



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 382 T2** 2006.06.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 407 468 B1**

(51) Int Cl.⁸: **H01J 35/10** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 382.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/20899**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 797 023.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/038857**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(30) Unionspriorität:
900252 06.07.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(73) Patentinhaber:
General Atomics, San Diego, Calif., US

(72) Erfinder:
**HORNER, H., Mervyn, dEL mAR, US; TRESTER, w.,
Paul, Encinitas, US; VALENTINE, G., Peter,
Huntsville, US**

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: **REAKTIONSHARTLÖTEN EINES WOLFRAM- ODER MOLYBDÄNKÖRPERS AN EINEM KOHLEN-
STOFFHALTIGEN TRÄGER**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

lage 50 bis 500 ppm Bor enthält.

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Verbinden dichter Körper aus feuerfestem Metall wie aus Wolfram oder Molybdän mit kohlenstoffhaltigen Körpern und insbesondere die Anwendung eines Reaktionslötverfahrens bei hoher Temperatur zum Verbinden dichter Körper aus Wolfram oder Molybdän oder aus Legierungen davon mit kohlenstoffhaltigen Unterlagen bzw. Trägern, wie mit Graphit- oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositen. In ganz besonderer Weise betrifft die Erfindung das Reaktions(hart)löten von Röntgenstrahlen erzeugenden Anoden, die in erster Linie entweder aus Molybdän oder Wolfram hergestellt sind, an Graphit-Träger oder eine Kohlenstoffmatrix und an Kohlefaser-verstärkte Kompositträger zur Erzeugung von Bauteilen, die sich zum Einsatz bei hoher Temperatur in einer Vakuumumgebung eignen, worin sich Temperatur-Kreisläufe abspielen und sich gemeinsame Tendenzen zu unerwünschten chemischen Reaktionen, z.B. einer Kohlenstoff-Diffusion aus dem Träger unter Bildung von wesentlichen Anteilen an Metallcarbid, ergeben würden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es gibt verschiedene Anwendungen, bei denen es erwünscht ist, feuerfeste Körper aus Wolfram oder Molybdän an einem kohlenstoffhaltigen Substrat so zu befestigen, dass eine wirkungsvolle Verbindung geschaffen wird, die über verlängerte Zeiträume in einer Umgebung hoher Temperatur, d.h. oberhalb 1000°C und in bestimmten Fällen oberhalb 1500 oder sogar 2000°C, hinreichend gut bestehen bleibt. Eine derartige Anwendung solcher Strukturen liegt auf dem Gebiet rotierender Röntgenstrahl-Anoden, und US 3,579,022 betrifft die Erzeugung einer Drehanode für eine Röntgenstrahlröhre, worin eine Wolfram-Rhenium-Legierung an eine Graphit-Unterlage gebunden wird, wobei zuerst eine dünne Schicht aus Rhenium mit einer Dicke von einigen µm abgeschieden wird. In US 3,649,355 wird eine Graphit-Unterlage für eine Dreh-Röntgenstrahl-Anode zuerst mit Wolfram in einem Plasma besprüht, um einen Überzug aus im Wesentlichen reinem Wolfram oder einer Legierung davon mit Rhenium, Osmium oder dgl. zu erzeugen. Danach wird eine Außenschicht aus Wolfram vorzugsweise aus der Gas-Phase mit CVD oder dgl. abgeschieden. In US 3,689,795 wird eine Unterlage aus Molybdän oder einer Molybdän-Legierung mit einer Dicke von ca. 6 mm angewandt, und es wird eine Brennpunktspur aus reinem Wolfram oder einer Wolfram-Rhenium-Legierung mit chemischer Dampfabscheidung (CVD) oder einem ähnlichen Verfahren aufgebracht. Zur Verbesserung der Bruchbeständigkeit einer derartigen Molybdän-Unterlage wird vorgeschlagen, die Unterlage unter Anwendung einer metallurgischen Pulver-Technik aus einer Mischung aus Metallpulvern zu bilden, und zwar so, dass die Unter-

[0003] US 4,132,917 zeigt einen Graphit-Körper, der ein Metallband aufweist, das darauf für eine Brennpunktspur gelötet ist. Dargestellt und erläutert ist im Patent die Anwendung einer Schicht aus Molybdän oder einer Molybdän-Legierung, die am Graphit-Körper anliegt, sowie aus einer Schicht aus einer Wolfram-Rhenium-Legierung, die darüber angeordnet ist. In einer Ausführungsform wird ein dünner Überzug aus Titancarbid auf das Graphit durch CVD aufgebracht, bevor ein Metallring der gewünschten Form mit einer Ti- oder Zr-Folie oder -Pulverpaste aufgelötet wird, wobei der Ring mit einem pulvermetallurgischen Verfahren gebildet sein kann.

[0004] In US 4,516,255 ist die Verwendung einer Dreh-Röntgenstrahl-Anode aus einer Molybdän-Legierung, die etwas Kohlenstoff enthält, wie aus TZM, offenbart, welche mit einem Brennpunktschwanz aus Wolfram oder einer Wolfram-Legierung versehen ist. Unter Anwendung von Plasma-Sprühen oder dgl. wird ein Oxidüberzug, wie aus Titanoxid, auf dem TZM-Körper gebildet, vorzugsweise nachdem eine Zwischenschicht aus Molybdän (Mo) oder Wolfram (W) mit einer Dicke von 10 bis 200 µm durch Plasma-Sprühen oder dgl. aufgebracht worden ist.

[0005] In US 4,990,402 ist die technische Lehre zum Verbinden eines Metall-Teils mit einer Faser-verstärkten pyrolytischen Graphit-Struktur oder dgl. wie für eine Struktur enthalten, worin die Fasern unregelmäßig verteilt sind. Zum Anlöten einer Molybdän-Legierungskomponente, wie aus TZM, wird ein Lötmetall verwendet, das aus 70% Silber, 27% Kupfer und ca. 3% Titan zusammengesetzt ist.

[0006] Obwohl sich solche und ähnliche Verbindungsverfahren als vernünftig und wirkungsvoll für bestimmte Anwendungen erwiesen haben, ist weiterhin nach verbesserten Verfahren zur Bindung dichter feuerfester Metallkörper, wie solcher aus Wolfram, Molybdän und deren Legierungen, an kohlenstoffhaltige Träger durch Schaffung von Bindungen gesucht worden, die eine ausgezeichnete Hochtemperaturstabilität über einen langen Zeitraum sogar bei relativ wesentlichen Unterschieden der Wärmeausdehnungskoeffizienten, die eigentlich Spannungen an einer solchen Verbindungsstelle erzeugen würden, zeigen und ergeben, wobei gleichzeitig eine Diffusion von Kohlenstoff aus einem solchen Träger in den dichten feuerfesten Metallkörper unterbunden wird. Außerdem sollte, bei Verbindung einer Röntgenstrahl-Anode an einen Träger, die Wärmeleitfähigkeit durch die Verbindungsstelle hindurch vorzugsweise gleichwertig sein, so dass kein Hitze-Fluss-Schock erzeugt wird, der die Hitze abschrecken würde, die aus einem freien Fluss weg von der Anode erzeugt wird, und die Wärmekapazität des Trägers und sein Abstrahlvermögen sollten ebenfalls gleichwertig sein,

um die auf ihn übertragene Wärme gleichmäßig zu verteilen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Durch die Erfindung wird ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zum Verbinden von Körpern aus feuerfestem Metall in elementarer Form mit kohlenstoffhaltigen Trägern angegeben und zur Verfügung gestellt, und zwar so, dass eine Bindung erzeugt wird, die befähigt ist, Temperaturen von mindestens so hoch wie 1300°C und vorzugsweise von mindestens 1500 bis 1600°C über deutlich lange Zeiträume und sogar noch höheren Temperaturen über kürzere Zeiträume stand zu halten, und die, vielleicht noch wichtiger, fähig ist, häufigen Kreisläufen zwischen viel niedrigeren Temperaturen, z.B. nahe Raumtemperatur, und solch hohen Temperaturen stand zu halten. Mit weiteren zu bestimmten bevorzugten Verfahren alternativen Verfahren werden Bindungen erzeugt, die die Befähigung aufweisen, bei einer Temperatur von ca. 2000°C oder darüber eingesetzt zu werden.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform werden ein Reaktivmetall, vorzugsweise in der Form einer Folie, und eine Pulver-Mischung, enthaltend ein Borid des feuerfesten Metalls, das verbunden wird, ein Carbid des Reaktivmetalls und vorzugsweise zusätzliches elementares Metall, z.B. eines aus der Folie und/oder dem Metallkörper, zwischen komplementären Oberflächen der Körper eingebracht, die verbunden werden. Dieses Bauteil wird dann auf eine Reaktionslöttemperatur erhitzt (wie dies nachfolgend noch spezifischer definiert wird). Zum Verbinden dichter Wolframkörper, z.B. derjenigen aus Einkristall-Wolfram oder dgl., kann eine alkoholische Aufschlämmung von Partikeln aus Wolframborid plus einem Carbid eines Reaktivmetalls, z.B. aus Hafnium (Hf)- und/oder Zirkon (Zr)-Carbid, auf den kohlenstoffhaltigen Träger aufgebracht werden, wobei die Aufschlämmung auch einige dieser Metalle in elementarer Form einschließen kann. Wird ein Körper aus Mo oder einer Mo-Legierung verbunden, wird W-Borid durch Mo-Borid ersetzt. Reaktivmetall in Form einer Paste oder vorzugsweise einer Folie wird in Gegenüberstellung mit der W- oder Mo-Oberfläche angeordnet, die verbunden wird. Die Aufschlämmung enthält vorzugsweise Pulver aus dem Reaktivmetall der Folie (und auch das Metall des Carbids, sollte dieses ein anderes sein), und sie enthält vorzugsweise auch W- oder Mo-Pulver (abhängig vom zu verbindenden Körper). Mit dem Verfahren wird eine feste und starke Verbindungsstelle geringer Dicke mit guter Wärmeleitfähigkeit erzeugt, was besonders wertvoll zur Herstellung einer Röntgenstrahl-Anode ist. Die kohlenstoffhaltigen Substrate können z.B. Körper aus dichtem Graphit oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite sein, worin jedes Bündel aus Kohlenstofffasern oder Kohlenstofffilamenten aus Webstoff

in einer Richtung quer zur Oberfläche des verbundenen dichten feuerfesten Körpers ausgerichtet ist und verläuft, wobei die Composite auch Fasern enthalten können, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind.

[0009] In einer besondern Ausführungsform wird durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Röntgenstrahlröhren-Zielanode angegeben und zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines dichten Körpers aus Wolfram (W)- oder Molybdän (Mo)-Metall, die sich dazu eignen, als Zielanode zur Erzeugung von Röntgenstrahlen zu dienen, die Bereitstellung eines kohlenstoffhaltigen Trägerkörpers mit der Befähigung, hohen Temperaturen unter Vakuumbedingungen stand zu halten, welcher eine Oberfläche komplementär zu einer Oberfläche des genannten dichten Körpers aufweist, das Überziehen der genannten komplementären Oberfläche des genannten Trägerkörpers mit einer Materialschicht aus einer Mischung aus teilchenförmigem Hf- oder Zr-Carbid und aus teilchenförmigem Wolfram- oder Molybdänborid sowie das Verbinden des genannten dichten Körpers mit dem genannten kohlenstoffhaltigen Anodenträger durch Einfügen einer Schicht aus elementarem Hafnium (Hf) oder Zirkon (Zr) zwischen den genannten komplementären Oberflächen des genannten Trägerkörpers und dem genannten dichten Körper, die Anordnung in Gegenüberstellung der genannten komplementären Oberflächen des genannten dichten Körpers und des genannten Trägers und schließlich das Erhitzen auf eine Reaktionslöttemperatur unter Vakuum oder einer inerten Atmosphäre umfasst, so dass der genannte dichte Körper danach fest und stark am kohlenstoffhaltigen Träger haftet. Das entstandene Produkt ergibt einen guten Wärmefluss aus dem Anodenkörper in den Träger bei den entsprechenden Betriebstemperaturen.

