



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.03.95 Patentblatt 95/10

⑤① Int. Cl.⁶ : **H01J 35/10**

②① Anmeldenummer : **91203023.6**

②② Anmeldetag : **20.11.91**

⑤④ **Röntgenröhrenanode mit Oxidbeschichtung.**

③⑩ Priorität : **30.11.90 AT 2421/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.06.92 Patentblatt 92/23

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
08.03.95 Patentblatt 95/10

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
FR-A- 2 305 018
FR-A- 2 521 776

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
US-A- 4 870 672
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no.
117 (E-22)(599) 20. August 1980 & JP-A-55 072
350

⑦③ Patentinhaber : **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)

EP 0 488 450 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Röntgenanode, insbesondere Drehanode, hoher Wärmeemissivität, mit einem Kohlenstoff enthaltenden Grundkörper aus einem hochschmelzenden Material sowie einem Brennfleck- bzw. Brennbereich 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 Überzugschicht am Substratmaterial erreicht wird.

Die EP-A-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 Wärmeemissionskoeffizienten führt.

Die AT-A-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 kohlenstoffhaltigen 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 ausgezeichnete Haftung auf dem Grundkörper auf, 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 oxidische Lage der Zwischenschicht aus Al_2O_3 mit 5 - 20 Gew. %-Anteilen TiO_2 besteht und die Ge-

samtschichtstarke der Zwischenschicht zwischen 10 und 100 µm beträgt.

Als aufgeschmolzene oxidische Deckschichten haben sich insbesondere Mischungen aus ZrO₂, TiO₂ und Al₂O₃ sowie Mischungen aus TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ und/oder SiO₂ jeweils mit oder ohne stabilisierende Oxide wie CaO und/oder Y₂O₃ bewährt.

5 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

10

Eine Röntgendrehanode, bestehend aus der Molybdänlegierung TZM, weist im Brennbereich eine ca. 2 mm dicke W-Re-Schicht auf. Zur Erhöhung der Wärmeabstrahlungsfähigkeit 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-

15

Rückseite mittels Sandstrahlen gereinigt und aufgeraut 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. % TiO₂, Rest Al₂O₃ in einer Schichtstärke von 20 µm.

20

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. % ZrO₂, 7,5 Gew. % CaO, 19 Gew. % TiO₂ sowie 5,5 Gew. % SiO₂ Die so beschichtete Drehanode muß einer Glühbehandlung unterworfen werden, um sie für den Einsatz in Röntgenröhren brauchbar zu machen.

25

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.

30

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 Schichtoberfläche abdampfen, schlagen sich diese nicht als störender Schichtbelag im ursprünglich nicht beschichteten Brennbereich der Drehanode nieder.

35

Die Drehanode wurde anschließend in einer Röntgenröhren-Versuchsanordnung unter praxisnahen Bedingungen erprobt. Sie lief dort über mehrere Tage störungsfrei innerhalb der geforderten Grenzbelastung.

40

Beispiel 2

45

Eine Röntgendrehanode aus einem TZM-Grundkörper und einer 2 mm dicken W-Re-Schicht im Brennbereich wird wie die Drehanode entsprechend Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die oxidische Deckschicht folgende geänderte Zusammensetzung aufweist:

68 Gew. % ZrO₂, 7,5 Gew. % CaO, 19 Gew. % TiO₂ sowie 5,5 Gew. % Al₂O₃

50

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.

55

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.

5 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.

15 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.

25 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,
30 **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.
- 40 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.
- 45 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.
- 50 6. Röntgenanode, insbesondere Drehanode, nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus TZM besteht.

55 Claims

1. X-ray anode in particular a rotary anode of high heat emissivity having a carbon-containing base member made of a high-melting material and a focal spot or focal path region made of a high-melting metal or its

alloys, which anode comprises at least on parts of the surface externally of the focal path an oxidic surface layer with a homogeneously melted-on phase, characterized in that a two-layer intermediate layer with, starting from the base member, a layer of molybdenum and/or tungsten and a layer of Al_2O_3 with 1 - 30 weight% portions of TiO_2 is disposed between the base member and the oxidic surface layer.

5

2. X-ray anode in particular a rotary anode according to Claim 1, characterized in that the oxidic layer of the intermediate layer consists of Al_2O_3 with 5 - 20 weight % portions of TiO_2 .

10

3. X-ray anode in particular a rotary anode according to Claim 1 or 2, characterized in that the total layer thickness of the intermediate layer is between 10 and 100 μm .

4. X-ray anode in particular a rotary anode according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidic surface layer consists of a mixture of ZrO_2 , TiO_2 and Al_2O_3 if necessary with stabilizing oxides such as CaO and/or Y_2O_3 .

15

5. X-ray anode in particular a rotary anode according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidic surface layer consists of a mixture of TiO_2 , ZrO_2 and SiO_2 if necessary with stabilizing oxides such as CaO and/or Y_2O_3 .

20

6. X-ray anode in particular a rotary anode according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the base member consists of TZM.

