(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 488 450 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91203023.6**

(51) Int. Cl.5: **H01J 35/10**

(22) Anmeldetag: **20.11.91**

(30) Priorität: **30.11.90 AT 2421/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.92 Patentblatt 92/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT M.B.H.**

A-6600 Reutte, Tirol(AT)

(72) Erfinder: **Hohenauer, Wolfgang**
Zellerberg 5
A-6330 Kufstein(AT)

(74) Vertreter: **Lohnert, Wolfgang, Dr.**
Metallwerk Plansee GmbH
A-6600 Reutte, Tirol(AT)

(54) Röntgenröhrenanode mit Oxidbeschichtung.

(57) Die Erfindung betrifft eine Röntgenanode, insbesondere Drehanode mit einem Grundkörper aus einem Kohlenstoff enthaltenden, hochschmelzenden Material. Außerhalb des Brennfleckes bzw. der Brennbahn ist die Röntgenanode zur Verbesserung der Wärmeabstrahlung mit einer oxidischen Deckschicht mit einer homogen aufgeschmolzenen Phase versehen. Zwischen Grundkörper und oxidischer Deckschicht ist eine zweilagige Zwischenschicht mit einer Lage Molybdän und/oder Wolfram und einer Lage Al_2O_3 mit 1 - 30 Gew.%-Anteilen TiO_2 angeordnet. Erst durch diese Zwischenschicht wird die Aufschmelzung der oxidischen Deckschicht zu einer homogenen Phase ohne Probleme möglich. Darüberhinaus wird die Alterungsbeständigkeit des thermischen Emissionskoeffizienten wesentlich verbessert.

EP 0 488 450 A1

Die Erfindung betrifft eine Röntgenanode, insbesondere Drehanode, hoher Wärmeemissivität, mit einem Kohlenstoff enthaltenden Grundkörper aus einem hochschmelzenden Material sowie einem Brennfleck- bzw. Brennbahnbereich aus einem hochschmelzenden Metall oder dessen Legierungen, die zumindest auf Teilen der Oberfläche außerhalb der Brennbahn eine oxidische Deckschicht mit einer homogenen aufgeschmolzenen Phase aufweist.

Bei Röntgenröhrenanoden wird die zugeführte elektrische Energie nur zu einem Bruchteil in Röntgenstrahlungs-Energie umgesetzt. Der Großteil der Energie wird in unerwünschte Wärme umgesetzt, was zu einer starken Temperatur-Belastung der Anoden führt. Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die in Röntgenanoden erzeugte Wärmeenergie so rasch wie möglich, vorwiegend durch Vergrößerung der oberflächlichen Wärmeemissivität, abzuführen. Eine bekannte Maßnahme, die Wärmeemissivität der Röntgenanoden zu vergrößern, ist die Aufbringung oxidischer überzüge, die einen bestimmten Anteil an Titandioxid erhalten, wodurch sich ein Schwärzungseffekt ergibt. Diese oxidischen Deckschichten werden nach dem Schichtauftrag vielfach noch durch eine thermische Behandlung aufgeschmolzen, wodurch der Wärmeemissionsfaktor noch weiter verbessert wird und eine verbesserte Haftung der überzugsschicht am Substratmaterial erreicht wird.

Die EP-A2 0 172 491 beschreibt eine Röntgenanode aus einer Molybdänlegierung, wie TZM, mit einem Oxidüberzug aus einer Mischung von 40 - 70 % Titanoxid, der Rest stabilisierte Oxide aus der Gruppe ZrO_2, HfO, MgO, CeO_2, La_2O_3 und SrO. In dieser Vorveröffentlichung wird beschrieben, daß durch eine Aufschmelzung des oxidischen überzuges eine Verbesserung des thermischen Emissionskoeffizienten und eine verbesserte Haftung der Oxidschicht am Grundkörper erreicht wird. Der Nachteil einer derartigen Röntgenanode besteht darin, daß der im Grundkörper der Drehanode enthaltene Kohlenstoff eine starke Alterung der oxidischen Deckschicht bewirkt, was zu einer vorzeitigen Verschlechterung des thermischen Wärmeemissions-Koeffizienten führt.