[0010] In einer bevorzugteren Ausführungsform wird durch die Erfindung ein Verfahren zum Verbinden eines dichten Wolfram (W)- oder Molybdän (Mo)-Körpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger angegeben und zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines dichten W- oder Mo-Metallkörpers, welcher eine Oberfläche aufweist, die zur Verbindung mit einem weiteren Körper vorgesehen ist, die Bereitstellung eines kohlenstoffhaltigen Trägerkörpers mit der Befähigung, hohen Temperaturen in der Abwesenheit von Luft stand zu halten, welcher Träger eine Oberfläche aufweist, die komplementär zur genannten bezeichneten Oberfläche des genannten dichten Körpers vorliegt, das Überziehen der genannten komplementären Oberfläche des genannten Trägerkörpers mit einer Materialschicht aus einer Schicht aus Partikeln eines feuerfesten Metallborids und eines Metallcarbids, die Bereitstellung einer Reaktivmetallschicht und die Anordnung in Gegenüberstellung der genannten zwei komplementären Oberflächen mit der genannten Schicht dazwi-

schen sowie das Verbinden des genannten dichten Körpers mit dem genannten kohlenstoffhaltigen Trägerkörper durch Erhitzen auf eine Reaktionslöttemperatur umfasst, so dass der genannte feuerfeste Metallkörper danach fest und stark am genannten kohlenstoffhaltigen Träger haftet, wobei sich eine Zwischenbarriere/sperre zwischen den genannten zwei Körpern bildet, wodurch eine Diffusion von Kohlenstoff aus dem genannten Trägerkörper in den genannten feuerfesten Metallkörper verringert bzw. unterbunden wird.

[0011] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird durch die Erfindung ein Verfahren zum Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers aus Wolfram (W) oder Molybdän (Mo) an einen kohlenstoffhaltigen Träger angegeben und zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines dichten feuerfesten Metallkörpers aus W oder Mo, welcher eine Oberfläche zur Verbindung mit einem weiteren Körper aufweist, die Bereitstellung eines kohlenstoffhaltigen Trägers mit der Befähigung, hohen Temperaturen in der Abwesenheit von Luft stand zu halten, welcher eine zur genannten Oberfläche des genannten dichten Körpers komplementäre Oberfläche aufweist, das Überziehen der genannten komplementären Oberfläche des genannten Trägers mit einer Materialschicht aus einer Mischung aus Partikeln eines Borids des feuerfesten Metalls des Körpers und eines Reaktiv- oder Feuerfest-Metallcarbids, das Anordnen der zwei komplementären Oberflächen in Gegenüberstellung sowie das Verbinden des genannten feuerfesten Metallkörpers mit dem genannten kohlenstoffhaltigen Träger durch Erhitzen auf eine Reaktionslöttemperatur von mindestens ca. 2200°C umfasst, so dass der genannte feuerfeste Metallkörper danach fest und stark am kohlenstoffhaltigen Träger haftet und eine Zwischenbarriere dazwischen gebildet wird, die die Diffusion von Kohlenstoff aus dem genannten Träger in den genannten feuerfesten Metallkörper sowohl bei der genannten Stufe zum Verbinden als auch beim späteren Einsatz des genannten Körpers in einer Umgebung hoher Temperatur verringert.

[0012] In schließlich noch einer weiteren Ausführungsform wird durch die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verbinden eines dichten Molybdän (Mo)-Körpers an einen kohlenstoffhaltigen Träger angegeben und zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren die Bereitstellung eines dichten Mo-Körpers, der eine Oberfläche zur Verbindung mit dem weiteren Körper aufweist, die Bereitstellung eines kohlenstoffhaltigen Trägerkörpers mit der Befähigung, mindestens so hohen Temperaturen wie ca. 1900°C in der Abwesenheit von Luft stand zu halten, wobei der Träger eine zur genannten Oberfläche des genannten dichten Mo-Körpers komplementäre Oberfläche aufweist, die Bereitstellung einer Hf- oder Zr-Metallfolie zur angrenzenden Anordnung an der genannten be-

zeichneten Oberfläche, das Überziehen der genannten komplementären Oberfläche des genannten Trägerkörpers mit einer Materialschicht aus einer Mischung aus Teilchen von Mo-Borid, Hf- und/oder Zr-Carbid, elementarem Mo und aus elementarem Hf und/oder Zr, das Anordnen der genannten zwei komplementären Oberflächen mit der genannten Folie dazwischen in Gegenüberstellung sowie das Verbinden des genannten dichten Körpers mit dem genannten kohlenstoffhaltigen Trägerkörper durch Erhitzen auf eine Temperatur bei oder nahe der eutektischen Temperatur für eine Lösung, die Mo, MoB und Hf und/oder Zr umfasst, und durch Halten der genannten Temperatur eine Zeit lang umfasst, die für Mo und Hf und/oder Zr hinreicht, um Carbide durch Reaktionen der Oberfläche des genannten kohlenstoffhaltigen Trägers zu bilden, so dass der genannte feuerfeste Metallkörper danach fest und stark am genannten kohlenstoffhaltigen Träger haftet, wobei eine Zwischenbarriere, die sich zwischen den genannten zwei Körpern gebildet hat, die Diffusion von Kohlenstoff aus dem genannten Trägerkörper in den genannten feuerfesten Metallkörper verringert.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0013] Dargelegt in [Fig. 1](#) ist ein Verfahren zum Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger unter Ausgestaltung verschiedener Merkmale der Erfindung.

[0014] Dargelegt in [Fig. 2](#) ist ein alternatives Verfahren zum Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger unter Ausgestaltung verschiedener Merkmale der Erfindung.

[0015] Dargelegt in [Fig. 3](#) ist ein weiteres alternatives Verfahren zum Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger unter Ausgestaltung verschiedener Merkmale der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0016] Es ist herausgefunden worden, dass das generelle Ziel zum Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers aus Wolfram oder Molybdän mit einem kohlenstoffhaltigen Substrat, das einen relativ niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient (coefficient of thermal expansion = CTE) aufweist, einschließlich von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositen, in sehr wirkungsvoller Weise durch Anwendung eines Reaktionslötverfahrens in der Gegenwart eines feuerfesten Metallborids und eines Reaktivmetallcarbids zu bewerkstelligen ist. Mit "dichtem Körper aus Wolfram oder Molybdän" ist für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung ein Körper gemeint, der eine Dichte von mindestens 80% seiner theoretischen Maximaldichte

(vorzugsweise von mindestens ca. 90% und noch bevorzugter von mindestens ca. 95%) aufweist, wobei der Körper elementares Wolfram, elementares Molybdän oder eine Legierung dieser beiden mit mindestens ca. 90% Wolfram oder 90% Molybdän enthält. Mit Reaktivmetall ist ein Metall gemeint, das einen Schmelzpunkt von ca. 1600°C oder darüber aufweist und ein Carbid bildet, das ein Eutektikum mit entweder Mo oder W bei einer Temperatur unterhalb von dessen Schmelzpunkt und unterhalb des jeweiligen Schmelzpunkts von Mo oder W bildet; Elemente der Gruppen IVb und Vb des Periodensystems sind bevorzugt, wobei die Elemente der Gruppe IVb noch bevorzugter und Hf und Zr am meisten bevorzugt sind.

[0017] Eine der Schwierigkeiten zur Schaffung einer starken und stabilen Bindung zwischen einem kohlenstoffhaltigen Substrat und einem dichten Körper aus feuerfestem Metall wie aus Wolfram oder Molybdän, wobei die Bindung stark und stabil über wesentliche Zeiträume bei hohen Temperaturen, d.h. von mindestens ca. 1300, vorzugsweise von mindestens ca. 1600 und vorstellbar von ca. 2000°C, erhalten bleibt, besteht in der Bewältigung der Spannungsbelastungen, die notwendiger Weise aus den wesentlichen Unterschieden bei den linearen CTEs resultieren. Dabei ist es wichtig, in der Lage zu sein, eine Bindung zu erzeugen und zu schaffen, die eine Struktur aufweist, die den Spannungen und Belastungen Stand hält, die notwendiger Weise während wesentlichen Temperaturverläufen zwischen Umgebungs- und Betriebstemperaturen wegen der CTE-Unterschiede auftreten. Beispielsweise beträgt der CTE von Wolfram bei Raumtemperatur ca. $4,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, und der CTE von Molybdän beträgt ca. $5,43 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, und wenn ein wesentlicher Unterschied zwischen dem CTE des dichten feuerfesten Metallkörpers und demjenigen des kohlenstoffhaltigen Substrats besteht (beispielsweise kann ein Faser-Kompositsubstrat einen CTE von ca. $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ in der Orientationsrichtung der Fasern aufweisen, wogegen dichte Graphit-Substrate Werte aufweisen, die von ca. 3 bis $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ schwanken können), besteht eine ausgeprägte Möglichkeit zur Entwicklung hoher Spannungen an und nahe der Grenzfläche der Bindung während der Temperaturverläufe. Selbstverständlich sind solche Verläufe zu erwarten, weil eine hohe Betriebstemperatur für derartige Strukturen ganz allgemein vorauszusetzen ist, wie z.B. für Fälle, bei denen die Struktur als rotierende Röntgenstrahl-Anode dient, weil derzeitige Röntgenstrahlröhren-Anoden so hohe Temperaturen erreichen, dass deren Betrieb und Einsatz sogar häufig unterbrochen werden muss, um sie abkühlen zu lassen.

[0018] Verschiedene kohlenstoffhaltige Träger werden in Betracht gezogen, einschließlich Graphit, pyrolytischer Graphit, Faser-verstärkter pyrolytischer Graphit und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite.

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite, in denen die Kohlenstofffasern in eine Kohlenstoffmatrix eingebettet sind, sind in breitem Umfang in den letzten Jahren verfügbar gemacht worden und können mit sehr guten strukturellen Eigenschaften erzeugt werden; demzufolge sind sie zu einem bevorzugten Material zur Verwendung in Hochtemperatur-Strukturanwendungen geworden, einschließlich der Verwendung als Trägerunterlage für eine Dreh-Röntgenstrahl-Anode. Ein derartiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposit weist im Allgemeinen eine Dichte von mindestens ca. $1,7 \text{ g/cm}^3$ und ein Abstrahlvermögen im Bereich von ca. 0,85 bis 0,99 auf, um dadurch eine angemessene Wärmeverteilung zu ermöglichen. Solche Komposite können aus Schichten mit verschiedenen Orientierungen von Kohlenstofffaseranordnungen oder Graphit-Tüchern hergestellt sein, und oft sind sie aus gewebtem Kohlenstoff-Stoff oder aus Bündeln oder Heften von Kohlefaserfilamenten hergestellt, die in geeigneter Weise im Allgemeinen parallel in sich abwechselnden Schichten angeordnet sind, obwohl Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite mit einem dreidimensionalen Kohlenstoffgerüst verwendet werden und bevorzugt sein können. Werden solche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite für das Grundmaterial einer Unterlage für den dichten feuerfesten Metallkörper verwendet, verläuft die Orientierung vorzugsweise so, dass die Anordnung einiger der Faserbündel oder der gewebten Blätter quer, vorzugsweise senkrecht, zur gegenüber angeordneten Oberfläche des feuerfesten Metallkörpers verläuft, der verbunden wird. Die Kohlenstofffasern oder -filamente, die in solchen Kompositen vorliegen, weisen eine höhere Zugspannungsstärke in der Axialrichtung auf, und weil sie vorzugsweise quer zur Oberfläche des Verbunds angeordnet vorliegen, wird die Verbundstelle fester und stärker. Liegt ein dreidimensionales Kohlenstofffasergerüst vor, gibt es immer einige Kohlenstofffasern, die quer zu jeder Oberfläche orientiert sind.

