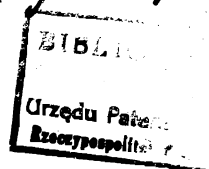


Warszawa, dnia 12 czerwca 1951 r.



H01j 19/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24188

Kl. 21 g, 13/03

Vereinigte Glühlampen und Elektrizitäts Aktiengesellschaft
(Ujpest, Węgry)

Katoda tlenkowa do elektrycznych lamp wyładowczych i sposób wytwarzania takich katod

Zgłoszono 2 stycznia 1941 r.

Udzielono 3 sierpnia 1950 r.

Pierwszeństwo: 21 lutego 1940 r. (Węgry)

Wynalazek dotyczy katody tlenkowej do elektrycznych lamp wyładowczych, a zwłaszcza całkowicie opróżnionych lamp elektronowych, nadających się do celów radiowych. Wynalazek dotyczy również sposobu wyrobu takich katod.

Katody lamp wyładowczych, pracujące na zasadzie emisji termicznej, są zwykle zaopatrzone w umieszczoną na metalowym rdzeniu powłokę o dużej zdolności emisyjnej. Przy wyborze materiału na powłokę ważny jest również punkt topliwości oraz ciśnienie pary danego materiału. Uwzględnienie tych wszystkich okoliczności powoduje to, iż do powlekania rdzeni katod tlenkowych stosuje się tlenki wapniowców, zwłaszcza tlenek baru. Do tlenku baru dodaje się często tlenków innych wapniowców, w których praca wyjściowa jest wprawdzie większa niż w tlenku baru, które jednak, jak doświadczenie wykazuje, zwiększają trwałość katod tlenkowych, przy czym katody powleczone takimi mieszaninami tlenków mogą pracować przy wyższej temperaturze, co

można wyjaśnić mniejszym ciśnieniem pary materiału powlekającego. Wskutek tego powłoki emisyjne katod tlenkowych wytwarza się często z mieszanin tlenku baru, wapnia i strontu w różnych stosunkach ilościowych. Takie katody wytwarza się w ten sposób, że mieszaninę węglanów wymienionych trzech metali nakłada się z odpowiednim spoiwem na rdzeń metalowy i przez ogrzanie go w zatopionej bańce podczas jej opróżniania węglany przetwarzają się na odpowiednie tlenki, jednakże powłoka, składająca się z kilku węglanów, nie mogła być nakładana na rdzeń przez kataforezę, który to sposób, jak wiadomo, daje najbardziej równomierne powłoki katodowe, co jest ważne szczególnie w przypadku katod o cienkim drucie rdzeniowym. Inną wadą takiej powłoki jest jej stosunkowo wysoka temperatura robocza, co wprawdzie nie wpływa na trwałość jej, jednak z innych względów nie zawsze jest pożądane.

Wynalazek ulepsza katody o powłoce emisyj-

nej, składającej się z mieszaniny tlenku baru, strontu i wapnia. Zdolność emisji katody według wynalazku i trwałość jej są większe, niż katod znanych, a jej temperatura robocza, przy zachowaniu bardzo dobrej emisji i trwałości, może być niższa, niż stosowana dotychczas, przy czym powłoka katody może być nakładana według wynalazku również przez kataforezę, a więc może być bardzo równomierna. Te właściwości katody według wynalazku umożliwiają znaczne polepszenie lamp do odbiorników bateryjnych o napięciu żarzenia niższym od 1,5 V.

W powłoce katody według wynalazku stosunek cząsteczkowy tlenku baru do tlenku wapnia wynosi 2 : 1, natomiast tlenek strontu jest zastosowany w tej samej ilości co tlenek wapnia lub tlenek baru. Te stosunki ilościowe muszą być zachowane z tolerancją co najwyżej 2%, by katoda miała właściwości wyżej opisane, przy czym powłoka musi być wolna od zanieczyszczeń.

Katodę według wynalazku wykonano w wyniku doświadczeń, przeprowadzonych w celu stwierdzenia najkorzystniejszego stosunku ilości wymienionych tlenków. Podczas tych prób stwierdzono, że gdy otrzymaną przez strącanie dowolną mieszaninę węglanów wymienionych trzech wapniowców (baru, strontu i wapnia) rozetrze się dokładnie w cieczy organicznej i wytworzy się w niej zawiesinę, po czym tę zawiesinę podda się sedymentacji frakcyjnej, to katody o powłokach z poszczególnych frakcyj sedymentacji posiadają różne emisje nawet wtedy, gdy wielkość ziarn poszczególnych frakcyj jest prawie jednakowa. Trzeba przyjąć wobec tego, że poszczególne frakcje zawierają ziarna o różnych ciężarach właściwych, a więc o różnym składzie chemicznym i to przypuszczenie zostało potwierdzone doświadczalnie. Wiadomo również, że trzy węglany mogą być otrzymane jednocześnie przez wytrącenie z jednego odpowiedniego roztworu, przy czym otrzymuje się mieszaninę węglanów, co do której przypuszczano dotychczas, że składa się z kryształków mieszanych, gdyż uważano, że trzy potasowce mogą zastępować się wzajemnie w siatce krystalicznej w dowolnym stosunku. Stwierdzono jednak doświadczalnie, że trzy węglany potasowców mogą tworzyć kryształy mieszane tylko w dwóch określonych stosunkach składu. Skład jednego z możliwych kryształów odpowiada stosunkowi ilościowemu dwóch ciężarów cząsteczkowych węglanu baru, dwóch ciężarów cząsteczkowych węglanu strontu i jednego ciężaru cząsteczkowego węglanu wapnia, natomiast skład drugiego kryształu mieszanego odpowiada dwom ciężarom cząsteczkowym węglanu baru, jednemu ciężarowi cząsteczkowemu wę-

