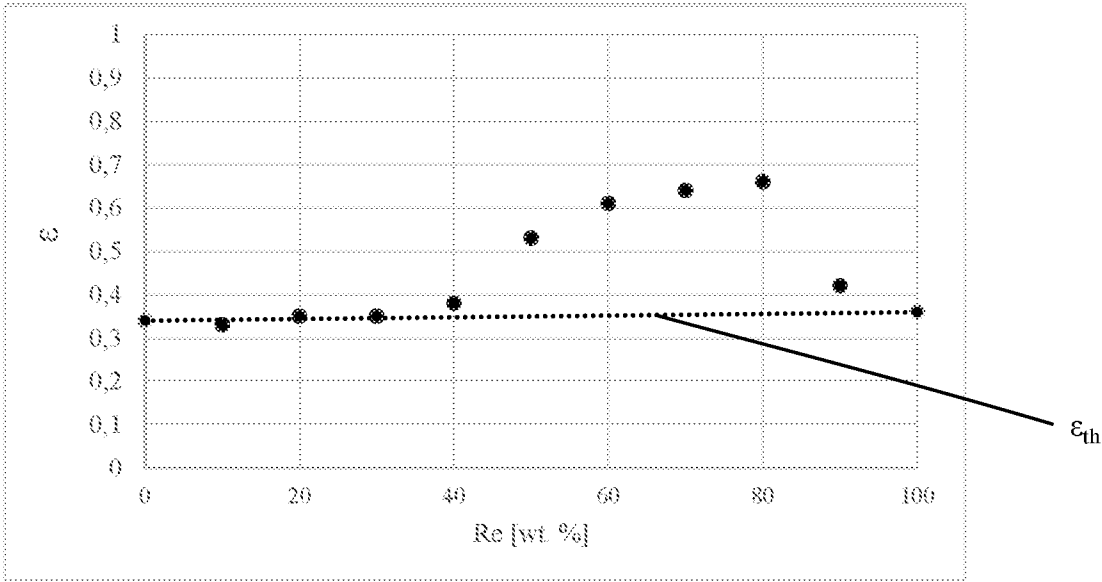


Fig. 3

5/8

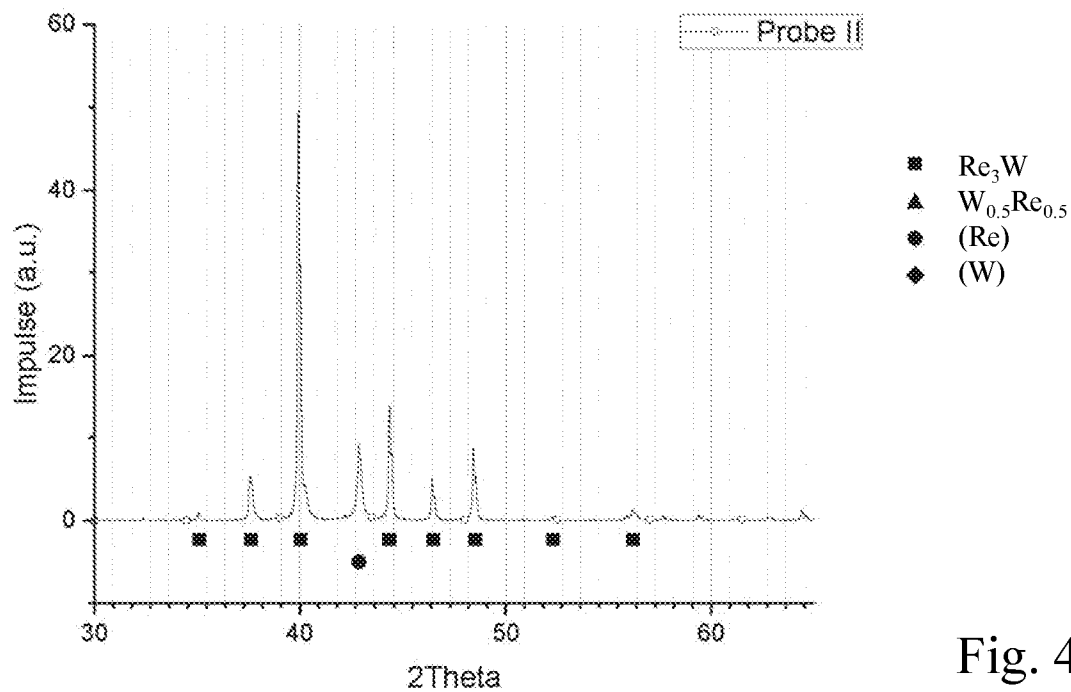


Fig. 4a

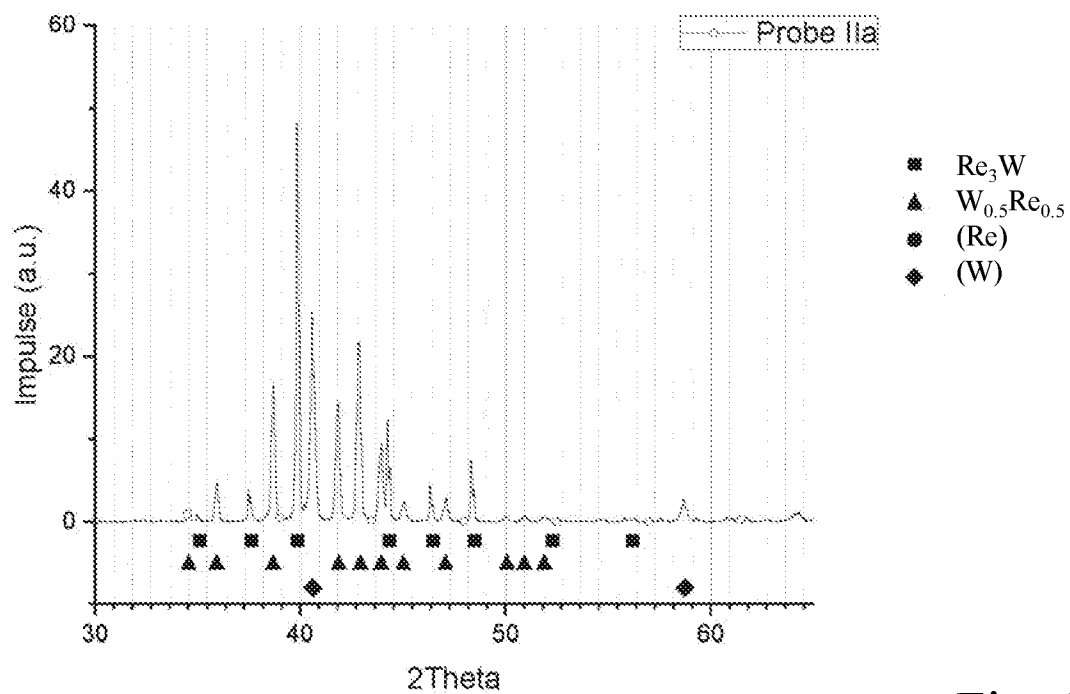


Fig. 4b

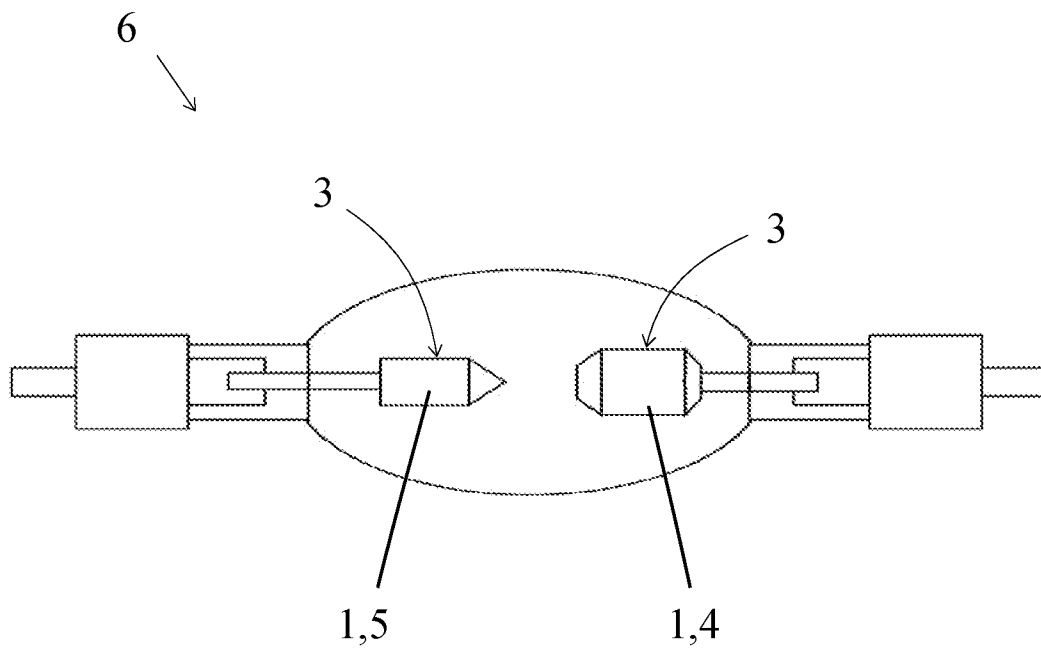


Fig. 5

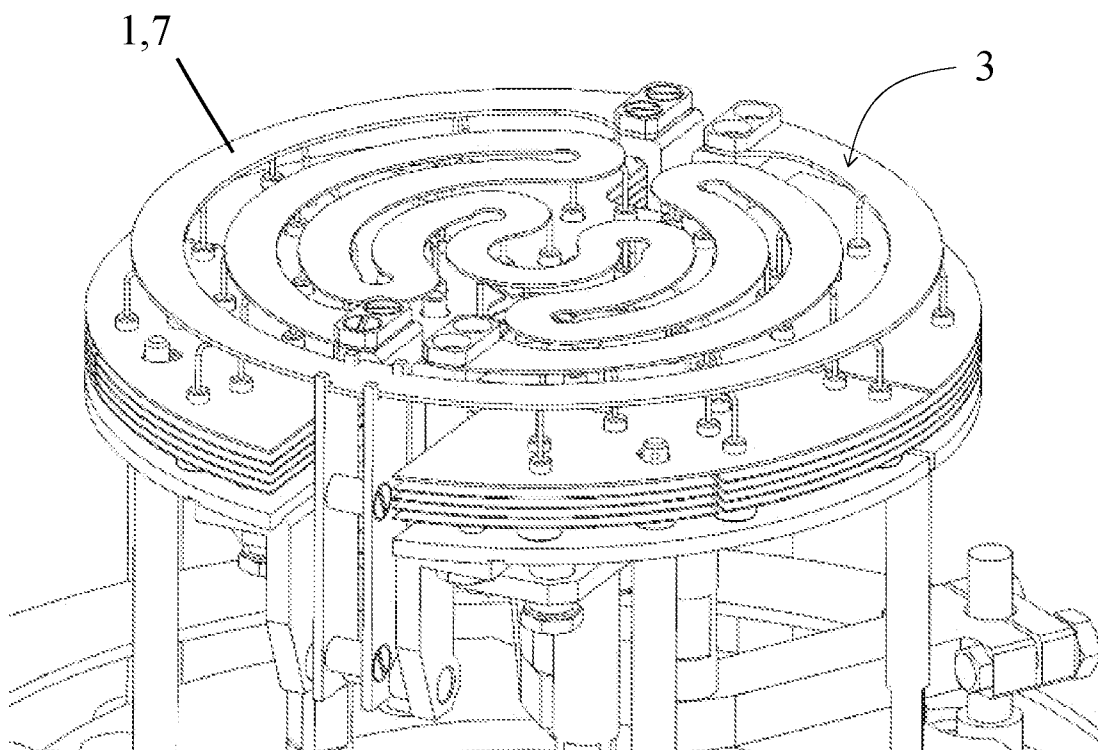


Fig. 6

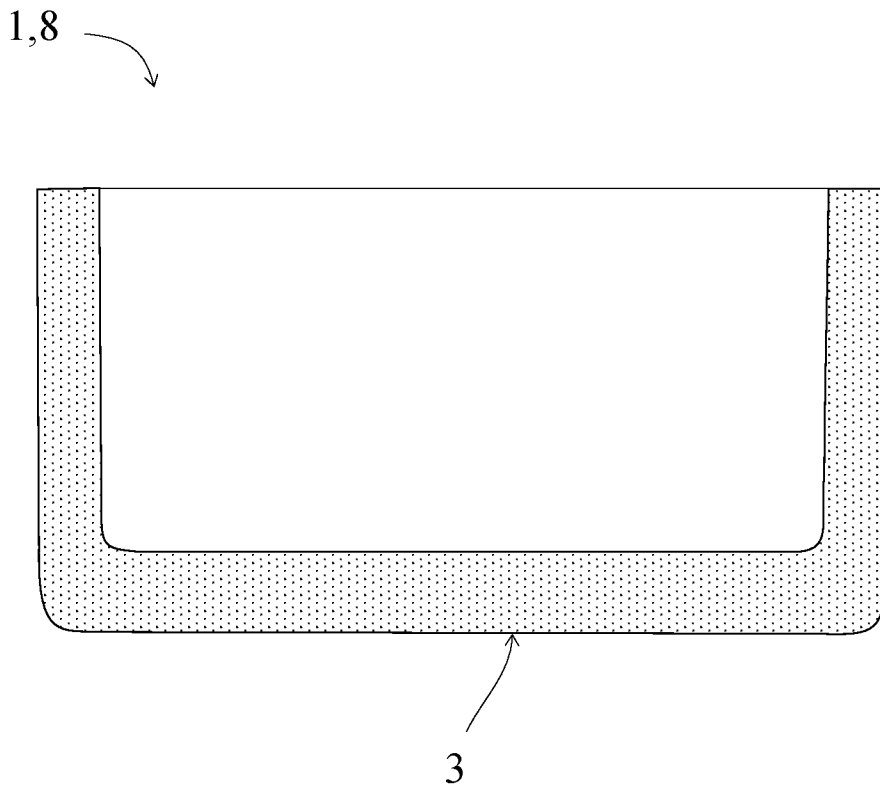


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT2021/060254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 3/24(2006.01)i; **B22C 3/00**(2006.01)i; **B22F 5/00**(2006.01)i; **B22F 7/00**(2006.01)i; **B22F 7/06**(2006.01)i;
B22F 7/08(2006.01)i; **C23C 14/16**(2006.01)i; **C23C 14/34**(2006.01)i; **C23C 14/58**(2006.01)i; **C23C 24/08**(2006.01)i;
G03F 7/20(2006.01)i; **H01J 9/02**(2006.01)i; **H01J 61/073**(2006.01)i; **H05B 3/12**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22C; B22F; C23C; G03F; H01J; H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2007178329 