[0019] In herkömmlichen kohlenstoffhaltigen Trägern für Röntgenstrahlröhren- Anoden wird Graphit benutzt, der eine Dichte von mindestens ca. 75% der theoretischen Dichte aufweist. Graphit weist eine Anzahl unterschiedlicher kristalliner Formen auf, und die bevorzugten Graphit-Formen zur Verwendung als Dreh-Anodenunterlage sind diejenigen, die einen relativ hohen CTE aufweisen, der sich demjenigen des metallischen Körpers angleicht. Obwohl Isotropie nicht als Kriterium von größerer Wichtigkeit angesehen wird, sind bevorzugte Graphite diejenigen, die als isotrop, im Gegensatz zu anisotrop, kategorisiert würden. Solche Graphite sind ohne Weiteres im Handel erhältlich, wie von Toyo Tanso und Poco Graphite Co.. Ein bevorzugter Graphit ist Toyo Tanso grade IG-610U.

[0020] Während in vielen früheren Versuchen zur Erzeugung von Verbundstellen, wie belegt in einigen

der oben genannten Patente, Schichten aus Wolfram oder dgl. eingesetzt und angewandt wurden, die aus einer Dampf-Atmosphäre, wie mit CVD, abgeschieden worden waren, um als Brennpunktschicht für eine Drehanode zur Röntgenstrahlerzeugung zu dienen, wird davon ausgegangen, dass die Haltbarkeit einer solchen Anordnung inhärent als Ergebnis der hierin vorher erwähnten Spannungsbelastungen eingeschränkt und begrenzt ist, d.h., dies würde als Ergebnis des Unterschieds bei den CTEs erzeugt werden und auftreten, wodurch die Gebrauchsdauer einer solchen Struktur eingeschränkt wird. Eine weitere Einschränkung der Gebrauchsdauer resultiert aus der Wirkung, die eine extrem hohe Temperatur an der Verbundstelle auf das dünne Metall und den angrenzenden Kohlenstoffkörper ausüben würde. Es ist seither herausgefunden worden, dass durch Anwendung eines vorab hergestellten dichten Körpers aus Wolfram, z.B. aus Einkristall-Wolfram, oder aus Molybdän, zur Stützung einer Wolfram-Brennpunktschicht, Strukturen, die eine hohe Temperaturstabilität und Haltbarkeit aufweisen, geschaffen werden können. Obwohl elementares Wolfram oder elementares Molybdän verwendet werden können, wird eine Legierung aus entweder TZM (99% Mo, 0,5% Ti, 0,07% Zr und 0,05% C, bezogen auf das Gewicht) oder aus TZC (mit einer etwas größeren Menge an Kohlenstoff) oft eher als Mo verwendet, weil diese eine größere Stärke und Festigkeit aufweisen und im Handel ohne Weiteres verfügbar sind. Desgleichen könnten Legierungen von W, z.B. mit einer kleinen Menge Re, ebenfalls verwendet werden. Allerdings kann für eine rotierende Röntgenstrahl-Anode ein Einkristall-Material eher als ein polykristallines Material bevorzugt sein.

[0021] Zusätzlich zur Erzeugung einer starken Bindung, die den Spannungsbelastungen Stand hält, die bei Vorgängen und Abläufen unter hoher Temperatur auftreten und zu erwarten sind, hat es sich ebenfalls als lohnend erwiesen, dass die Verbundstelle eine dünne, aber wirkungsvolle Barriere gegen eine Diffusion von Kohlenstoff durch und aus der Trägerunterlage zum Anodenkörper ergeben und darstellen sollte. Tatsächlich sollte die Verbundstelle vorzugsweise so konstruiert und aufgebaut sein, dass die Diffusion oder Migration von Kohlenstoff aus dem Trägerkörper verzögert wird andernfalls kann eine Carbid-Zone nicht nur innerhalb der Region der anfänglichen Verbundstelle selbst, sondern auch über eine ausgedehnte Region hinaus gebildet werden, die bis in die Oberflächenbereiche der Anode eindringt. Ein solcher Diffusionswiderstand kann besonders wertvoll auf dem Gebiet von Röntgenstrahl-Anoden sein, bei denen Langlebigkeit und andauerndes hohes Wärmeleitvermögen während des Betriebs in einer Umgebung hoher Temperatur wichtig sind, weil die Wärmeleitfähigkeit eines solchen Metallcarbids wesentlich niedriger als diejenige der zu verbindenden Körper ist. Außerdem ist eine ziemlich dicke Carbid-Zone

anfälliger, Brüche als Ergebnis von Wärmekreisläufen wegen inhärenter Unterschiede der CTEs zu ergeben.

[0022] Es wird festgestellt, dass eine solche wirkungsvolle Sperre gegen die Erzeugung einer relativ dicken Schicht aus Metallcarbid als Teil einer starken Verbundstelle durch Überziehen der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Substrats, wo die Verbindung stattfindet, mit einer Mischung bewerkstelligt wird, die ein teilchenförmig Borid des zu verbindenden feuerfesten Metallkörpers und ein teilchenförmiges Reaktivmetallcarbid, vorzugsweise Hf- oder Zr-Carbid, enthält. Soll beispielsweise ein dichter Körper aus Wolfram mit dem kohlenstoffhaltigen Träger verbunden werden, kann eine anfängliche Vorstufenschicht in der Form einer Mischung aus teilchenförmigem Wolframborid und Hafniumcarbid auf die entsprechende Oberfläche des Komposits aufgebracht werden. Eine derartige Aufbringung kann in jeder geeigneten Weise erfolgen, und danach führt die Reaktionslötung zur Schaffung einer relativ dünnen, starken und festen Verbundstelle mit guter Gesamt-Wärmeleitfähigkeit. Ist ein dichter Mo-Körper mit dem teilchenförmigen Träger zu verbinden, kann eine teilchenförmige Mischung entweder aus Hf- oder Zr-Carbid und aus Mo-Borid verwendet werden, die vorzugsweise einen größeren Anteil des Metallcarbids und einen kleineren Anteil des Metallborids umfasst. Wird stattdessen z.B. ein dichter Wolframkörper am kohlenstoffhaltigen Träger angebracht, würde Wolframpulver in Kombination entweder mit Hafnium- oder Zirkonpulver vorzugsweise als geringerer Teil der teilchenförmigen Mischung verwendet werden, die beim Reaktionslöten zur Anwendung gelangt.

[0023] Die Partikel in solchen Mischungen können eine Größe bis zu ca. 50 µm erreichen; allerdings werden vorzugsweise Partikel mit einer Durchschnittsgröße im Bereich von ca. 5 bis ca. 25 µm und noch bevorzugter Partikel mit einer Durchschnittsgröße von ca. 5 bis etwa 15 µm verwendet. Oft ist das Metallcarbid in einer Menge von mindestens dem ca. 2- bis 3-Fachen und bevorzugter von dem ca. 2,5- bis 3,5-Fachen des Gewichts des Metallborids vorhanden. Solche Mischungen aus teilchenförmigem Metallcarbid und teilchenförmigem feuerfesten Metallborid können mit einem Alkohol und mit einem Binder, wie einem Cellulosederivat, aufgeschlämmt werden, um ein anhaftendes, Pasten-artiges Material zu erzeugen, das bequem als viskose Flüssigkeit auf die betreffende Oberfläche zuerst gepinselt werden kann.

[0024] Die Mischung, mit der das kohlenstoffhaltige Substrat überzogen wird, schließt vorzugsweise auch geringere Mengen der elementaren Metalle ein, die in den Carbid- und Borid-Bestandteilen vorhanden sind; beispielsweise können das Molybdän- oder

Wolframpulver und das Hafnium- oder Zirkonpulver z.B. in Einzelmengen gleich ca. 10 bis 20 Gew.-% der gesamten teilchenförmigen Mischung vorliegen. Die Partikelgröße der elementaren Metalle kann ungefähr die gleiche wie die oben dargelegte sein, oder sie kann geringfügig kleiner sein. Als allgemeine Regel werden solche Pulver des elementaren Metalls vorzugsweise jeweils in einer Menge ungefähr gleich oder innerhalb ca. 25 Gew.-% des Borids angewandt. Außerdem sollte die Menge des Mo- oder W-Pulvers annähernd gleich der Menge von Hf oder Zr sein. Alles in Allem werden das Mo- oder W-Pulver vorzugsweise nicht mit einem Gewichtsprozentsatz eingesetzt, der um mehr als ca. 20% größer oder kleiner als derjenige für das Hf oder Zr ist, und vorzugsweise besteht bei den Gewichtsprozenten keine größere Differenz als eine von ca. 10%. Die Pulver werden am meisten bevorzugt in ungefähr gleichen Mengen angewandt.

[0025] Alles in Allem besteht die teilchenförmige Mischung vorzugsweise im Wesentlichen aus ca. 14 bis ca. 20 Gew.-% feuerfestem Metallborid, ca. 45 bis 56 Gew.-% Reaktivmetallcarbid und aus ca. 13 bis ca. 19% der jeweiligen Hf- und Mo-Pulver. Bevorzugter enthält die Mischung ca. 15 bis ca. 19% MoB oder WB und ca. 46 bis ca. 55% Hafnium- oder Zirkoncarbid, wobei die Restmenge vorzugsweise im Wesentlichen aus gleichen Mengen aus elementarem Hafnium und Molybdän besteht.

[0026] Sobald die Oberfläche mit einer derartigen Aufschlammung überzogen worden ist, kann sie auf eine Temperatur erhitzt werden, die hinreicht, die Borid- und Carbidpartikel, wie dargelegt in [Fig. 2](#), unter Vakuumbedingungen oder in einer Inertatmosphäre zu sintern, die im Wesentlichen frei von O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 und von SO_x ist (außer Spuren Mengen, wie sie in handelsüblichen Gasen hoher Reinheit vorhanden sein können), welche alle als möglicherweise schädlich zur Bewerkstelligung einer starken Bindung mit lang andauernder Stabilität anzusehen sind. Die Zeit und Temperatur der Reaktionssinterstufe werden gemäß dem allgemeinen Fachwissen der Fachleute eingestellt, abhängig von den besonderen Verbindungen, die vorhanden sind. Schließt beispielsweise die aufgeschlammte Schicht Molybdänborid und Hafniumcarbid ein, könnte die Reaktions-sinterstufe bei einer Temperatur von ca. 1850 bis ca. 1950°C ca. 20 bis 30 min lang durchgeführt werden, nachdem das überzogene Substrat angemessen langsam auf diese Temperatur angehoben wurde. Als Ergebnis, stellt sich eine Interdiffusion der Metalle und eine Reaktion zwischen dem kohlenstoffhaltigen Substrat und einem oder mehreren der Metalle und dem boridhaltigen Material in der Aufschlammung ein. Es tritt lediglich ein teilweises Schmelzen ein, und diese Phase benetzt die Kohlenstoffoberfläche und tritt mit ihr in Wechselwirkung, um eine sehr dünne, anhaftende Schicht aus Hafnium- und Molybdän-

carbid zu erzeugen; durch diese Schicht wird in wirkungsvoller Weise die Diffusion von Kohlenstoff in den Restbereich der Lötregion während der anschließenden Reaktionslötstufe und beim anschließenden Einsatz verringert. Obwohl eine solche Vor-Sinterung wirkungsvoll ist, mag sie unnötig sein, da alternativ herausgefunden worden ist, dass ein solches Verbinden eines dichten feuerfesten Metallkörpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger auch in wirkungsvoller Weise unter Anwendung einer Einzelerhitzungsstufe ([Fig. 1](#)) durchgeführt werden kann, wie dies nachfolgend nach der kurzen Beschreibung des in [Fig. 2](#) dargelegten zweistufigen Verfahrens noch beschrieben wird.