Die AT-PS 376 064 beschreibt eine Röntgenröhren-Drehanode mit einem Grundkörper, aus einer Kohlenstoff enthaltenden Molybdänlegierung, z. B. TZM, die außerhalb der Brennbahn mit einem Überzug aus einem oder mehreren Oxiden oder aus einem Gemisch aus einem oder mehreren Metallen mit einem oder mehreren Oxiden zur Verbesserung der Wärmeemissivität versehen ist. Entsprechend dieser Vorveröffentlichung wird vorgeschlagen, zwischen Grundkörper und oxidischen Überzug eine 10 - 200 µm dicke Zwischenschicht aus Molybdän und/oder Wolfram anzuordnen, um auf diese Art und Weise die rasche Alterung der Drehanode und damit die vorzeitige Verminderung des thermischen Emissionskoeffizienten zu verhindern. Nachteilig bei einer derartigen Drehanode ist, daß aufgeschmolzene oxidische Deckschichten praktisch nicht herstellbar sind. Es ist festgestellt worden, daß je nach Art der Aufbringung der Molybdän- und/oder Wolfram-Zwischenschicht die oxidische Deckschicht überhaupt nicht zum Aufschmelzen gebracht werden kann oder beim Aufschmelzen von der zu beschichtenden Oberfläche abläuft.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Röntgenröhrenanode, bestehend aus einem kohlenstoffhältigen Grundkörper sowie einer aufgeschmolzenen oxidischen Deckschicht zur Erhöhung des thermischen Emissionskoeffizienten zu schaffen, die gegenüber dem Stand der Technik eine merklich verbesserte Alterungsbeständigkeit im Hinblick auf den thermischen Emissionskoeffizienten aufweist und bei der die Aufschmelzung der oxidischen Deckschicht zu einer homogenen Phase ohne Probleme möglich ist.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß zwischen Grundkörper und oxidischer Deckschicht eine zweilagige Zwischenschicht mit ausgehend vom Grundkörper einer Lage Molybdän und/oder Wolfram und einer Lage Al_2O_3 mit 1 - 30 Gew.%-Anteilen TiO_2 angeordnet ist.

Die erfindungsgemäßen Röntgenanoden weisen durch die spezielle Zwischenschicht eine ausgezeichnet auf dem Grundkörper haftende, gute aufschmelzbare oxidische Deckschicht auf. Der thermische Emissionskoeffizient liegt für geeignete oxidische Deckschichten über 80 % und verschlechtert sich im Langzeitbetrieb der Röntgenanode nur unwesentlich.

Der Effekt, daß sich durch Ergänzen der bekannten Zwischenschicht aus Molybdän und/oder Wolfram durch eine weitere oxidische Lage ganz spezieller Zusammensetzung oxidische Deckschichten nunmehr problemlos aufschmelzen lassen und bei der Aufschmelzung nicht von der Oberfläche ablaufen, ist von den theoretischen Hintergründen her nicht ad hoc erklärbar.

Als Abscheideverfahren für die Zwischenschicht und die oxidische Deckschicht kommen vorzugsweise thermische Beschichtungsverfahren, wie z. B. Plasmaspritzen, zur Anwendung. Andere Abscheideverfahren, wie PVD- und CVD-Verfahren, insbesondere Plasma-CVD-Verfahren und Sputterverfahren, haben sich jedoch ebenso bewährt.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich Aufschmelzeigenschaften und Alterungsbeständigkeit werden erzielt, wenn die oxidsche Lage der Zwischenschicht aus Al_2O_3 mit 5 - 20 Gew.%-Anteilen TiO_2 besteht und die Gesamtschichtstarke der Zwischenschicht zwischen 10 und 100 µm beträgt.

Als aufgeschmolzene oxidische Deckschichten haben sich insbesondere Mischungen aus ZrO_2, TiO_2 und Al_2O_3 sowie Mischungen aus TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 und/oder SiO_2 jeweils mit oder ohne stabilisierende Oxide wie CaO und/oder Y_2O_3 bewährt.