A1 (TROMMER MARTIN [DE] ET AL) 02 August 2007 (2007-08-02) claims 1, 11, 12, 15, 25-28 paragraphs [0031], [0062], [0064] - [0068] table 2 figure 2	1-3,6,9,10 2,4,5,7,8,11-14
Y A	WO 2018204943 A2 (PLANSEE SE [AT]) 15 November 2018 (2018-11-15) cited in the application claims 1-3, 5, 6, 8-14	2,4,5,7,8,11-14 1,3,6,9,10
A	US 5705283 A (UPADHYA KAMLESHWAR [US]) 06 January 1998 (1998-01-06) the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2021

Date of mailing of the international search report

04 November 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Traon, Nicolas

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/AT2021/060254

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2007178329	A1	02 August 2007	DE	102005062066	B3	18 January 2007
				US	2007178329	A1	02 August 2007
WO	2018204943	A2	15 November 2018	AT	15991	U1	15 October 2018
				CN	110612591	A	24 December 2019
				DE	112018002438	A5	16 April 2020
				JP	2020519763	A	02 July 2020
				KR	20200007861	A	22 January 2020
				US	2020095669	A1	26 March 2020
				WO	2018204943	A2	15 November 2018
US	5705283	A	06 January 1998	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2021/060254

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B22F3/24	B22C3/00
	B22F7/08	C23C14/16
	G03F7/20	H01J9/02
		H01J61/073
		H05B3/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B22C B22F C23C G03F H01J H05B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/178329 A1 (TROMMER MARTIN [DE] ET AL) 2. August 2007 (2007-08-02)	1-3,6,9,10
Y	Ansprüche 1, 11, 12, 15, 25-28 Absätze [0031], [0062], [0064] - [0068] Tabelle 2 Abbildung 2	2,4,5,7,8,11-14
Y	----- WO 2018/204943 A2 (PLANSEE SE [AT]) 15. November 2018 (2018-11-15) in der Anmeldung erwähnt	2,4,5,7,8,11-14
A	Ansprüche 1-3, 5, 6, 8-14	1,3,6,9,10
A	----- US 5 705 283 A (UPADHYA KAMLESHWAR [US]) 6. Januar 1998 (1998-01-06) das ganze Dokument	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Oktober 2021		04/11/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Traon, Nicolas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2021/060254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007178329 A1	02-08-2007	DE 102005062066 B3	18-01-2007
		US 2007178329 A1	02-08-2007

WO 2018204943 A2	15-11-2018	AT 15991 U1	15-10-2018
		CN 110612591 A	24-12-2019
		DE 112018002438 A5	16-04-2020
		JP 2020519763 A	02-07-2020
		KR 20200007861 A	22-01-2020
		US 2020095669 A1	26-03-2020
		WO 2018204943 A2	15-11-2018

US 5705283 A	06-01-1998	KEINE	