[0027] Obwohl die Verwendung eines Borids des gleichen feuerfesten Metalls wie des dichten Körpers, der verbunden wird, bevorzugt ist, gibt es weitere Optionen. Wird beispielsweise ein Mo-Körper verbunden, können ein oder mehrere weitere kompatible feuerfeste oder Reaktivmetallboride, wie Wolfram-, Vanadin- und/oder Zirkonborid, entweder zusammen mit oder unter Ausschluss von Mo-Borid verwendet werden. Das Wolframborid kann WB , W_2B oder W_2B_5 sein, allerdings wird vorzugsweise W_2B verwendet, besonders wenn ein W-Körper gebunden wird. Ebenso kann das Molybdänborid MoB_2 , MoB , Mo_3B_4 oder Mo_3B_5 sein; vorzugsweise wird allerdings MoB verwendet. Eine relativ dünne, aber kontinuierliche Schicht einer solchen teilchenförmigen Materialaufschlammung wird vorzugsweise so aufgebracht, dass die Enddicke des Verbunds ca. 0,18 mm (0,007 in) oder weniger, vorzugsweise nicht mehr als ca. 0,13 mm (0,005 in) und noch bevorzugter ca. 0,08 mm (0,003 in) plus oder minus 0,03 mm (0,001 in) beträgt.

[0028] Obwohl Hafniumcarbid das bevorzugtere Carbid ist, könnte statt der Verwendung von Hafniumcarbid-Partikeln in dieser Sintermischung Zirkoncarbid einen Teil oder alles Hf-Carbid ersetzen. Alternativ dazu, könnten beide zusammen mit Partikeln aus Molybdän-, Vanadin- oder Wolframcarbid in der Aufschlammung zum Überziehen der kohlenstoffhaltigen Oberfläche verwendet werden.

[0029] In der zweiten Stufe des bevorzugten, bei etwas niedrigerer Temperatur durchgeführten Verbindungsverfahrens wird eine Schicht aus Hf oder Zr zwischen der Oberfläche des dichten feuerfesten Metallkörpers und der Reaktions-gesinterten Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Trägers eingefügt; danach wird das Reaktionslötverfahren durchgeführt. Die Schicht kann aus einer dichten Paste von Metallpartikeln oder aus einer metallischen Folie bestehen. Die Metallfolie wird bevorzugt herangezogen und kann in der Form eines Folienmaterials mit einer Dicke von ca. 1 bis 3 mils (0,0025 bis 0,076 mm) vorliegen. Sie wird an der Oberfläche des dichten feuerfesten Metallkörpers, der zu verbinden ist, angelegt und

kann eine Einzel- oder Mehrfachfolie sein, teilweise davon abhängig, was im Handel verfügbar ist. Beispielsweise können zwei Folien aus einer 0,0254 mm (0,001 in) dicken Hafniumfolie verwendet werden, um eine ca. 0,05 mm dicke Schicht zu ergeben.

[0030] Bei Anwendung des einstufigen Verfahrens ([Fig. 1](#)) wird die Folienschicht ganz einfach oben auf das luftgetrocknete mit Aufschlammung überzogene kohlenstoffhaltige Substrat gelegt. Die Einfügung einer kontinuierlichen Schicht einer Pastenart aus kleinen Reaktivmetallpartikeln ist durchführbar, aber weniger erwünscht. Dann wird der dichte feuerfeste Metallkörper in Gegenüberstellung angeordnet, worauf die Reaktionssinterstufe durchgeführt wird. Unabhängig ob das ein- oder zweistufige Verfahren angewandt wird, ist die Zusammensetzung des Reaktionslötmaterials im Wesentlichen die gleiche. Wie vorher bereits ausgeführt, sollte das Material eine Mischung aus einem feuerfesten Metallborid und einem Reaktivmetallcarbid, vorzugsweise mit zusätzlichen kompatiblen elementaren Reaktiv- und Feuerfestmetallen, z.B. aus Hf- und Mo-Pulver, einschließen. Wie vorstehend bereits ausgeführt, wird das Lötmaterial als Mischung aus einem Binder und solchen teilchenförmigen Materialien, vorzugsweise als eine Alkohol-Aufschlammung des Binders und der Teilchen/Pulver-Mischung, unter Anwendung eines geeigneten Alkohols, wie von Ethylalkohol, eingebracht. Ein Cellulosederivat oder ein vergleichbarer organischer Binder, die durch Abtrennung und Verflüchtigung bei der anschließenden Erhitzung auf die Reaktionssintertertemperatur wieder entfernt werden, werden vorzugsweise herangezogen, um eine fluide Mischung zu erzeugen, die die Konsistenz einer fließfähigen Paste aufweist, die einheitlich auf gepinselt oder auf sonstige geeignete Weise auf die kohlenstoffhaltige Oberfläche aufgebracht werden kann.

[0031] Sobald der Lötmaterialüberzug aufgetragen worden ist, wird er an Luft zur Härtung des Binders erhitzt. Beispielsweise werden durch Erhitzen auf ca. 125°C über ca. 12 h der Cellulosebinder polymerisiert und der Alkohol verdampft. Eine reine Folie, die frei von Kontaminanzen ist, wird dann aufgelegt, um die gänzlich überzogene Oberfläche des Substrats zu bedecken, und der dichte feuerfeste Metallkörper wird leicht von oben angedrückt, wobei die Folie dazwischen als Sandwich angeordnet wird, um das Bauteil für den thermischen Lötzyklus zuzubereiten. Entweder werden die Schwerkraft oder vorzugsweise ein kleines, oben auf den dichten Feuerfestkörper aufgelegtes Gewicht in verlässlicher Weise während des Reaktionslötzyklus angewandt, um die Oberflächen in Gegenüberstellung mit einander zu halten. Beispielsweise kann es wünschenswert sein, einen Druck von ca. 1380 Pa (0,2 bis 0,8 psi) auf die Folie anzulegen. Der eingeschlagene Wärmezyklus schließt generell eine gestaffelte Erhitzung, wie nachfolgend noch beschrieben wird, auf eine Temperatur

bei oder nahe der gewünschten Reaktionslöttemperatur ein. Die gestaffelte Erhitzung auf die Reaktionslöttemperatur dauert gewöhnlich 1 h und vorzugsweise ca. 2 h oder mehr. Die Reaktionslöttemperatur sollte dann über eine Dauer von mindestens 10 min, vorzugsweise von mindestens ca. 15 min und am meisten bevorzugt von mindestens ca. 20 min eingehalten werden. Durch diese Anordnung und Vorgehensweise wird sichergestellt, dass die Oberfläche des Metallkörpers eine Legierung mit der dünnen Folie bildet, wobei diese Legierung (eutektische Phase) auch mit dem Borid und Kohlenstoff zusammenwirkt, die vorhanden sein können, um zusätzliche Carbide auf dem Wege zur Bildung einer starken, stabilen Reaktionslöt-Verbundstelle zu bilden, die dann eine dünne Sperrschicht aus feuerfestem Metallcarbid und eutektoiden Phasen einschließt, welche gemeinsam eine Diffusion von Kohlenstoff aus dem kohlenstoffhaltigen Substrat in die obere Region der Verbundstelle und in den dichten feuerfesten Metallkörper beim zukünftigen Einsatz unter hoher Temperatur verringern. Außerdem ist davon auszugehen, dass das Vorhandensein des elementaren Hf und/oder Zr und des elementaren Mo oder W hilfreich sind, eine Eutektoid- (d.h. Festzustand)-Reaktion zu erzeugen, wobei sich eine metallische Legierungszone auf der Mo-Körper- (oder W-Körper)-Seite der Carbid-Schicht bildet. Beispielsweise kann es sich um eine feste Lösung von Hf und HfMo₂ handeln, welche, bei oder oberhalb der eutektischen Temperatur, eine flüssige Lösung von ca. 28 Gew.-% Mo und ca. 72 Gew.-% Hf bildet, die etwas MoB und Kohlenstoff gelöst enthält; allerdings erfolgt eine Umkehr beim Abkühlen unterhalb 1865°C, wo sich eine Hf-reiche feste Lösung und die Verbindung HfMo₂ aus der flüssigen Phase bilden. Dann läuft, nach Abkühlung auf ca. 1230°C, eine Eutektoid- (d.h. Festzustand)-Reaktion ab, wobei die Hf-reiche feste Lösungsphase zu einer Hf-Phase niedriger Mo-Löslichkeit plus zusätzlich zur Verbindung HfMo₂ zersetzt wird; d.h.: $\text{Hf}(\beta) = \text{Hf}(\alpha) + \text{HfMo}_2$. Tatsächlich ist wichtig, dass die entstandene Verbundstelle in der Lage ist, einen solchen Wärme-Kreislauf zu beherbergen, welchem eine Röntgenstrahl-Zielanode und weitere derartige Vorrichtungen ausgesetzt sein werden, wobei die Temperatur die eutektoide Temperatur (1230°C) übersteigt, und zwar so, dass sich diese wiederholte eutektoide Reaktion innerhalb der Verbundstelle auswirkt.

[0032] In einem Beispiel zur Herstellung eines Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposits, der sich zum Verbund als Träger für eine Röntgenstrahl-Anode eignet, wird im Handel erhältliches kohlenstoffhaltiges Material verwendet, das mindestens ca. 1,27 cm dick ist und Z-Achsen-Faserbündel aufweist, die im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, an der die Bindung vorgenommen werden soll. Der Komposit wird in Ethanol unter Anwendung einer Ultraschall-Reinigung gereinigt und dann unter Vaku-

umbedingungen bei ca. 1000°C 1 h lang gebacken, worauf das Ganze bei einer Temperatur von ca. 2600°C ca. 10 bis 15 min lang erneut gebacken wird, um jegliche flüchtigen Anteile zu beseitigen, die andernfalls möglicherweise eine nachteilige Wirkung auf die Integrität der Verbundstelle ausüben könnten. Ein bevorzugtes alternatives Material ist dichter Graphit wie der von Toyo Tanso Co. aus Japan als deren IG-610U-Grad verfügbare. Im Allgemeinen ist der Graphit vorzugsweise isotrop und sollte eine Dichte von mindestens ca. 75% seiner theoretischen Dichte von 2,26 g/cm³, z.B. von ca. 77 bis 80%, aufweisen; er sollte einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von mindestens ca. $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, aber vorzugsweise nicht größer als ca. $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Ein solcher Graphit sollte ein Wärmeleitvermögen von mindestens ca. 100 W/m°C aufweisen.

[0033] Wie vorher bereits angedeutet, ist das bevorzugte Lötmaterial eine Aufschlämmung einer Mischung auf Teilchen zusammen mit einem organischen Binder in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. in Ethylalkohol. Der Binder kann eine Celluloseverbindung, wie Hydroxypropylcellulose oder jeder weitere im Handel verfügbare organische Binder sein, der als Ergebnis des Erhitzens unter Vakuumbedingungen beseitigt wird oder kaum mehr als einen winzigen Kohlenstoffrückstand zurücklässt. Die Metallcarbid-Partikel und die feuerfesten Metallborid-Partikel können annähernd den gleichen Korngrößenbereich aufweisen, ganz allgemein können Partikelgrößen von ca. 50 bis ca. 5 µm herangezogen werden, und Partikel, die durch ein 325 Mesh (45 µm)-Sieb hindurchgehen, können verwendet werden, wobei aber Partikel von ca. 5 bis 15 µm im Allgemeinen bevorzugt sind. Obwohl die elementaren Reaktiv- und Feuerfestmetalle ebenfalls im gleichen Partikelgrößenbereich eingesetzt werden können, sind diese Materialien im Handel in Pulverform verfügbar; so werden Molybdän und/oder Wolfram und Hafnium und/oder Zirkon gewöhnlich als Pulver in einer Größe von ca. 20 bis ca. 5 µm ausgeliefert. Die Aufschlämmschicht wird vorzugsweise in einer solchen Dicke aufgebracht, dass sich eine Verbundstelle ergibt, die ca. 2 mils (ca. 50 µm) dick ohne den Beitrag der Folie ist.