glanu strontu i jednemu ciężarowi cząsteczkowemu węglanu wapnia.

Wobec tego stwierdzono, że stosowane dotychczas mieszaniny węglanów składają się nie z kryształów mieszanych, lecz odpowiednio do stosunku ciężarów poszczególnych węglanów, z mieszaniny jednego z kryształów mieszanych dwójakiego składu i ewentualnie drugiego kryształu mieszanego oraz jednego lub kilku prostych kryształów węglanów (składających się tylko z jednego węglanu wapniowca), przy czym, mieszanina ta wobec różności ciężarów właściwych poszczególnych składników może rozdzielać się przez frakcyjną sedymentację mniej lub więcej na poszczególne składniki. Podczas prób stwierdzono, że przez nałożenie czystych kryształów mieszanych i przeprowadzenie ich w tlenek można otrzymać o wiele lepsze katody niż wtedy, gdy na tlenek przetwarza się mieszaninę dwójakich kryształów mieszanych ze sobą i ewentualnie z prostymi kryształami węglanów. Prawdopodobnie wyjaśnienie tej okoliczności może opierać się na tym, że tlenki wytworzone z czystych kryształów mieszanych, mają inną postać, np. inną powierzchnię i ewentualnie inny punkt topliwości lub inne ciśnienie parowania, aniżeli tlenki, otrzymywane z mieszaniny dwójakich kryształów mieszanych i ewentualnie prostego węglanu.

Katodę według wynalazku wykonuje się najlepiej w ten sposób, że na rdzeń metalowy nakłada się powłokę węglanową z kryształów mieszanych jednakowego składu i tę powłokę przetwarza się przez ogrzewanie na warstewkę tlenków w lampie opróżnionej lub podczas opróżniania. Zachowując wymieniony wyżej stosunek ilościowy z dostateczną dokładnością i uważając przy tym, żeby nie przedostawały się żadne obce substancje, a zwłaszcza zanieczyszczenia nieorganiczne, postępuje się tak, by od razu wytwarzały się kryształy mieszane o wielkości, pożądanej dla nakładania. Dzięki temu można uniknąć mielenia węglanów, które mogłyby łatwo wprowadzić zanieczyszczenia. Inną zaletą tego sposobu jest to, że kryształy mieszane o tak małych ziarnach mogą być łatwo rozproszone w cieczach organicznych i powstaje wówczas taka zawiesina, z której może być wykonana powłoka na drucie rdzeniowym katody przez kataforezę, a więc bardzo równomiernie. Równomierność wielkości ziarna i zastosowanie kataforezy umożliwia wytwarzanie takich powłok na bardzo cienkich drutach wolframowych. Katody tego rodzaju pozwalają na wykonywanie lamp elektronowych o bardzo niskim napięciu żarzenia i bardzo małej mocy żarzenia. Kryształy mieszane mogą być również nakładane na inne rdzenie me-

talowe i w inny odpowiedni sposób przy czym jednak możliwość nakładania przez kataforezę jest zawsze korzystna.

Przykład wykonania katody według wynalazku. 261,4 g bezwodnego węglanu azotanu baru, 82,05 g bezwodnego azotanu wapnia i 211,6 g bezwodnego azotanu strontu rozpuszcza się w destylowanej wodzie na roztwór, nasycony na gorąco. Do tego roztworu wlewa się szybko wodny roztwór 215 g węglanu sodu, przy czym wydzielają się kryształy mieszane, w których stosunek cząsteczkowy poszczególnych węglanów wynosi: dwa ciężary cząsteczkowe węglanu baru, dwa ciężary cząsteczkowe węglanu strontu i jeden ciężar cząsteczkowy węglanu wapnia. Wielkość ziarn strąconych kryształów mieszanych można regulować w znany sposób w szerokich granicach przez zmianę temperatury roztworu i szybkość wytrącania, przy czym, można uzyskać pożądaną grubość ziarna bez mielenia. Strącone kryształy mieszane przemywa się wodą i następnie suszy się przez cztery godziny w temperaturze 350°C, przy czym usuwa się zazwyczaj istniejące zanieczyszczenia organiczne. 200 g tych kryształów mieszanych, których grubość ziarna może wynosić np. 1μ , wstrząsa się przez pół godziny w 500 cm³ alkoholu izobutyłowego i tak otrzymaną gęstą zawiesinę rozcieńcza się przez dodawanie alkoholu izobutyłowego w takim stopniu, że otrzymuje się zawiesinę 0,2 — 0,5%. Z tej zawiesiny nakłada się sposobem kataforezy na drut wolframowy o średnicy 11 μ powłokę o grubości od 8 μ do 10 μ , która jest bardzo równomierna i dobrze przylega do drutu.