Revendications

25

1. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, à émittance thermique élevée, comprenant un corps de base, contenant du carbone et formé d'une matière à haut point de fusion, ainsi qu'une zone de trace focale en un métal à haut point de fusion ou. en alliages de tels métaux, qui présente au moins sur des parties de la surface situées en dehors de la trace focale une couche de revêtement d'oxydes à phase homogène appliquée par fusion,

30

caractérisée en ce que

une couche intermédiaire à deux strates, qui comprend en partant du corps de base une strate de molybdène et/ou de tungstène et une strate de Al_2O_3 contenant des proportions de 1 à 30% en poids de TiO_2 , est disposée entre le corps de base et la couche de revêtement d'oxydes.

35

2. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, selon la revendication 1, caractérisée en ce que la strate d'oxydes de la couche intermédiaire se compose de Al_2O_3 contenant des proportions de TiO_2 de 5 à 20% en poids.

40

3. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'épaisseur totale de couche de la couche intermédiaire est comprise entre 10 et 100 μm .

45

4. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche de revêtement d'oxydes se compose d'un mélange de ZrO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 , et éventuellement d'oxydes stabilisants, tels que CaO et/ou Y_2O_3 .

50

5. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche de revêtement d'oxydes se compose d'un mélange de TiO_2 , ZrO_2 et SiO_2 , et éventuellement d'oxydes stabilisants, tels que CaO et/ou Y_2O_3 .

55

6. Anode pour tube à rayons X, en particulier anode tournante, selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le corps de base se compose d'un alliage titane-zirconium-molybdène, ou TZM.

Fig. 1

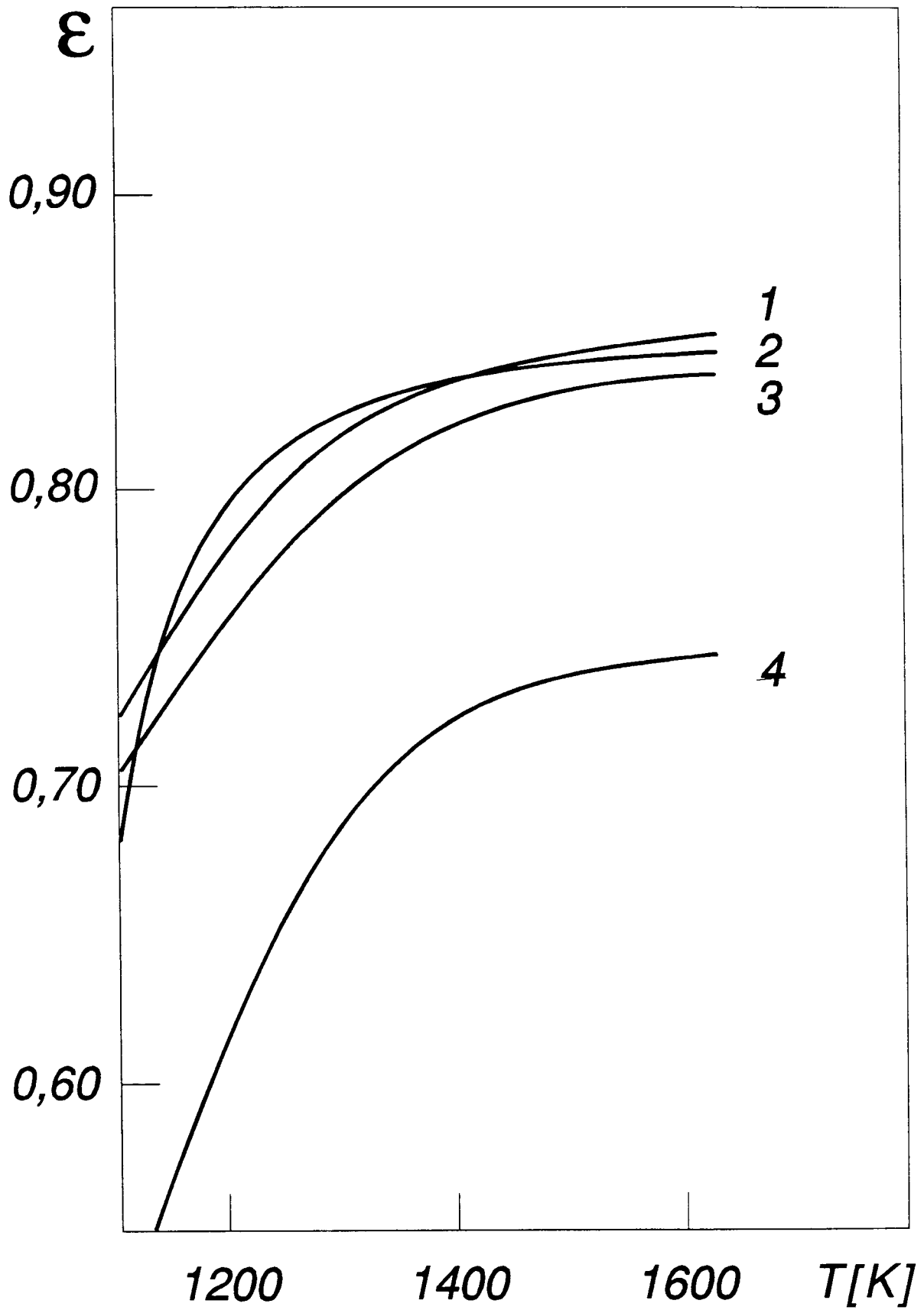


Fig. 2