[0034] Die Reaktionslöttemperatur schwankt etwas in Abhängigkeit von den Materialien, die verwendet werden, und das Bauteil wird generell bei dieser Temperatur mindestens ca. 15 min lang gehalten. Ganz allgemein wird eine Temperatur gut unterhalb des Schmelzpunkts des dichten Feuerfestmetalls, d.h. von Molybdän oder Wolfram, so gewählt, dass die Schmelze als solche ganz klar nicht eintritt. Allerdings sollte die Temperatur hinreichend hoch sein, so dass ein Eutektikum zwischen der Folie gebildet wird, wobei eine geringere Menge des Metallpulvers und des Mo- oder W-Materials an der Oberfläche gebunden wird; dieses Eutektikum nimmt Teil an der Schaf-

fung einer starken Bindung an dieser Oberfläche während der Reaktionslötstufe. Beispielsweise wird für Molybdän ein Schmelzpunkt von ca. 2890°K (2617°C) angegeben, und während Legierungen aus Mo mit Hafnium (F. von 2503°K, 2230°C) einen gemessenen eutektischen Punkt bei ca. 1930°C aufweisen, erscheint er auf ca. 1865°C als Ergebnis des Vorliegens einer Kohlenstoff- und Borid-Phase herabgedrückt. So wird festgestellt, dass bei einer Temperatur geringfügig unterhalb des gemessenen eutektischen Punkts für ein System mit den zwei Metallen, d.h. mit Molybdän und Hafnium, gearbeitet werden kann und eine sehr wirkungsvolle Lötung als Bestandteil dieses insgesamt neuen Verbindungsverfahrens durchgeführt wird. Demzufolge ist in einem solchen System eine Reaktionslöttemperatur von ca. 1835 bis 1895°C bevorzugt, wobei eine Temperatur von ca. 1850 bis ca. 1880°C bevorzugter und eine Löttemperatur von ca. 1865°C am meisten bevorzugt ist. Alternativ dazu, ist, wenn Zirkoncarbid und Zirkonpulver in der Aufschlämmung anstatt Hafniumcarbid und Hafniumpulver enthalten sind, die gemessene eutektische Temperatur von Zr (F. von 2125°K, 1852°C) und Mo niedriger, d.h. ca. 1520°C; demnach könnte das Reaktionslöten bei einer Temperatur unterhalb 1500°C, z.B. bei ca. 1460°C, oder bei einer höheren Temperatur, falls gewünscht, durchgeführt werden. Werden Wolfram oder eine Legierung davon als das dichte feuerfeste Material verwendet, bildet sich, obwohl dies einen viel höheren Schmelzpunkt, d.h. von ca. 3680°K (3407°C), ergibt, ebenfalls ein Eutektikum mit Hafnium nahe der eutektischen Temperatur von Mo und Hf, d.h. bei ca. 1930°C. Demgemäß sollten Löttemperaturbereiche unter 1900°C, wie ganz allgemein oben bereits angegeben, ebenfalls geeignet für W/Hf sein. Außerdem bilden reines Wolfram und Zirkon ein Eutektikum bei einer Temperatur von ca. 1660°C, und somit können Temperaturen von ca. 20 bis 30°C darunter zum Reaktionslöten mit einer vergleichbaren Mischung, die W und Zr enthält, geeignet sein. Allerdings können auch etwas höhere Löttemperaturen, z.B. bis zur gemessenen eutektischen Temperatur des Feuerfestmetalls des Körpers und des Reaktivmetalls in der Aufschlämmung, ganz allgemein ohne Nachteile angewandt werden. Sollten sogar noch höhere Betriebstemperaturen erwünscht sein, kann eine bei höherer Temperatur anwendbare Verbundstelle tatsächlich, wie dies nachfolgend noch beschrieben wird, durch Reaktionslöten von W an C mit einer teilchenförmigen Mischung aus WB und HfC oder WC erzeugt werden, die frei von signifikanten Mengen elementarer Metalle ist, so dass das Eutektikum keinen Beitrag aus einem elementaren Reaktivmetall einschließt.

[0035] Die Menge des Alkohols und/oder organischen Binders in der Mischung ist nicht besonders kritisch, solange eine mögliche Trennung der verschiedenen Partikelfractionen verhindert wird, d.h., es ist eine Auftrennung als Ergebnis unterschiedli-

cher Gewichte oder Dichten zu verhindern. Im Allgemeinen ist es hinreichend, dass eine genügend Bindermenge verwendet wird, um so die Integrität in der Überzugsschicht zu ergeben und zu gewährleisten, d.h., dass sie an Ort und Stelle auf der Oberfläche verbleibt und sich die Partikel über die Oberfläche hinweg einheitlich verteilen. Die Dicke der Überzugsschicht beträgt gewöhnlich ca. 0,076 mm (0,5 bis ca. 3 mils) und vorzugsweise ca. 0,051 mm (1 bis 2 mils). Sobald die Oberfläche des Substrats überzogen ist, um eine Schicht entsprechender Tiefe zu ergeben, wird der Binder durch Erhitzen an der Luft ca. 12 h lang gehärtet, währenddessen der Alkohol verdampft wird. Das Folienblatt oder die -blätter werden dann darauf gelegt und als Sandwich zwischen dieser überzogenen Oberfläche und dem dichten feuerfesten Metallkörper, der verbunden wird, angeordnet. Ein Gewicht wird vorzugsweise auf das Bauteil so gelegt, dass die Schwerkraft einen leichten Druck während der Reaktionslötstufe ausübt. Ganz allgemein sollte das Gewicht gleich dem Gewicht des dichten feuerfesten Metallkörpers plus/minus ca. 50% sein; in einem Versuch wurde ein Gewicht aufgelegt, um eine Normaldruckbelastung von 0,00276 MPa (0,4 lb/in²) zu ergeben, was sich als angemessen erwies.

[0036] Wie vorher bereits ausgeführt, erfolgen die Erhitzung (und vorzugsweise die Abkühlung) vorzugsweise in Stufen, um das Bauteil von Umgebungs- oder Raumtemperatur auf die Reaktionslöttemperatur zu bringen, wo es für die Dauer von mindestens ca. 15 min gehalten und dann auf Umgebungstemperatur zurückgeführt wird. Solche Stufen können mit einer gewissen Breite schwanken; beispielsweise kann die Temperatur mit einer im Wesentlichen linearen Geschwindigkeit von Umgebungstemperatur auf ca. 700°C über einen Zeitraum von ca. 60 bis 90 min angehoben werden, obwohl auch kürzere Zeitspannen angewandt werden können. Danach wird die Temperatur vorzugsweise auf die gewünschte Reaktionslöttemperatur in zwei oder drei Stufenschritten angehoben, wobei ein kurzes Ziehen lassen bei entsprechenden Zwischenstufentemperaturen eingeschoben wird, um sicherzustellen, dass Temperaturgradienten innerhalb des Bauteils minimiert sind. Ebenso ist, bei der anfänglichen Kühlstufe, eine langsamere Geschwindigkeit bevorzugt, um es zu ermöglichen, dass jede flüssige Phase einheitlich an Ort und Stelle innerhalb des Bauteiles verfestigt wird, um dadurch einen Radialfluss und die mögliche Erzeugung von Leerräumen in der Verbindungsstelle zu verhindern.

[0037] In den folgenden Beispielen sind Verfahren beschrieben, die gegenwärtig für das Reaktionslösen solcher Materialien bevorzugt sind und die beste Art und Weise darstellen, die den Erfindern zur Durchführung der Erfindung bekannt sind. Allerdings sollte es klar und selbstverständlich sein, dass es sich dabei lediglich um beispielhafte Ausgestaltungen han-

delt und keine Einschränkungen beim Umfang der Erfindung, welcher in den beigefügten Ansprüchen abgesteckt ist, begründet werden.

Beispiel I

[0038] Zubereitungen werden hergestellt, um einen Graphit-Ring mit einem Außendurchmesser von ca. 13,59 cm (5,35 inches) und mit einem Innendurchmesser von ca. 5,08 cm (2 inches) mit einer Scheibe aus TZM (einer Molybdänlegierung) mit ungefähr dem gleichen Außendurchmesser (von ca. 13 cm) zu verbinden, welcher ein Zentralloch von 1,3 cm (0,5 inches) und eine Dicke von 1,06 cm (0,416 inch) an seiner größten Dicke aufweist. Die TZM-Scheibe weist eine flache Unterseite und eine abgeschrägte Oberseite auf, so dass ihre Dicke größer im Zentrum am Bereich des 1,3 cm großen Lochs ist. Der Graphit-Ring ist maschinell aus IG-610U nahisotropem, mittelkörnigen, feinporösen Graphit mit einem CTE von ca. $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ hergestellt, der relativ nahe am CTE von Molybdän, d.h. von $5,43 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, liegt. Der Graphit-Ring weist eine Dicke von ca. 5,08 (2 inches) an seinem Zentrum auf und ist zu seinem Außenumkreis hin abgeschrägt.

[0039] Die planare Seite des Graphit-Rings wurde mit Schmirgelpapier mit Siliziumcarbid-Sand einer Mesh-Größe Nr. 240 abgerieben und dann mit Ultraschall-Reinigung in Ethanol gereinigt. Nach Freipumpen des gereinigten Teils von Alkohol unter Vakuum wurde er bei hoher Temperatur zusammen mit einer ähnlich gereinigten Graphit-Probe von 1,8 cm Durchmesser gebacken, die als Prozesssteuerungs- und Mikrostruktur-Analysenspezimen diente. Die Graphit-Teile wurden ca. 30 min bei 1920°C unter einem Vakuum von ca. $1,33 \times 10^{-7}$ bar erhitzt. Durch dieses Ausbacken werden jegliche flüchtigen Bestandteile freigesetzt und verstreut, welche andernfalls beim anschließenden Reaktionssintern freigesetzt werden und möglicher Weise eine unerwünschte Porosität in der flüssigen Phase des Reaktionslötmaterials ergeben und ausbilden könnten. Eine Aufschlammung zum Löten wird dann aus einer Teilchen/Pulver-Mischung in Alkohol, d.h. in Ethanol, mit einer Lösung aus 99 Teilen Ethanol und 1 Teil Hydroxylpropylcellulose gebildet, die gerührt wurde, um eine Lösung durchsichtiger Klarheit zu erhalten, welche so aufbewahrt und gelagert wurde, dass eine Absorption von Wasser aus der Atmosphäre verhindert ist. Alle verwendeten Pulver wiesen eine Reinheit von mehr als 99,5% auf. Alle wiesen eine Größe von weniger als 325 Mesh (ca. 45 µm) auf, und die meisten wiesen eine Durchschnittspartikelgröße von ca. 10 µm auf, wobei ganz allgemein ca. 5 bis 20 µm bevorzugt sind. Die Pulver-Mischung wurde mit 4 verschiedenen Pulvern in den folgenden Gewichtsprozenten formuliert: Hf – 16%, Mo – 16%, MoB – 17% und HfC – 51%. Jedes Pulver wurde einzeln zur Lösung gegeben und vermischt, um 10 Teile dieser Pulvermischung in 6

Gew.-Teilen der Cellulose-Alkohol-Lösung zu ergeben; dies wurde dann langsam von Hand mit einem Teflon-Rührstab ca. 20 min lang verrührt, um das Ganze gründlich zu vermischen und eine einheitliche grau-gefärbte Aufschlammung viskoser, aber gieß- und streichfähiger Konsistenz zu erhalten.

[0040] Die Oberseiten des Graphit-Rings und des Graphit-Zylinders mit einem Durchmesser von 1,91 cm (3/4 inch) wurden mit der Pulver-Aufschlammung überzogen. Der Graphit-Ring wog ca. 886 g, und ca. 4 g der Pulver-Aufschlammung wurden einheitlich über die flache Seite des Graphit-Rings aufgetragen, die eine Fläche von ca. 125 cm² (19,33 in²) aufwies, d.h. ca. 1 g Pulver-Aufschlammung pro 32,8 cm² (5 sq. in). Der Anstrich wurde von Hand mit einem Künstler-Farb-Pinsel durchgeführt. Die Aufschlammung wurde in Schichten aufgetragen und stehen gelassen, um an der Luft zu trocknen. Der Graphit-Ring und der Testzylinder wurden periodisch gewogen, bis die gewünschte Menge der Pulver-Mischung auf beiden aufgebracht war.