Powleczony drut wprowadza się jako bezpośrednio ogrzewane włókno do lampy elektronowej o napięciu żarzenia 1,25 V, lampę opróżnia się, części metalowe pozbawia się gazu i następnie katodę ogrzewa się przy ciągłym opróżnianiu lampy. Powłoka węglanowa zamienia się na powłokę tlenkową, przy czym powstający dwutlenek usuwa się za pomocą pompy. Następnie wyżarza się zawarty w lampie materiał i lampę zamyka się.

Aktywowanie katody według wynalazku odbywa się znacznie szybciej niż dotychczas, co jest bardzo korzystne ze względów fabrykacyj-

nych. A więc np., gdy katoda jest włączona na 150% napięcia roboczego, a anoda przyłączona do napięcia niższego niż robocze, to po upływie 15 — 30 minut otrzymuje się już całkowicie aktywowaną katodę. Tak samo i prąd nasycenia katody według wynalazku jest nadzwyczaj duży i wynosi ponad 1 amper na 1 wat żarzenia. W ten sposób w lampie elektronowej o napięciu żarzenia 1,25 V i prądzie żarzenia 50 mA otrzymuje się prąd nasycenia, wynoszący według licznych prób 130 mA, co przekracza 2 A/W.

Dzięki wielkiej emisji właściwej katody według wynalazku temperatura robocza katody przy doskonałej emisji może być niższa niż dotychczas. Dotychczas stosowana temperatura robocza katod żarzonych bezpośrednio była tak wysoka, że oporność właściwa wolframowego rdzenia katodowego była 3,7-krotnie większa od jego oporności właściwej w temperaturze pokojowej. Katoda według wynalazku może pracować natomiast w tak niskiej temperaturze, w której oporność właściwa jest tylko większa 3,2-krotnie od oporności w temperaturze pokojowej.

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że wymienione wyżej korzystne właściwości katody według wynalazku występują tym silniej, im bliżej stosunek ciężaru tlenków, tworzących powłokę, zbliża się do jednej z wymienionych wyżej optymalnych wartości. Z tego względu i ponieważ przy wytwarzaniu katody często pomimo całej staranności przedostaje się np. czysty węglan pomiędzy kryształy mieszane, należy rozumieć podane w zastrzeżeniach cząsteczkowe stosunki wagowe z tolerancją 20%, gdyż przy większym odchyleniu katoda ma już znacznie gorsze właściwości, zwłaszcza gdy powłoka jest wytworzona przez kataforezę. Ten bowiem sposób daje najlepsze wyniki przy nakładaniu czystych kryształów mieszanych. Tak samo ważna jest czystość powłoki, ale na to nie można podać danych liczbowych, gdyż emisja katody jest znacznie wrażliwsza na zanieczyszczenia powłoki niż jakakolwiek znana dotychczas metoda pozwala określić zanieczyszczenia ilościowo.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katoda tlenkowa do elektrycznych lamp wyładowczych z powłoką emisyjną na rdzeniu metalowym, składającą się z tlenku baru, tlen-

- ku strontu i tlenku wapnia, znamienna tym, że w powłoce stosunek cząsteczkowy tlenku baru do tlenku wapnia wynosi 2 : 1, a tlenek strontu jest w tej samej ilości cząsteczkowej, co tlenek baru lub tlenek wapnia.
2. Sposób wytwarzania katod tlenkowych według zastrz. 1, przy czym na rdzeń metalowy nakłada się węglany baru, strontu i wapnia i przez ogrzanie przetwarza się powłokę na powłokę tlenkową, znamienny tym, że węglany wapniowców nakłada się w postaci kryształów mieszanych, w których stosunek cząsteczkowy węglanów wynosi bądź 2 mole węglanu baru, jeden mol węglanu wapnia i dwa mole węglanu strontu albo dwa mole węglanu baru, jeden mol węglanu wapnia i jeden mol węglanu strontu.
3. Sposób według zastrz. 2, według którego nakłada się na rdzeń węglany, otrzymane przez jednoczesne wytrącenie z roztworu kilku związków potasowców, znamienny tym, że kryształy mieszane roztworu osadza się z roztworu w ziarnach wielkości pożądanej i nakłada się na włókno katodowe bez dalszego rozdrabniania.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że kryształy mieszane nakłada się na rdzeń katodowy przez kataforezę.

Vereinigte Glühlampen und
Elektrizitäts Aktiengesellschaft
Zastępca: Dr S. Bolland
adwokat