Als Material für den Grundkörper hat sich insbesondere die Molybdänlegierung TZM mit typisch 0,5 % Ti, 0,7 % Zr und 0 - 0,05 % C bewährt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Röntgendrehanode, bestehend aus der Molybdänlegierung TZM, weist im Brennbahnbereich eine ca. 2 mm dicke W-Re-Schicht auf. Zur Erhöhung der Warmeabstrahlfähigkeit wird die Anodenoberfläche zuerst mit einer erfindungsgemäßen Zwischenschicht und dann mit einer oxidischen Deckschicht versehen. Dazu wird eine fertig gesinterte und mechanisch umgeformte Röntgenanode auf der zu beschichtenden Anoden-Rückseite mittels Sandstrahlen gereinigt und aufgerauht und möglichst gleich anschließend unter den üblichen Verfahrensbedingungen mittels Plasmaspritzens mit einer 20 µm starken Molybdänschicht versehen. Nach dieser Beschichtung erfolgt eine Glühung unter Wasserstoffatmosphäre bei ca. 1350°C während etwa 2 Stunden. Dann erfolgt abermals durch Plasmaspritzen die Aufbringung einer oxidischen Schicht mit 13 Gew.% TiO_2, Rest Al_2O_3 in einer Schichtstärke von 20 µm.
Unmittelbar darauf erfolgt die Aufbringung der oxidischen Deckschicht in einer Schichtstärke von 20 µm ebenfalls durch Plasmaspritzen unter den üblichen Verfahrensbedingungen.
Das Oxidpulver weist folgende Zusammensetzung auf:
68 Gew.% ZrO_2, 7,5 Gew.% CaO, 19 Gew.% TiO_2 sowie 5,5 Gew.% SiO_2 Die so beschichtete Drehanode muß einer Glühbehandlung unterworfen werden, um sie für den Einsatz in Röntgenröhren brauchbar zu machen. Durch die Glühung wird die Drehanode, und zwar sowohl das Grundmaterial als auch das Schichtmaterial von Gaseinschlüssen sowie von bei höheren Temperaturen flüchtigen Verunreinigungen weitgehend befreit, um beim späteren Einsatz der Drehanode in der Hochvakuum-Röntgenröhre elektrische Überschläge als Folge der Freisetzung von Gaseinschlüssen auszuschalten. Die Entgasungsglühung erfolgt, abgestimmt auf das Anoden-Grundmaterial, innerhalb eines engen Temperatur- und Zeitbereiches, um unerwünschte Strukturänderungen des Grundmaterials zu vermeiden. Andererseits muß die aufgetragene Schicht in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung ebenfalls innerhalb eines sehr spezifischen Temperatur- und Zeitbereiches behandelt werden, um ein Aufschmelzen in der gewünschten homogenen Phase und mit einer leicht genoppten Oberflächenstruktur (Orangenhautschicht) zu erzielen.
Die Glühung erfolgt im vorliegenden Fall bei 1620°C während 65 Minuten. Die aufgeschmolzene Schicht weist den gewünschten Schwärzungsgrad sowie die angestrebte Oberflächenstruktur (Orangenhaut) auf. Es kommt zu keinem unkontrollierten Fließen der aufschmelzenden Oxidschicht, insbesondere nicht im Übergangsbereich zwischen beschichteten und unbeschichteten Teilen der Drehanodenoberfläche. Soweit während des Glühvorganges gasförmige Oxide von der Schichtoberflache abdampfen, schlagen sich diese nicht als störender Schichtbelag im ursprünglich nicht beschichteten Brennbahnbereich der Drehanode nieder.
Die Drehanode wurde anschließend in einer Röntgenröhren-Versuchsanordnung unter praxisnahen Bedingungen erprobt. Sie lief dort über mehrere Tage störungsfrei innerhalb der geforderten Grenzbelastung.

Beispiel 2

Eine Röntgendrehanode aus einem TZM-Grundkörper und einer 2 mm dicken W-Re-Schicht im Brennbahnbereich wird wie die Drehanode entsprechend Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die oxidische Deckschicht folgende geänderte Zusammensetzung aufweist:
68 Gew.% ZrO_2, 7,5 Gew.% CaO, 19 Gew.% TiO_2 sowie 5,5 Gew.% Al_2O_3

Zum Nachweis, daß die erfindungsgemäße Zwischenschicht die Alterungsbeständigkeit des thermischen Emissionskoeffizienten gegenüber Drehanoden ohne Zwischenschicht deutlich verbessert, werden Drehanoden entsprechend den Beispielen 1 und 2 mit Drehanoden, die dieselbe oxidische Deckschicht jedoch keine erfindungsgemäße Zwischenschicht aufweisen, hinsichtlich ihres thermischen Emissionsfaktors in Abhängigkeit von Temperaturen und Zeit miteinander verglichen.