[0041] Als diese Niveaus erreicht waren, wurden die Graphit-Teile mit den mit der Pulver-Aufschlammung überzogenen Seiten nach oben und horizontal in einem Konvektionsofen bei ca. 125°C erhitzt, um den Cellulose-Binder an Luft 9 bis 10 h lang härten zu lassen, währenddessen gegebenenfalls noch vorhandenes Ethanol und jegliches Wasser verdampft wurden. Die Teile wurden dann entnommen, abgekühlt und dann mit Hafnium-Folie zusammengebaut.

[0042] Zwei Ringe von Hafnium-Folie, jeweils ca. 0,025 mm (0,001 in) dick, wurden verwendet; jede wies einen O. D. von ganz geringfügig kleiner als der O. D. des Graphit-Rings und geringfügig größer als der O. D. des TZM-Rings, welcher ca. 13,34 cm (5,25 in) beträgt, und einen I. D. von geringfügig kleiner als der I. D. des Graphit-Rands auf. Bauteile wurden dann mit Hafnium-Folie hergestellt, die horizontal auf die mit Aufschlammung überzogenen flachen Oberflächen der Graphit-Unterlage und mit dem TZM-Ring auf der Hf-Folie ruhend aufgelegt wurde. Eine ähnliche TZM-Scheibe mit einer flachen unteren Oberfläche wird verwendet, um über 2 kreisförmigen Scheiben aus Hf-Folie auf dem Testzylinder zu liegen. 3 Metallgewichte aus Wolfram und Tantal wurden dann auf die TZM-Scheibe gelegt, um das Gesamtgewicht unter Aufnahme der Scheiben aus Hafnium-Folie auf ca. 2836 g zu bringen, was einem nach unten gerichteten Druck von ca. 0,4 psi über die Oberflächenfläche von ca. 125 cm² entspricht. Die Testprobe wurde ganz ähnlich mit Gewicht belastet.

[0043] Die zwei Bauteile wurden dann in einen Vakuumofen mit Wolfram-Erheizungselementen überführt, die innerhalb einer Wasser-gekühlten Außenumgrenzung angeordnet waren, und der Ofen wurde dann auf ca. $1,2 \times 10^{-8}$ bar evakuiert. Es wurde mit ei-

ner Geschwindigkeit von ca. 600°C/h erhitzt, bis eine Temperatur von ca. 700°C erreicht war, zu welcher Zeit die Temperatur ca. 5 bis 15 min gehalten wurde (Ziehen lassen). Die Erhitzungsgeschwindigkeit wurde dann auf ca. 1000°C/h gesteigert, wobei diese Geschwindigkeit danach weiter angewandt wurde. Sobald die Zieltemperatur von 1200°C erreicht war, wurde sie 5 bis 10 min lang gehalten, und nachdem 1600°C erreicht waren, wurde diese Temperatur ca. 10 bis 20 min gehalten. Das Erhitzen wurde dann auf ca. 1865°C, die gewünschte Reaktionslöttemperatur, fortgesetzt, worauf das Bauteil bei dieser Temperatur 20 bis 30 min lang bei einem Ofendruck von ca. $1,33 \times 10^{-7}$ bar gehalten wurde. Mit dem Temperaturanstieg verbindet sich die Hf-Folie mit dem Mo-Legierungskörper durch Festzustand-Diffusionsreaktion und durch die eutektische Reaktion, d.h., feste Hf-(legiert mit Mo)-Phase + HfMo₂-Phase bilden eine flüssige eutektische Phase bei eutektischen Temperaturen. Nach Beendigung der Reaktionslötstufe werden die Bauteile langsam mit einer Geschwindigkeit von ca. 200°C/h für die ersten 100°C abgekühlt und bei ca. 1765°C ca. 10 min lang gehalten. Dann wurde mit der gleichen Geschwindigkeit auf 1600°C abgekühlt, und diese Temperatur wurde ca. 1 min gehalten. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde dann auf ca. 1000°C/h bis ca. 600°C gesteigert, von wo ab sich die Geschwindigkeit in dem Maße stufenweise verlangsamte, wie der Abstrahlkühlwirkungsgrad einsetzt, um die Temperatur zu verringern. Nach Erreichen der Umgebungstemperatur, z.B. unterhalb ca. 40°C, wurden das Ofenvakuum beendet und der Druck auf Atmosphären-Druck zurückgebracht.

[0044] Die visuelle Untersuchung der Teile zeigt, dass die Lötnaht einheitlich um den gesamten Umkreis ausgebildet ist und die Hf-Folie einen glatten im Wesentlichen kontinuierlichen Saum an der Außenoberfläche der Verbindung gebildet hat. Beide Bauteile wurden unter einem Stereomikroskop bei 3- bis 10-facher Vergrößerung untersucht, es wurde kein Beleg für irgendwelche Mikrobruchstellen nachgewiesen. Die Untersuchung wurde dann auch noch röntgenografisch durchgeführt, und die Ergebnisse waren negativ, was anzeigt, dass keine wesentlichen Mängel im Verbundbereich eines jedes Bauteils auftraten. Das kleinere Bauteil wurde dann in Epoxi montiert, und ein Schnittstück quer zum Durchmesser des Zylinders wurde angefertigt. Dieses wurde dann in Epoxi, das gehärtet wurde, erneut montiert, um ein Metallografie-Bauteil herzustellen. Unter Anwendung von Standard-Metallografie- und -poliertechniken wurde das Schnittstück zubereitet und dann in einem Elektronenrastermikroskop untersucht, um die Mikrostruktur im Bereich der Verbundstelle zu betrachten und bezüglich irgendwelcher Leerräume oder großer Poren, Sprünge oder weiterer Uneinheitlichkeiten zu überprüfen; keine wurden gefunden. Dickenmessungen der Verbundstelle wurden durchgeführt, und die Dicke wurde mit ca. 0,064

bis 0,076 mm (0,0025 bis 0,003 in) ermittelt.

[0045] Auf der Grundlage dieser Befunde wird schließlich gefolgert, dass die vorliegende Reaktionslötung zur Schaffung einer Molybdän-Scheibe auf einem dichten Graphit-Substrat geführt hat, die sich ausgezeichnet zur Verwendung als Drehanode in handelsüblichen Röntgenstrahlröhren eignet, weil eine starke, mängelfreie Bindung als Ergebnis des vorliegenden Reaktionslötverfahrens bewerkstelligt worden ist.

Beispiel II

[0046] Die ganz allgemein in Beispiel I angegebene Verfahrensweise wurde mit einem Graphit-Ring mit einem Durchmesser von ca. 5 cm und mit einer TZM-Scheibe vergleichbarer Größe durchgeführt. Nach Aufbringung der Aufschlammung auf die flachen Oberflächen des Graphit-Ringsubstrats und eines Testzylinders werden diese gemäß dem in [Fig. 2](#) dargelegten zweistufigen Verfahren Reaktions-gesintert. Die überzogenen Graphit-Unterlagen werden in den Vakuumofen unter den gleichen Vakuumbedingungen gegeben und auf eine Temperatur von ca. 1945°C ca. 2 h und 30 min lang mit einem zum vorher beschriebenen sehr ähnlichen Erhitzungsplan erhitzt. Sobald die Reaktionssinter Temperatur erreicht ist, werden die überzogenen Träger bei dieser Temperatur ca. 30 min lang gehalten. Danach werden die Erhitzung unterbrochen und der Ofen auf Umgebungstemperatur mit einem im Wesentlichen gleichen Plan wie in Beispiel I abgekühlt.

[0047] Danach werden die zwei Ringe aus Hafnium-Folie auf der gesinterten Schicht eingelegt, und eine TZM-Scheibe wird darauf gelegt und ganz allgemein wie in Beispiel I mit Gewicht belastet. Der Testzylinder wird, getrennt davon, wie vorher zusammengebaut. Die Bauteile werden dann erneut in den Vakuumofen gegeben, und die Reaktionslötung wird mit dem in Beispiel I angegebenen Zeit- und Temperaturplan durchgeführt, wobei auf eine Temperatur von ca. 1865°C erhitzt wird. Nach Herunterkühlen unter ähnlichen Bedingungen wie im Beispiel I, werden die Bauteile entnommen, und die Untersuchung eines Schnittstücks des Testzylinders zeigt, dass eine starke, einheitliche Verbindung der Körper bewerkstelligt worden ist.

[0048] Zum Test der Langlebigkeit und weiterer Charakteristika der Reaktionslötungen, die erhalten werden, lässt man Proben des Beispiels II und eine Probe mit vergleichbarem Durchmesser von 5,08 cm, hergestellt gemäß dem Verfahren des Beispiels I, ca. 50 h lang bei ca. 1600°C im Vakuumofen unter einem Vakuum von ca. $1,33 \times 10^{-7}$ bar ziehen. Nach dem Ziehen lassen bei 1600°C lässt man die Proben Kreisläufe von 1600 bis 750°C durchlaufen, die man wiederholt über ca. 50 min auf 750°C abfallen lässt,

bevor die Temperatur zurück auf 1600°C während der nächsten 50 min wieder angehoben wird. Diese Vorgehensweise wird 20 Mal wiederholt, so dass die Proben jeweils 21 Wärmezyklen unterzogen worden sind. Jedes Mal werden die Proben am 1600°C-Niveau ca. 10 min lang und ebenso am 750°C-Niveau ca. 10 min lang gehalten; dies stellt einen strengen Testzyklus dar, der ersonnen ist, die Eignung des Produkts zu testen, um einem Kreislauf Stand zu halten, dem eine Drehanode in erwarteter Weise ausgesetzt sein wird.

[0049] Nach dem Ziehen lassen bei 1600°C und den 21 Zyklen, wie beschrieben, werden die verbundenen Körper röntgenografisch und auf sonstige Weise untersucht, und die Bindungen erscheinen kontinuierlich und fest. Werden von den Proben Schnittstücke quer zur Verbundstelle angefertigt und metallografisch untersucht, ist zu sehen, dass die Dicke der Verbundstelle nicht angewachsen ist und lediglich geringere Mengen von Molybdän-carbid- und Molybdänborid-Phasen in den Korngrenzen des TZM-Körpers vorliegen, der an die Mikrostruktur der Verbundstelle der mit dem einstufigen Verfahren des Beispiels I hergestellten Bauteile angrenzt. Eine sehr dünne kontinuierliche Schicht auf Hafnium-reichem Carbid (gleich ca. 20% der Dicke der Verbundstelle) erstreckt sich durch und über die gesamte Kreisfläche und hat im Wesentlichen die gleiche Dicke beibehalten, wie sie mit dem Reaktionslötverfahren gebildet wurde. Diese kontinuierliche Carbid-Schicht und die Ausgewogenheit der Verbundmikrostruktur von diskreten Carbid- und Borid-Phasen bilden, im Zusammenwirken mit der Hf- plus HfMo₂-Eutektoidphase, eine sehr wirkungsvolle Barriere gegen eine Kohlenstoff-Wanderung aus dem Graphit-Substrat in den dichten Molybdänlegierungs(TZM)-Körper. Das vorstehend Gesagte wird durch Messungen der Mikrohärtigkeit bestätigt.

[0050] Die Untersuchung von Proben des Beispiels II zeigt eine ziemlich ähnliche Verbundstellen-Mikrostruktur; allerdings ist diesmal eine dünne Zone einer Molybdän-carbid/borid-Phase eingeschlossen, die in genereller Angrenzung an die Eutektoid-reiche Zone der Verbundstelle gebildet wird, die als Ergebnis aus einer C- und B-Diffusion während der Hochtemperatur-Testbehandlung im Anschluss an die anfängliche Reaktionssinterstufe erscheint und auftritt. Weil die Dicke der Verbundstelle ungefähr die gleiche geblieben und ein Anwachsen zu einer dicken Carbid-Zone hinein in den TZM-Legierungskörper verhindert worden ist, behält die Probe jedenfalls eine gute Wärmeleitfähigkeit quer durch die Bindung bei (wie dies auch für die Probe aus dem Verfahren des Beispiels I der Fall ist), was ein wichtiges Merkmal für eine rotierende Röntgenstrahl-Anode darstellt.

[0051] Mit beiden Verfahren werden ganz gut akzeptierbare entstandene Produkte erzeugt und sind

als sehr gut geeignet zur Herstellung von Dreh-Röntgenstrahl-Anoden anzusehen, die über eine wesentliche Zeitspanne bei Temperaturen von 1500 bis 1600°C ohne nachteilige Konsequenzen angewandt und eingesetzt werden können. Das etwas einfachere einstufige Verfahren wird derzeit wegen der Wirtschaftlichkeit seiner Durchführung in der Praxis als bevorzugt angesehen; außerdem zeigt die Mikroskopieuntersuchung, dass es weniger Anzeichen für eine Kohlenstoff- und/oder Bor-Diffusion gibt, d.h., es werden weniger, geringere Carbid-Borid-Phasen, die lediglich in den Korngrenzen des Verbund-Mo-Legierungskörpers vorliegen, und nur ein minimaler Anstieg der Mikrohärtigkeit nachgewiesen.

Beispiel III

[0052] Die in Beispiel I allgemein angegebene Verfahrensweise wird mit einem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositring mit einem Durchmesser von 5,08 cm und mit einer Einkristall-W-Scheibe vergleichbarer Größe durchgeführt. Eine Lötaufschlammung wird aus einer Teilchen/Pulver-Mischung in Alkohol, d.h. in Ethanol, mit einer Lösung aus 99 Teilen Ethanol und 1 Teil Hydroxypropylcellulose gebildet. Die Pulver-Mischung wird mit gleichen Gewichtsprozenten von Wolframborid und Wolframcarbid formuliert und vermischt, um 10 Gew.-Teile dieser Pulver-Mischung in 6 Gew.-Teilen der Cellulose-Alkohollösung zu ergeben.

[0053] Die oberen Oberflächen des Kohlenstoff-Kohlenstoff-Rings und des Testzylinders werden mit der Pulveraufschlammung durch einen von Hand aufgetragenen Anstrich mit einem Pinsel für Kunstmaler überzogen. Die Aufschlammung wird in Schichten aufgetragen und an der Luft getrocknet. Der Ring und der Testzylinder werden periodisch gewogen, bis die gewünschte Menge der Pulver-Mischung auf beide aufgebracht worden ist.

[0054] Sobald diese Niveaus erreicht sind, werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Teile, mit den mit Aufschlammung überzogenen Seiten nach oben und horizontal, in einem Konvektionsofen bei ca. 125°C erhitzt, um den Cellulosebinder an Luft 9 bis 10 h lang härten zu lassen, währenddessen jegliches gegebenenfalls noch vorhandenes Ethanol und Wasser verdampft werden. Die Teile werden dann entnommen, abgekühlt und dann Reaktionsgesintert, wie ganz allgemein in [Fig. 3](#) dargestellt. Die überzogenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Träger werden in einen Hochtemperatur-Ofen unter den gleichen Vakuumbedingungen gegeben; der Ofen wird mit Argon wieder befüllt und auf eine Temperatur von ca. 2350°C ca. 1 h lang mit einem ähnlichen, aber schnelleren Erhitzungsplan als dem vorherigen erhitzt. Sobald diese Reaktionssintertemperatur erreicht ist, werden die überzogenen Träger bei dieser Temperatur ca. 7 min lang gehalten. Danach wird das Erhitzen unterbro-

chen, und der Ofen wird auf Umgebungstemperatur mit einem im Wesentlichen gleichen Programmablauf wie in Beispiel I abgekühlt.

[0055] Danach wird jede gesinterte Schicht mit einer zweiten Schicht aus dem gleichen Aufschlammungsmaterial überzogen, das gegebenenfalls bis zu ca. 5% Kohlenstoffpulver enthalten kann, worauf das Ganze in ähnlicher Weise an der Luft getrocknet wird. Eine Einkristall-W-Scheibe wird oben aufgelegt und mit einem Gewicht belastet, wie ganz allgemein in Beispiel I beschrieben. Der Testzylinder wird, getrennt davon, wie vorher mit einer ähnlichen W-Scheibe zusammengebaut. Die Bauteile werden dann zurück in den Vakuumofen gegeben, und es wird eine Reaktionslötung unter Vakuum, oder gegebenenfalls unter Inertgas, mit einem Zeit- und Temperaturplan durchgeführt, der generell wie in Beispiel I abläuft, wobei aber auf eine Endtemperatur von ca. 2350°C erhitzt und diese Temperatur ca. 10 bis 15 min eingehalten wird. Nach Herunterkühlen unter einem ähnlichen Plan wie dem in Beispiel I werden die Bauteile entnommen, und die Untersuchung von Schnittstücken des Testzylinders zeigt, dass eine starke, einheitliche Verbindung der Körper bewerkstelligt worden und die Einkristall-W-Scheibe zur Verwendung als Dreh-Anode in handelsüblichen Röntgenröhren ganz ausgezeichnet geeignet ist, weil die charakteristischen Eigenschaften den Einsatz und Betrieb bei einer Temperatur so hoch wie ca. 85% der Reaktionslöttemperatur, z.B. von ca. 2000°C, ermöglichen.

[0056] Obwohl die Erfindung unter Bezug auf bestimmte bevorzugte Ausgestaltungen beschrieben worden ist, sollte es klar und selbstverständlich sein, dass verschiedene Modifikationen und Änderungen, wie sie für den Durchschnittsfachmann auf dem einschlägigen technischen Gebiet offensichtlich sind, vorgenommen werden können, ohne von der Erfindung abzuweichen, die in den hieran angefügten Ansprüchen festgelegt ist. Beispielsweise kann ein anderer dichter Graphit, wie ein dichter pyrolytischer Graphit verwendet werden; mit "dicht" ist generell gemeint, dass es sich dabei um mindestens 75% der theoretischen maximalen Dichte handelt, wobei mindestens ca. 90% bevorzugt sind. Ebenso können Kohlenstofffaser-Kohlenstoff-Matrix-Komposite mit einer Dichte von mindestens ca. 1,7 g/cm³ herangezogen werden. Weitere Lösungsmittel und Binder, wie sie im Stand der Technik gut bekannt sind, können zur Anwendung gelangen, solange sie nicht an der abschließenden Lötstufe beteiligt werden. Mit Hauptmenge sind mindestens ca. 40 Gew.-% und mit Nebenmenge sind nicht mehr als ca. 25 Gew.-% gemeint. Mit der Temperatur einer mit ca. angegebenen bestimmten Zahl von Graden ist plus oder minus 20 Grad gemeint.

[0057] Besondere Merkmale der Erfindung sind in

den beigefügten Ansprüchen herausgestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbindung eines dichten Wolfram-, W, oder Molybdän-, Mo, -Körpers mit einem kohlenstoffhaltigen Träger, wobei das Verfahren umfasst:

Bereitstellen eines dichten W- oder Mo-Metallkörpers, wobei der Körper eine zur Verbindung mit einem anderen Körper vorgesehene Oberfläche hat,
Bereitstellen eines kohlenstoffhaltigen Trägerkörpers, der hohen Temperaturen in Abwesenheit von Luft standhalten kann, wobei der Träger eine zu der vorgesehenen Oberfläche des dichten Körpers komplementäre Oberfläche hat,
Beschichten der komplementären Oberfläche des Trägerkörpers mit einer Schicht aus einem Material, das eine Mischung aus Partikeln aus einem feuerfesten Metallborid und Partikeln aus einem Metallecarbide umfasst,
Gegenüberstellen der zwei komplementären Oberflächen und

Verbinden des dichten Körpers mit dem kohlenstoffhaltigen Trägerkörper durch Erhitzen auf eine Reaktionslöttemperatur, so dass der feuerfeste Metallkörper danach fest am kohlenstoffhaltigen Träger anhaftet, während sich eine intermediäre Sperre zwischen den zwei Körpern bildet, die danach die Diffusion von Kohlenstoff aus dem Trägerkörper in den feuerfesten Metallkörper vermindert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Mischung auch teilchenförmiges feuerfestes Metall und teilchenförmiges Reaktivmetall enthält, und worin das Erhitzen die Temperatur in die Nähe oder auf die eutektische Temperatur für eine Lösung erhöht, die das Metall des dichten Körpers, das Reaktivmetall, Kohlenstoff, das Metallborid und etwaige Verbindung, die sich zwischen dem Reaktivmetall und dem W oder Mo bildet, umfasst.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der dichte Körper ein Molybdänkörper ist, das Borid Mo-Borid ist, das Carbide Hf ist und die teilchenförmige Mischung Hf- und Mo-Pulver enthält, und worin das Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 1.865°C erfolgt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das Metallborid ein Borid aus W, Mo, Vanadium, V, oder Zirkonium, Zr, ist, und worin das Metallecarbide ein Carbide aus Hafnium, Hf, Zr, Mo oder W ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 3 oder 4, worin das Erhitzen die Temperatur auf eine Temperatur erhöht, die an oder nahe der eutektischen Temperatur für eine Lösung ist, die das Metall des dichten Körpers, das Metallborid, Kohlenstoff, das Reaktivmetall und etwaige Verbindung umfasst, die sich zwischen dem Reaktivmetall und W oder Mo bildet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4, worin das Beschichtungsmaterial eine Alkoholaufschlammung ist, die Partikel aus Wolframborid oder Molybdänborid und Hafniumcarbide oder Zirkoniumcarbide mit einer Partikelgrösse von ca. 50 nm oder weniger enthält.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, worin eine Reaktivmetallschicht, die Folie aus elementarem Hf oder Zr umfasst, zwischen die zwei gegenübergestellten komplementären Oberflächen eingeführt wird, und worin die Mischung ebenfalls elementares Hf- oder Zr-Pulver und elementares Mo- oder W-Pulver einschliesst.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin das Beschichtungsmaterial eine teilchenförmige Mischung einschliesst, die im wesentlichen aus zwischen ca. 14 und 20 Gew.-% des Metallborids, zwischen ca. 45 und 56 Gew.-% des Metallecarbids, zwischen ca. 13 und 19 Gew.-% von elementarem Hf- und/oder Zr-Pulver und ca. 13 bis 19% von elementarem W oder Mo besteht.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der kohlenstoffhaltige Trägerkörper Graphit oder ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbund ist, und worin Kraft angelegt wird, um die Oberflächen in Gegenüberstellung zueinander zu pressen, während in einem Vakuum auf die Reaktionslöttemperatur erhitzt wird, die für einen Zeitraum von wenigstens ca. 15 Minuten aufrechterhalten wird.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, worin der dichte Körper aus einem Einkristallmaterial ist und der kohlenstoffhaltige Trägerkörper ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbund ist, der Kohlenstoffasern enthält, die quer zu der Oberfläche ausgerichtet sind, die in Gegenüberstellung zum dichten Körper gesetzt werden soll.