Die Erfindung wird dabei anhand von Figuren näher erläutert.

Es zeigen

Figur 1 ein Diagramm, das die Temperaturabhängigkeit des thermischen Emissionsfaktors ϵ der nach Beispiel 1 hergestellten Drehanode sowie einer entsprechenden Drehanode ohne Zwischenschicht jeweils mit und ohne thermischer Alterung wiedergibt

Figur 2 ein Diagramm, das die Temperaturabhängigkeit des thermischen Emissionsfaktors ϵ der nach Beispiel 2 hergestellten Drehanode sowie einer

entsprechenden Drehanode ohne Zwischenschicht jeweils mit und ohne thermischer Alterung wiedergibt.

In Figur 1 zeigt die Kurve 1 den Verlauf des thermischen Emissionsfaktors ϵ einer nach Beispiel 1 hergestellten Drehanode in Abhängigkeit von der Temperatur.
Kurve 2 zeigt den entsprechenden Verlauf einer entsprechend Beispiel 1, jedoch ohne erfindungsgemäße Zwischenschicht, hergestellten Drehanode. Es ist zu sehen, daß der Verlauf dieser beiden Kurven etwa gleich ist. Kurve 3 zeigt den Verlauf des thermischen Emissionsfaktors ϵ einer nach Beispiel 1 hergestellten Drehanode nach einer thermischen Alterung der Drehanode. Die Alterung erfolgt durch eine zehnstündige Glühung der Drehanode bei einer Temperatur, die über der späteren im Betrieb auftretenden maximalen Temperatur liegt.
Kurve 4 zeigt den entsprechenden Verlauf einer entsprechend Beispiel 1, jedoch ohne erfindungsgemäße Zwischenschicht, hergestellten, thermisch gealterten Drehanode.
Es ist klar zu sehen, daß durch die erfindungsgemäße Zwischenschicht der thermische Emissionskoeffizient auch bei Langzeitbelastung eine nur geringfügige Verschlechterung zeigt, während der thermische Emissionskoeffizient der Drehanode ohne erfindungsgemäße Zwischenschicht signifikant absinkt.

Figur 2 Zeigt analog wie Figur 1 die entsprechenden Kurven einer nach Beispiel 2 hergestellten Drehanode mit und ohne Zwischenschicht vor und nach zehnstündiger Alterung, wobei Kurve 1 der Drehanode mit Zwischenschicht vor der Alterung, Kurve 2 der Drehanode ohne Zwischenschicht vor der Alterung, Kurve 3 der Drehanode mit Zwischenschicht nach der Alterung und Kurve 4 der Drehanode ohne Zwischenschicht nach der Alterung entsprechen. Auch hier ist zu sehen, daß durch die erfindungsgemäße Zwischenschicht eine wesentlich verbesserte Alterungsbeständigkeit des thermischen Emissionsfaktors erreicht wird.

Patentansprüche

1. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, hoher Wärmeemissivität mit einem Kohlenstoff enthaltenden Grundkörper aus einem hochschmelzenden Material sowie einem Brennfleck- bzw. Brennbahnbereich aus einem hochschmelzenden Metall oder dessen Legierungen, die zumindest auf Teilen der Oberfläche außerhalb der Brennbahn eine oxidische Deckschicht mit einer homogenen aufgeschmolzenen Phase aufweist,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen Grundkörper und oxidischer Deckschicht eine zweilagige Zwischenschicht mit ausgehend vom Grundkörper einer Lage Molybdän und/oder Wolfram und einer Lage Al_2O_3 mit 1 - 30 Gew.%-Anteilen TiO_2 angeordnet ist.

2. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Lage der Zwischenschicht aus Al_2O_3 mit 5 - 20 Gew.%-Anteilen TiO_2 besteht.

3. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtschichtstärke der Zwischenschicht zwischen 10 und 100 µm beträgt.

4. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Deckschicht aus einer Mischung aus ZrO_2, TiO_2 und Al_2O_3, gegebenenfalls mit stabilisierenden Oxiden, wie CaO und/oder Y_2O_3 besteht.

5. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Deckschicht aus einer Mischung aus TiO_2, ZrO_2 und SiO_2, gegebenenfalls mit stabilisierenden Oxiden, wie Cao und/oder Y_2O_3 besteht.

6. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus TZM besteht.