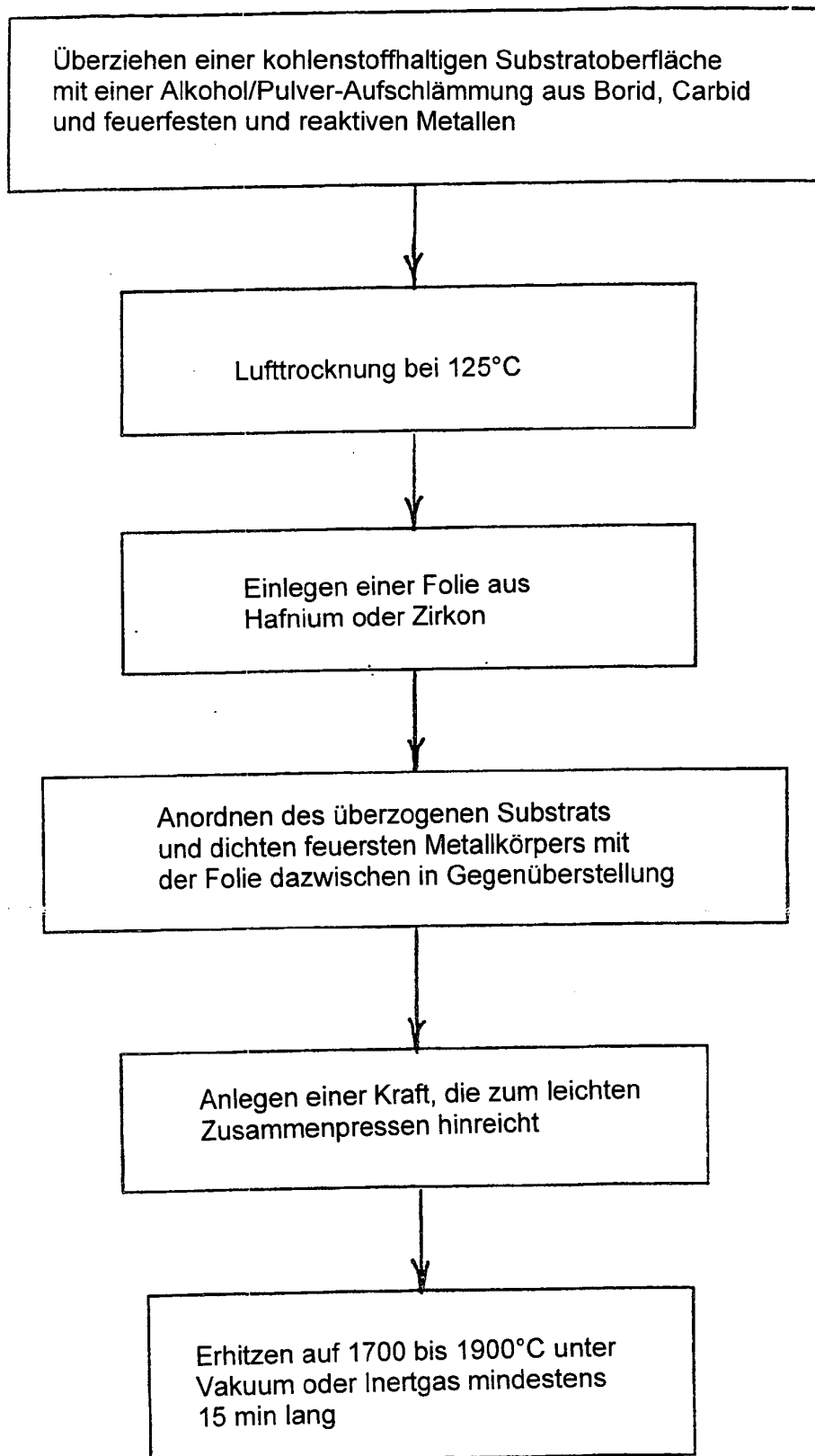
11. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der dichte Körper eine Zielanode zur Erzeugung von Röntgenstrahlen ist, und worin der Körper mit dem kohlenstoffhaltigen Träger durch Erhitzen auf eine Reaktionslöttemperatur von wenigstens ca. 2.200°C verbunden wird.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der dichte Körper ein dichter Mo-Körper ist, der geeignet als Zielanode zur Erzeugung von Röntgenstrahlen ist, die komplementäre Oberfläche des Trägerkörpers mit einer Schicht beschichtet wird, die eine Mischung aus Partikeln aus Mo-Borid, Hf-Carbide und/oder Zr-Carbide, elementarem Mo und elementarem Hf und/oder Zr enthält, und die zwei komplementären Oberflächen mit Hf- oder Zr-Metallfolie dazwischen gegenübergestellt und auf eine Temperatur an oder nahe der eutektischen Temperatur für eine Lösung, die Mo, MoB und Hf und/oder Zr umfasst, erhitzt werden, die für eine ausreichende Dauer auf-

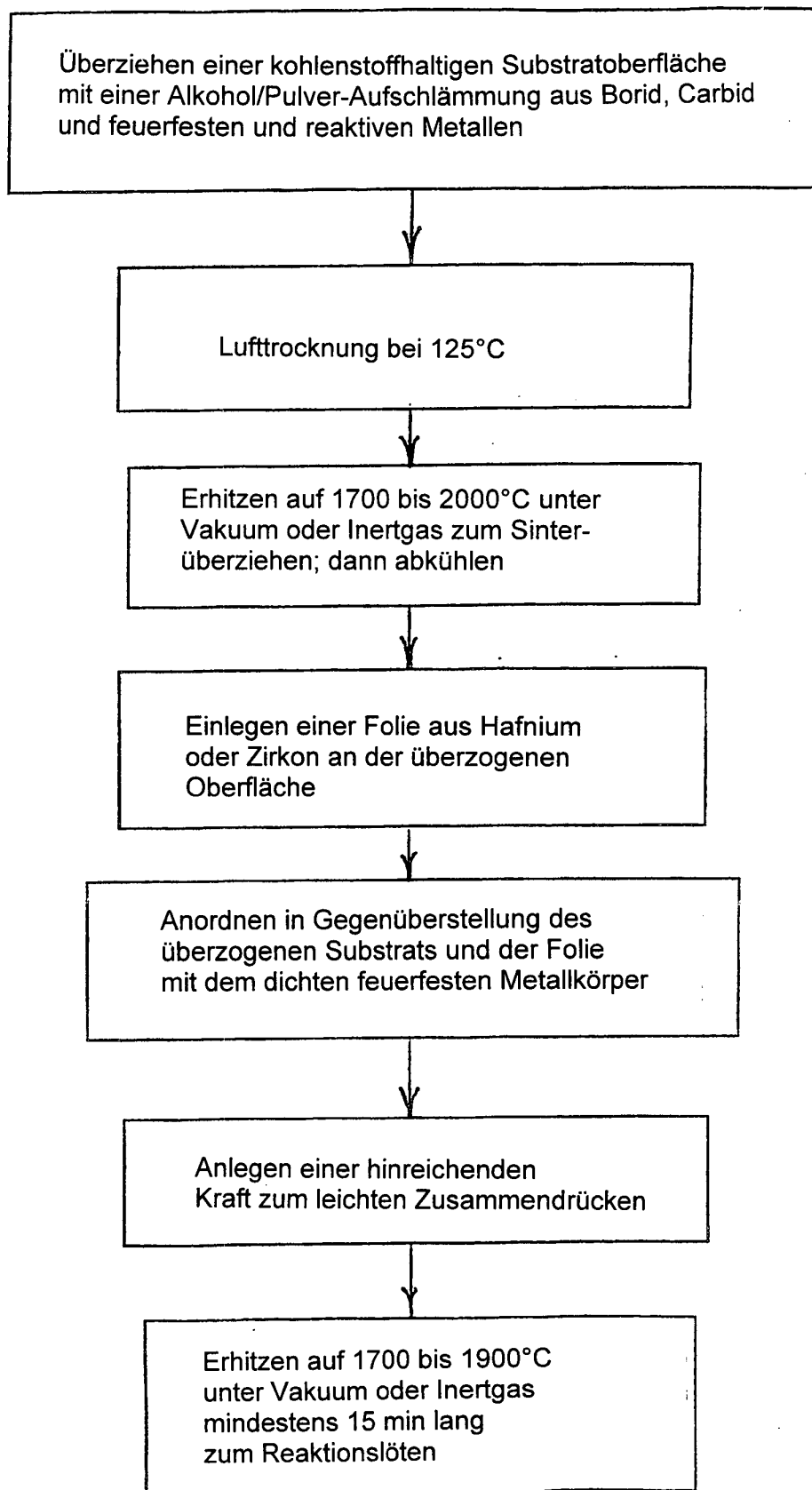
rechterhalten wird, damit Mo und Hf und/oder Zr Carbide durch Reaktion an der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Trägerkörpers bilden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

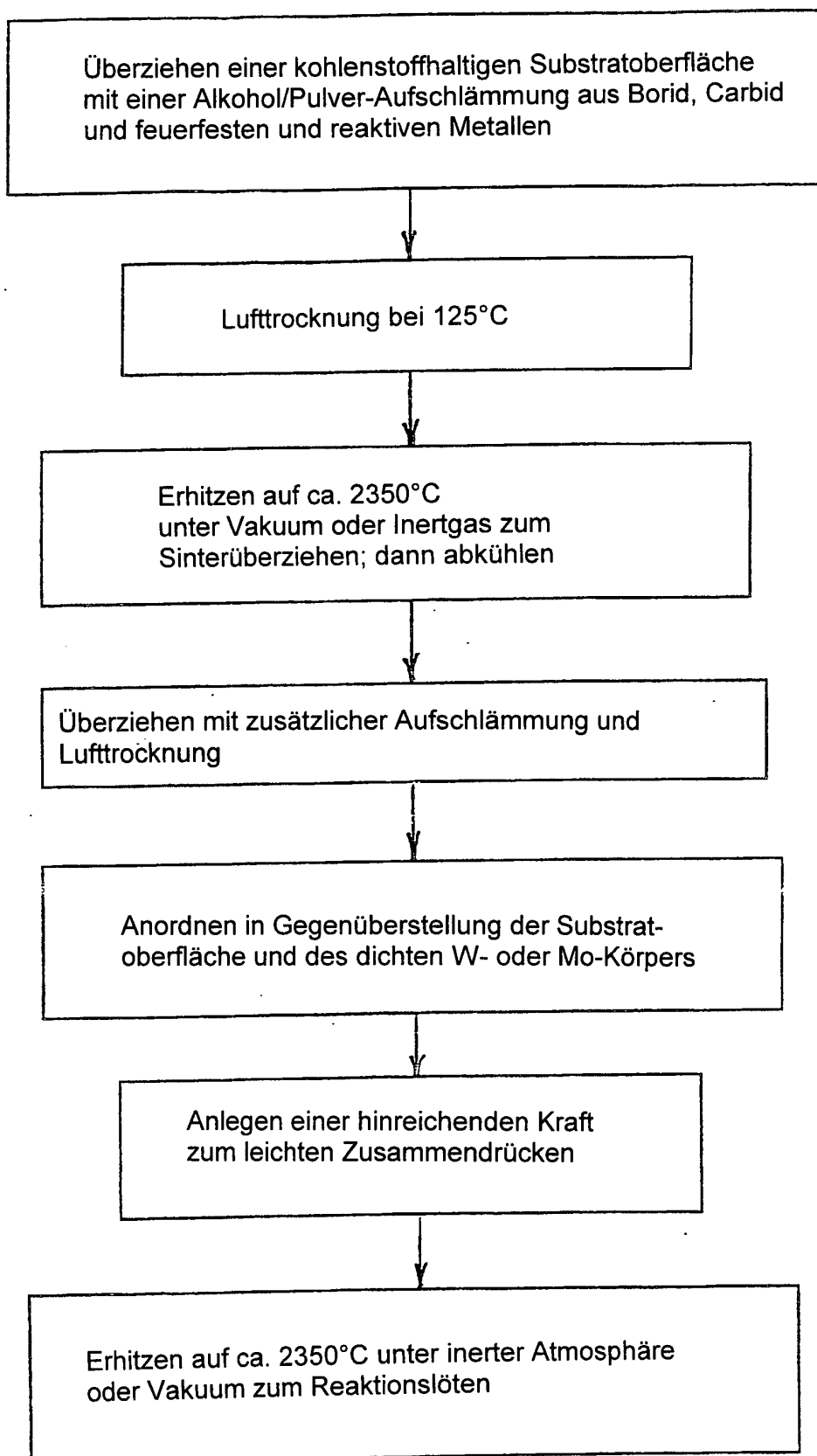
Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3