Fig. 1

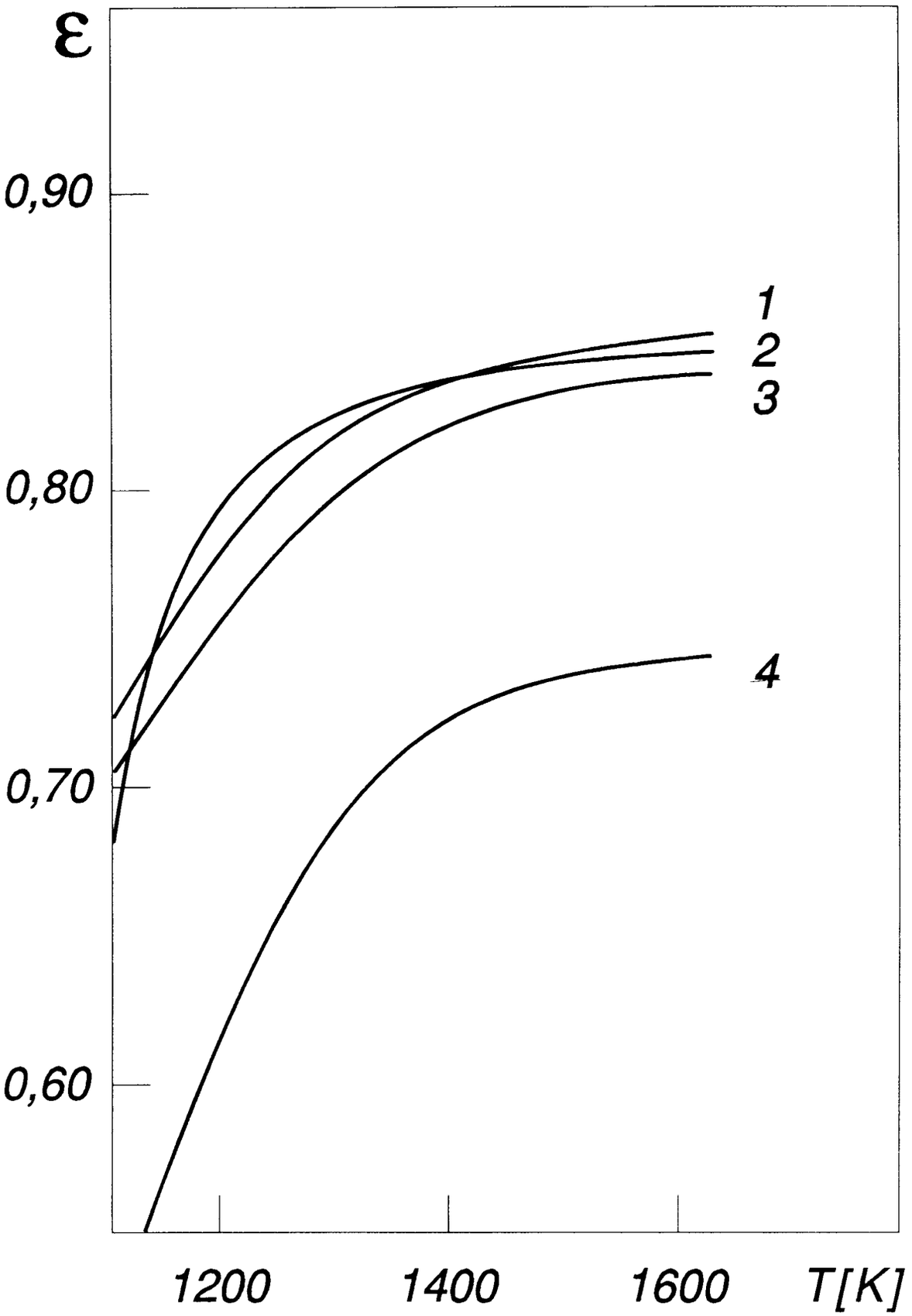
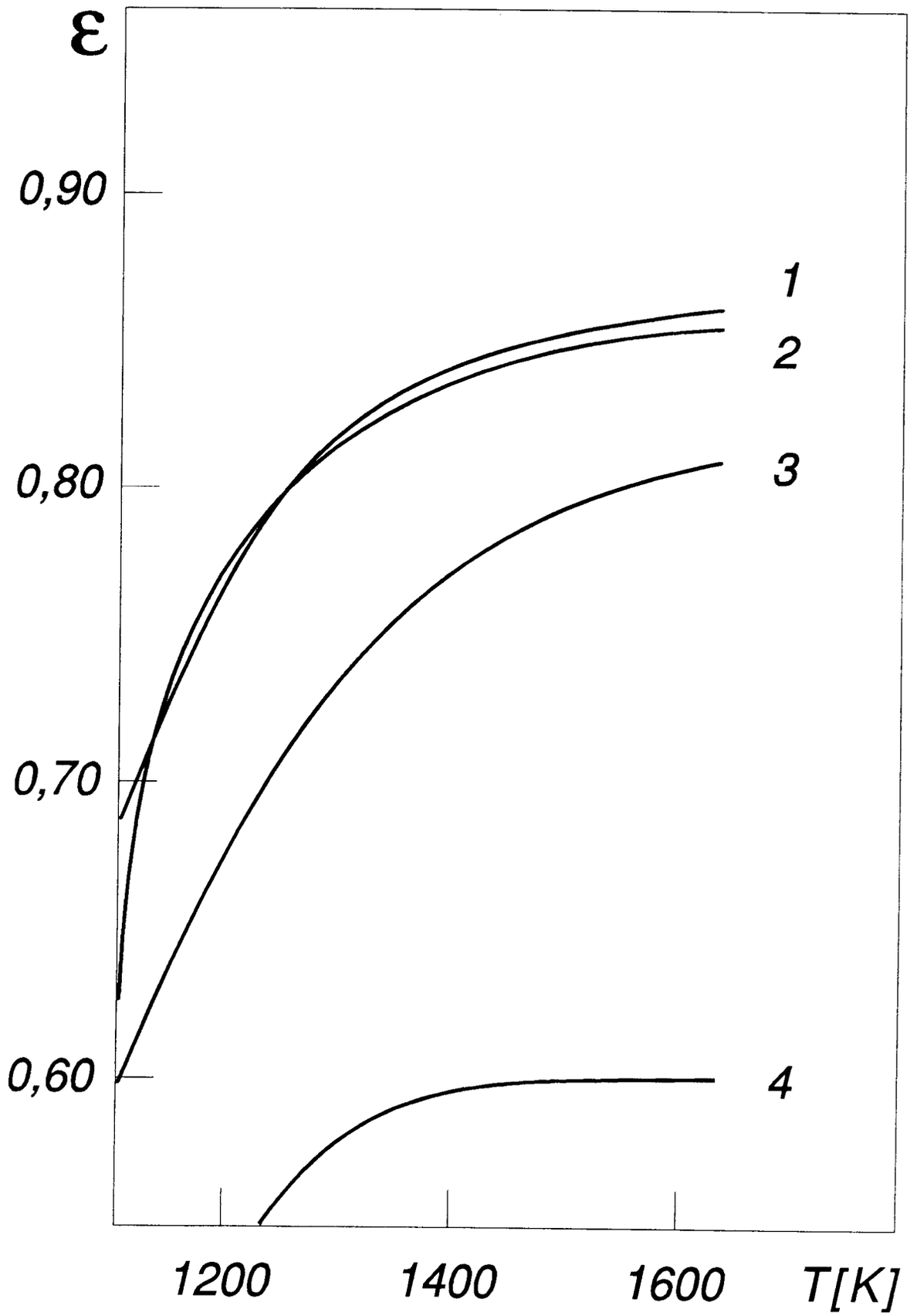


Fig. 2



Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 3023

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 305 018 (FIRMA METALLWERK PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT & CO KG.) * Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 6 * * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 18 * ---	1,2	H01J35/10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 117 (E-22)(599) 20. August 1980 & JP-A-55 072 350 (TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.) 31. Mai 1980 * Zusammenfassung * ---	1	
D,A	FR-A-2 521 776 (METALLWERK PLANSEE GMBH.) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 4 * * Seite 3, Zeile 26 - Zeile 36 * * Seite 4, Zeile 14 - Zeile 23 * ---	1,3,6	
A	US-A-4 870 672 (LINDBERG) * Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 65 * * Spalte 4, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 10 * * Ansprüche 7,12,18,19 * -----	4-6	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
H01J

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	18 MAERZ 1992	COLVIN G.G.

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 : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument