



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211375
(11) (B2)

{51} Int. Cl.³
H 01 J 1/14

- (22) Přihlášeno 23 10 75
(21) (PV 7162-75)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 10 74
(14295/74) Švýcarsko
(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 07 84

(72)
Autor vynálezu BUXBAUM CHARLEY dipl.-ing., BADEN, GESSINGER GERNOT dr.
dipl.-ing., BÜBLIKON (Švýcarsko)
(73)
Majitel patentu BBC AKTIENGESELLSCHAFT BROWN, BOVERI & CIE., BADEN
(Švýcarsko)

(54) Reakční katoda

1

Reakční katoda podle vynálezu je určena pro elektronky. Vynález řeší zvýšení hustoty emisního proudu elektronů u reakční katody s vysokou tepelnou emisí, sestávající z nosiče, redukčního prostředku a sloučeniny prvku, tvořícího monovrstvu, ze kteréžto sloučeniny je prvek, tvořící monovrstvu, uvolňován následnou reakcí, probíhající v provozním stavu katody.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosahuje tím, že reakční katoda výše uvedeného druhu obsahuje 0,2 až 15 váhových procent sloučeniny nejméně jednoho z prvků yttrium a lanthan jako prvků tvořících monovrstvu a 0,01 až 0,75 váhových procent nejméně jednoho z kovů palladium, platina, rhodium, ruthenium jako prostředku podporujícího difúzi.

2

Vynález se týká reakční katody s vysokou tepelnou emisí, zejména pro elektronky, sestávající z nosiče, redukčního prostředku a sloučeniny prvku, tvořícího monovrstvu, ze kteréžto sloučeniny je prvek, tvořící monovrstvu, uvolňován následnou reakcí, probíhající v provozním stavu katody.

U tohoto známého druhu katod s monovrstvou (monoatomární povrchová vrstva) je tedy prvek, tvořící monovrstvu, uložen během životnosti katody jako zásobní množství v chemicky vázané formě a z této sloučeniny je uvolňován následnou reakcí a sice plynule během životnosti katody s takovou rychlostí reakce, která se přizpůsobí odpařovanému množství monovrstvy při provozní rychlosti a v ustáleném stavu dovoluje dostatečné rozšíření monovrstvy na povrchu katody pro požadovanou hustotu emisního proudu elektronů.

Tento druh reakčních katod, s monovrstvou, existuje současně vedle druhu bezreakčních katod v emisním provozu, tj. v každém případě po aktivaci, předcházející emisnímu provozu. K tomuto posledně uvedenému druhu patří kromě přímo, to je bez monovrstvy, emitujících katod (například přímo emitující katody z refrakčního kovu) také určité katody s monovrstvou, totiž legované katody a ty akumulární katody, u kterých je kov, tvořící monovrstvu, akumulován fyzikálně kapilárním účinkem. Bezreakčními katodami v emisním stavu je společný ten znak, že emitující, resp. monovrstvu tvořící látka se v katodě vyskytuje přímo ve tvaru schopném emise, nebo fyzikálně v akumulovaném stavu, ze sloučeniny se musí průběžně uvolňovat následnou reakcí. V opaku k refrakčním katodám z čistého kovu, které umožňují jen nepatrnou hustotu emisního proudu, je možno například s legovanými katodami dosáhnout sice vysoké hustoty emisního proudu, avšak životnost je pro použití v elektronkách nedostačující a není porovnatelná se životností například obvyklých katod z wolframu-karbidu wolframu-kyslíčnicku thoria.

Reakční katody s monovrstvou zahrnují skupinu katod, pracujících s tepelným rozkladem aktivní látky při současném uvolňování prvku, tvořícího monovrstvu, krátce označeny katody s tepelným rozkladem a skupinu katod, pracujících s reakčním společenstvím v chemické následné reakci a v uvolňovací reakci, krátce označené jako katody s přeměnou.

U katod s tepelným rozkladem se prvek, tvořící monovrstvu, uvolňuje z aktivní látky jediné, nebo v podstatě jediné, tepelně podmíněnou reakcí. Sem patří například známá katoda z wolframu a kyslíčnicku thoria bez redukčního prostředku a rovněž známá katoda z hexaboridu lanthanu, přičemž obě tyto katody, pokud se týká následných reakcí v provozním stavu, nepotřebují žádné reakční společenství pro uvolnění thoria, případně lanthanu, tvořícího monovrstvu.

U katod s přeměnou probíhá následná reakce a uvolňovací reakce v provozním stavu katody za účasti reakčního společenství, v případě katody s kyslíčnickovým redukčním prostředkem, například s redukčním prostředkem, obsahujícím uhlík.

Úkolem vynálezu je zvýšit u reakčních katod shora vymezeného druhu hustotu emisního proudu těchto katod při dosažení vysoké životnosti.

Tento úkol se řeší u katody shora uvedeného druhu tím, že obsahuje 0,2 až 15 váhových procent sloučeniny nejméně jednoho z prvků yttrium a lanthan jako prvků tvořících monovrstvu a 0,01 až 0,75 váhových procent nejméně jednoho z kovů paládium, platina, rhodium, ruthenium jako prostředku, podporujícího difúzi.

Rozvinutí vynálezu spočívá v tom, že obsahuje nejméně 3 váhové procenta sloučeniny prvku tvořícího monovrstvu a 2,5 váhového procenta až 0,6 váhového procenta prostředku podporujícího difúzi.

Rozvinutí vynálezu spočívá rovněž v tom, že obsahuje 2 váhové procenta kyslíčnicku nejméně z jednoho prvku yttrium a lanthan jako prvku, tvořícího monovrstvu.

Dalším význakem vynálezu je, že sloučenina prvku, tvořícího monovrstvu, je obsažena v katodě dispergovaná.

Výhodné provedení vynálezu spočívá rovněž v tom, že prostředek, podporující difúzi, se nachází ve vnějším pásmu katodového tělesa.

Význakem vynálezu rovněž je, že prostředek, podporující difúzi, je obsažen v katodě dispergovaně.

Dalším znakem vynálezu je, že nosič je nejméně z jednoho z kovů molybden a tantal.

Posledním význakem vynálezu pak je, že jako redukční prostředek je upraven nejméně jeden karbid nejméně z jednoho kovů molybden a tantal.

Vynález tedy vychází z toho poznatku, podloženého četnými pokusy, že dodávání prvku, tvořícího monovrstvu, na povrch katody u reakčních katod závisí obecně v podstatě na dopravě prvku, uvolněného reakcí, prostřednictvím difúze na hranici zrn, která je pomocí posledně uvedených kovů paládium, platina, rhodium, ruthenium nejen podporována, nýbrž je také v závislosti na provozních podmínkách katody udržována dlouhodobě stabilní. Toto platí zásadně také pro reakční katody bez reakčního společenství, protože také zde není uvolňovací reakce, to je v tomto případě tepelný rozklad sloučeniny prvku, tvořícího monovrstvu, omezena na bezprostřední povrchovou vrstvu, nýbrž probíhá také více nebo méně intenzívně v hlubších oblastech. Také zde má tedy následná doprava prvku, tvořícího monovrstvu, difúzi po hranici zrn význam. Naproti tomu, je následná dodávka v podstatě jen difúzí nebo v, u zmíněných kapilárových akumulárních

katod v podstatě nezávislá na difúzi po hranici zrn nebo také na objemové difúzi v krystalech katodového tělesa. Zde se provádí následná dodávka v podstatě jen difúzi nebo prouděním prvku, tvořícího monovrstvu, v dutinách katodového tělesa, takže prostředky podle vynálezu, podporující difúzi, a uložené v pevném tělese, neměli by žádnou možnost působení.

Vynález bude v dalším textu vysvětlen na příkladech provedení a na výsledcích pokusů, které jsou znázorněny na připojených výkresech, přičemž na obr. 1 je znázorněna dosažená hustota emisního proudu elektronů v závislosti na teplotě katody, obr. 2 ukazuje vybroušený podélný řez katodového drátu a na obr. 4 je znázorněn vybroušený řez jako v obr. 3 ale ve zvětšeném měřítku.

Příklad 1

98 váhových procent molybdenového prášku (velikost zrn $1,2 \mu\text{m}$) bylo smícháno s 2 váhovými procenty La_2O_3 v mísiči po dobu 30 minut, přičemž La_2O_3 byl předtím mlet za mokra v kulovém mlýnu na velikost zrn $0,5 \mu\text{m}$. Prášková směs byla potom slisována při isostatickém tlaku ve válcové gumové formě v polotovaru při tlaku 300 MPa. Potom byl polotovar ve druhém kroku v proudícím vodíku předredukován při teplotě 1000 stupňů Celsia během 12 hodin, aby se z molybdenu odstranil kyslík. Ve třetím kroku byl polotovar potom při teplotě 1700 °C během jedné hodiny indukčně ohříván ve vakuové tavicí peci, naplněné vodíkem a byl sintrován na hustotu, která činí 98 procent hustoty teoretické. Ze spečeného bloku byly potom ve čtvrtém kroku jiskrovou erózí odděleny destičky o rozměrech $5 \times 1 \times 12 \text{ mm}$, jejichž povrch byl vyleštěn. V následujícím šestém kroku byly oddělené destičky opatřeny v galvanické lázni povlakem z platiny jako prostředkem, podporujícím difúzi, o tloušťce 1 až $10 \mu\text{m}$. Destičky s tímto povlakem byly potom v následujícím sedmém kroku podrobeny difúznímu žhání po dobu jedné minuty ve vakuu nebo v ochranné atmosféře při teplotě 1300 °C. Potom byly destičky v osmém kroku karburovány. Potom byly po dobu 10 minut vystaveny při 1700 °C působení směsi benzolu a vodíku, čímž se mezi platinovou vrstvou na jedné straně a zrnem kysličníku molybdenu — lanthanu na druhé straně, vytvořila vrstva karbidu molybdenu Mo_2C . Touto katodou z molybdenu-platiny-kysličníku lanthanu-karbidu molybdenu — dosažená hustota emisního proudu elektronů je znázorněna v závislosti na teplotě katody na obr. 1.

Úsek křivky 6 v obr. 1 ukazuje průběh hustoty emisního proudu elektronů jak pro katodu, zhotovenou podle tohoto příkladu, tak také pro katodu z kysličníku lanthanu-karbidu molybdenu-molybdenu bez prostředku pro podporování difúze, která byla zhotovena pro srovnání. V oblasti úseku křivky 6 jsou hustoty emisního proudu elektronů pro

obě katody stejné. Při teplotě 1830 °K dělí se křivka ve dva úseky 7 a 8. Úsek křivky 7 ukazuje, že nad teplotou 2150 °K klesá hustota emisního proudu volné katody z platiny až na hustotu molybdenového nosiče, která je znázorněna křivkou 9. Hustota emisního proudu katody z platiny-kysličníku lanthanu-karbidu lanthanu-molybdenu je znázorněna úsekem křivky 8. Vykazuje tedy, v teplotním rozsahu od 1830 až nad 2100 °K podstatně vyšší hustotu emisního proudu elektronů, než-li srovnávací katoda, což je podmíněno zesílením difúze po hranicích zrn. Je to způsobeno zesílenou difúzní dopravou při vyšších teplotách a odpovídajícím odpařeným množstvím ve stabilní monovrstvě z lanthanu.

Příklad 2

U tohoto příkladu se nejdříve postupovalo jako u příkladu 1. Na rozdíl k tomu byl osmý výrobní krok to je karburace benzolem a vodíkem proveden před šestým krokem, to je před vytvořením platinového povlaku. Tím docílená hustota emisního proudu elektronů v závislosti na teplotě odpovídá úsekům křivek 6 a 8 znázorněných v obr. 1.

Příklad 3

Molybdenový prášek se smíchal s 2 váhovými procenty kysličníku lanthanitého La_2O_3 a 0,5 váhového procenta platiny Pt o velikosti zrn $0,5 \mu\text{m}$. Směs byla v prvním výrobním, resp. technologickém kroku isostaticky slisována tlakem 300 MPa v polotovaru. Ve druhém kroku byl polotovar po dobu pěti hodin redukován při teplotě 1000 °C v proudícím vodíku. Potom byl polotovar po dobu jedné hodiny při teplotě 1600 °C spékán, resp. sintrován, přičemž bylo dosaženo 99,8 procent teoretické hustoty. Z tohoto sintrovaného bloku byla ve čtvrtém výrobním kroku jiskrovou erózí oddělena destička o rozměrech $5 \times 1 \times 12 \text{ mm}$. V pátém výrobním kroku byla destička při 1700 °C během 10 minut karburována ve směsi benzol/vodík. Hustota emisního proudu elektronů, dosažená touto destičkou jako katodou, odpovídá rovněž hodnotám, znázorněným v obr. 1 úseku 6 a 8.

Příklad 4

Vysoce čistý tantalový prášek o velikosti zrn $1 \mu\text{m}$ byl smíchán se 2 váhovými procenty kysličníku itritého Y_2O_3 v prášku o velikosti zrn $0,2 \mu\text{m}$ a potom byl za studena v prvním výrobním kroku isostaticky slisován tlakem 300 MPa v polotovaru. Ve druhém výrobním kroku byl polotovar sintrován v sintrovaný blok za vakua po dobu jedné hodiny při teplotě 2300 °C. Přitom byla dosažena hustota 89 procent teoretické hustoty. Ve třetím výrobním kroku byla jiskrovou erózí ze

sintrovaného bloku oddělena destička o velikosti $5 \times 1 \times 12$ mm. Ve čtvrtém výrobním kroku byla destička karbuovaná ve směsi benzol/argon po dobu 15 minut při 1700°C . Na povrchu destičky tvořila se přitom vrstva karbidu tantalu. V pátém výrobním kroku byla na destičku nanášena galvanicky $10\ \mu\text{m}$ tlustá palladiová vrstva. V následujícím šestém výrobním kroku byla destička za vakua po dobu dvou hodin žhánána při 1600°C , přičemž palladium difundovalo do tantalu. Takto obdržená elektroda z tantalu-kysličníku yttria-karbidu-tantalu s palladiem Pd jako prostředkem pro podporování difúze, vykazovala hustoty emisního proudu elektronů, znázorněná v obr. 1 úseky křivek 14. V teplotním rozsahu až do 1970°K je dosažená hustota emisního proudu elektronů podle úseku 14 křivky stejná, jako hustota srovnávací elektrody z kysličníku yttria-karbidu tantalu-tantalu bez prostředku pro podporu difúze. Úsek křivky 16 ukazuje, že elektroda z kysličníku yttria-karbidu tantalu-tantalu-palladia má nad 1970°K vyšší hustotu emisního proudu elektronů, neboť palladium také ještě v tomto teplotním rozsahu, udržuje v porovnání s elektrodou bez palladia, silnější difúzi yttria na povrch elektrody, navzdory vyššímu odpařování, dostatečnou monovrstvu yttria Y. Teprve nad 2200°K klesá hustota emisního proudu elektronů u elektrody, opatřené palladiem Pd a je rovna potom emisní křivce 17 čistého tantalu. Při porovnávací elektrodě bez palladia — úsek křivky 15 — započalo ochuzování aktivátoru s následujícím přechodem k nasycení hustoty emisního proudu již přibližně od 1970°K a pokles na tantalové emisní křivce 17 započal přibližně od 2150°K . Hladina nasycení elektrody, opatřené palladiem byla více než-li dvojnásobek hladiny elektrody bez palladia.

Další pokusy ukázaly, že u libovolné kombinace kovů molybden, wolfram a tantalu, použitých jako nosiče, se sloučeninami thoria, lanthanu a yttria a s kovy palladium, platina a ruthenium, použitými jako prostředek, podporující difúzi, nastane zásadně zlepšení hustoty emisního proudu elektronů, dosažitelné bez mobilizátoru. Všechny vyšetřované katody tohoto druhu měly životnost, která odpovídá životnosti známé wolframové katody s thoriem. Zejména katoda molybden-lanthanová prokázala dobrou zpracovatelnost v dráty. Přitom se účelně vychází ze sintrovaného tělesa, které se potom upraví do tvaru majícího oblý průřez a konečně se vytáhne v drát.

Další pokusy platily otázce, jak dalece má význam upravení sloučeniny s prvkem, tvořícím monovrstvu a prostředkem, podporující difúzi, v nosiči nebo na nosiči. V této souvislosti byly vyšetřovány následující provedení.

Nejdříve se vytvořilo na povrchu nosiče pásmo z refrakčního kovu, obsahující slou-

čeninu prvku, tvořícího monovrstvu a případně s redukčním prostředkem. Na to byl nanesen, jako vnější pásmo, prostředek, podporující difúzi. Ačkoliv tento prostředek je obsažen ve vnější vrstvě, projevuje se jeho specifický účinek více méně ve hloubce, čímž je obecně potřebné vniknutí prostředku, podporujícího difúzi, do hlubšího pásma katody.

To se může dosáhnout při výrobě katody například difúzním žhánáním, zmíněným v příkladu 1.

Obr. 3 ukazuje vybroušený podélný řez katodového drátu typu platina-kysličník lanthanu-karbid molybdenu-molybden výhodně s vnější vrstvou, obsahující platinu ve stavu na začátku provozu ve 100-násobném zvětšení a obr. 4 odpovídající obraz výbrusu ve 200-násobném zvětšení ve stavu po 2 000 provozních hodinách při 2000°K . Z něho je zřejmé spotřebování vnější vrstvy, obsahující výhodně prostředek pro podporování difúze a tím i akumulární a ochranná funkce této vnější vrstvy.

U druhé varianty bylo vytvořeno na povrchu nosiče pásmo prostředku, podporujícího difúzi a nato byla upravena sloučenina prvku, tvořícího monovrstvu, takže prostředek pro podporování difúze je výhodně obsažen v mezispásmu. Také zde je obecně potřebné vniknutí prostředku, podporujícího difúzi, do pásma sloučeniny s prvkem, tvořícím monovrstvu. V obou uvedených případech je k dispozici odpovídající zásobní množství ve formě vrstvy, obsahující výhodně prostředek pro podporování difúze, kterého zásobní množství může v provozu vyrovnávat ztráty, vznikající odpařováním.

Ve třetí variantě byl prostředek, podporující difúzi, upraven v nosiči dispergovaně a sloučenina s prvkem, tvořícím monovrstvu, byla upravena ve vnějším pásmu. Ve čtvrté variantě byla sloučenina s prvkem, tvořícím monovrstvu, upravena v nosiči dispergovaně a prostředek, podporující difúzi, byl výhodně upraven ve vnějším pásmu. Obě varianty, zejména poslední uvedená, poskytuje některé přednosti z výrobně technického hlediska, obecně je však potřebné difúzní žhánání pro vniknutí prostředku podporujícího difúzi, do oblasti sloučeniny s prvkem, tvořícím monovrstvu.

U páté varianty byl dispergovaně upraven jak aktivátor, tak i mobilizátor v nosiči. Toto provedení je možno označit z hlediska zpracování materiálu, jako optimální.

Pokud se týká kvantitativního složení katod, byly zjištěny následující výhodné rozsahy obsahů pro sloučeniny s prvkem, tvořícím monovrstvu a pro prostředek, podporující difúzi.

Sloučenina s prvkem, tvořícím monovrstvu: 0,05 až 10 váhových procent.

Prostředek podporující difúzi:

0,01 až 5 váhových procent

Optimální hodnoty, pokud se týká hustoty

emisního proudu elektronů, životnosti a zpracovatelnosti materiálu katody na drát, se dostaly následující:

Chemická sloučenina aktivátoru: 0,5 až 3 váhové procenta a 0,3 až 0,6 váhové procenta.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Reakční katoda s vysokou tepelnou emisí, zejména pro elektronky, sestávající z nosiče, redukčního prostředku a sloučeniny prvku, tvořícího monovrstvu, ze kteréžto sloučeniny je prvek, tvořící monovrstvu, uvolňován následnou reakcí, probíhající v provozním stavu katody, vyznačující se tím, že obsahuje 0,2 až 15 váhových procent sloučeniny nejméně jednoho z prvků yttrium a lanthan jako prvků tvořících monovrstvu a 0,01 až 0,75 váhových procent nejméně jednoho z kovů palladium, platina, rhodium, ruthenium jako prostředku, podporujícího difúzi.

2. Reakční katoda podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje nejméně 3 váhová procenta sloučeniny prvku tvořícího monovrstvu a 0,25 váhového procenta až 0,6 váhového procenta prostředku, podporujícího difúzi.

3. Reakční katoda podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 2 váhová procenta kyslíčníku nejméně z jednoho prvku yttrium

a lanthan, jako prvku, tvořícího monovrstvu.

4. Reakční katoda podle některého z předcházejících bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že sloučenina prvku, tvořícího monovrstvu, je obsažena v katodě dispergovaně.

5. Reakční katoda podle některého z předcházejících bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že prostředek, podporující difúzi, se nachází ve vnějším pásmu katodového tělesa.

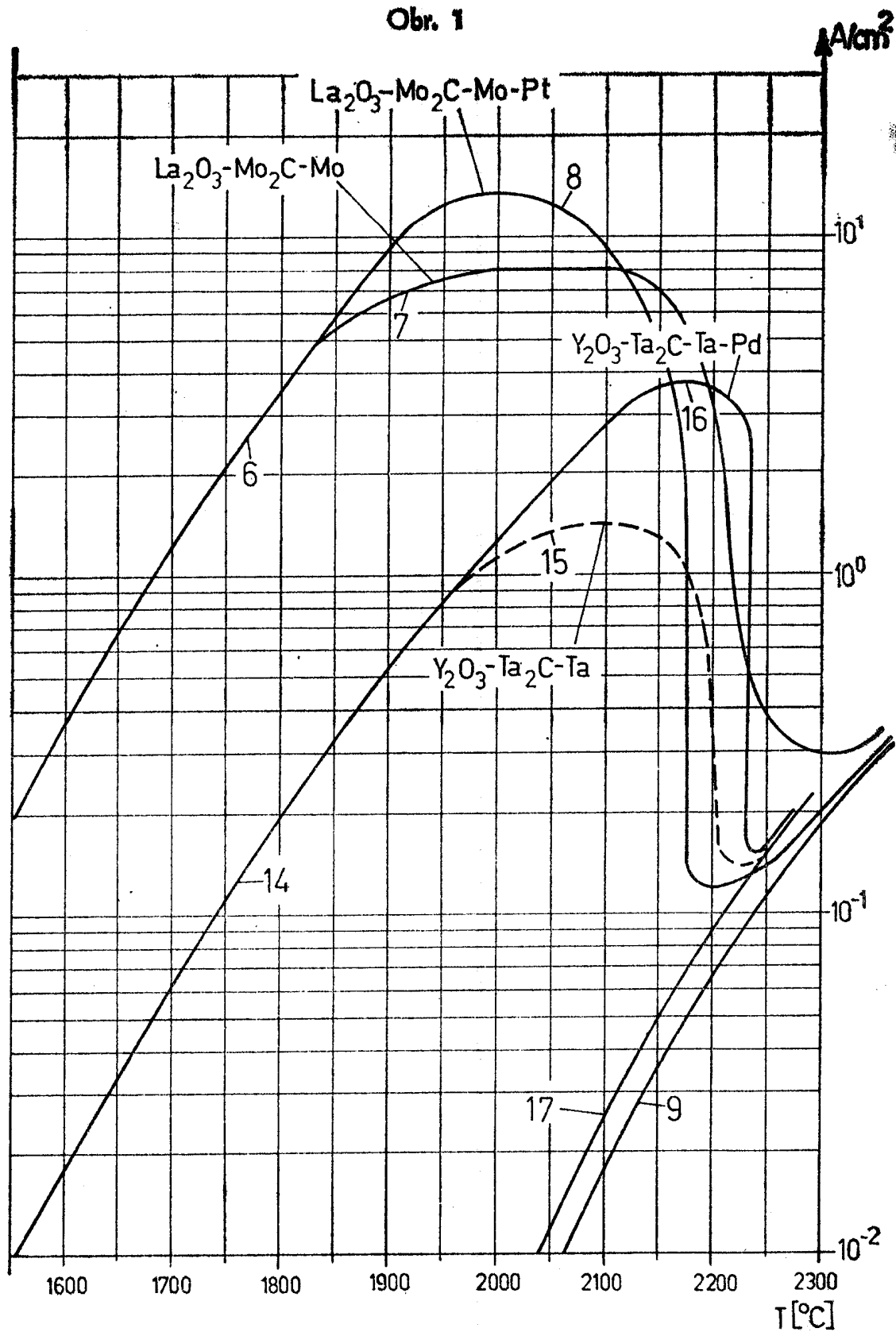
6. Reakční katoda podle některého z předcházejících bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že prostředek, podporující difúzi, je obsažen v katodě dispergovaně.

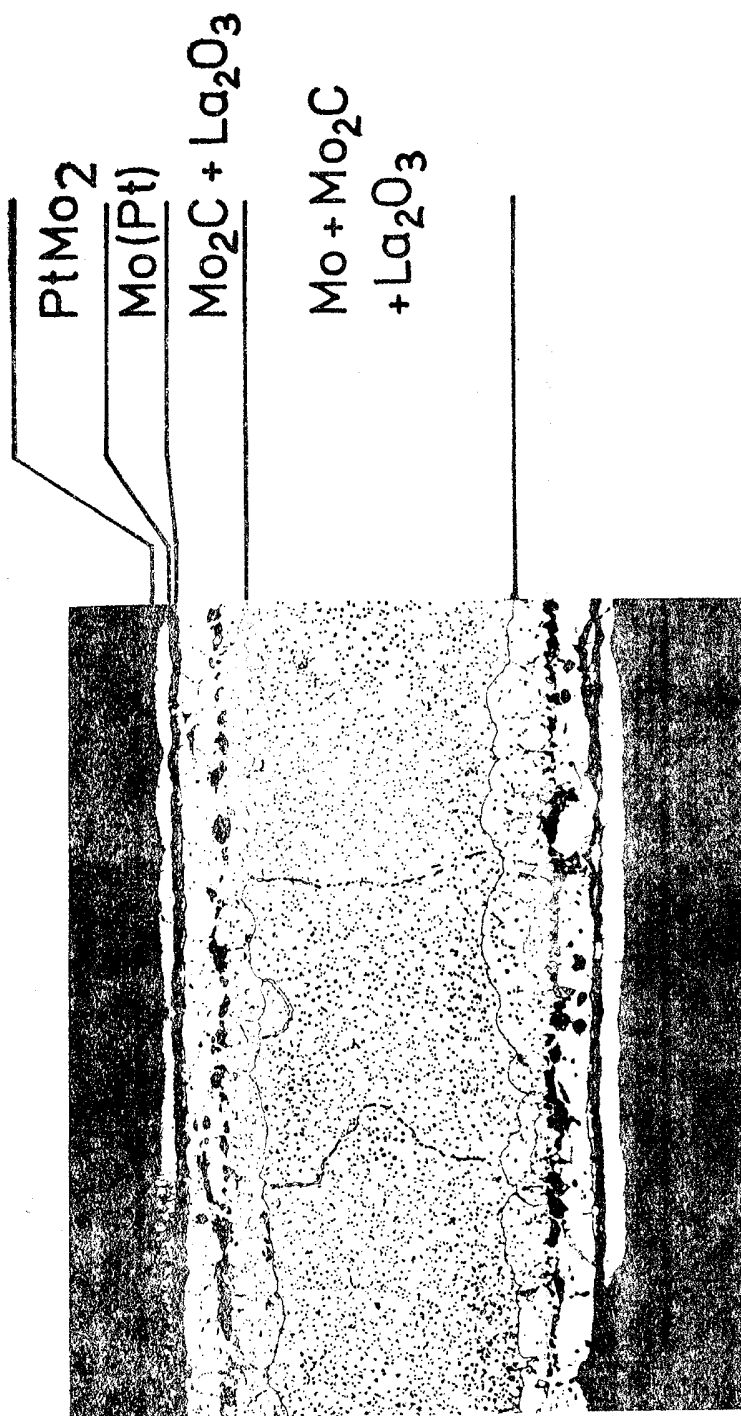
7. Reakční katoda podle některého z předcházejících bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že nosič je nejméně z jednoho kovu molybden a tantal.

8. Reakční katoda podle některého z bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že jako redukční prostředek je upraven nejméně jeden karbid z jednoho kovu molybden a tantal.

3 listy výkresů

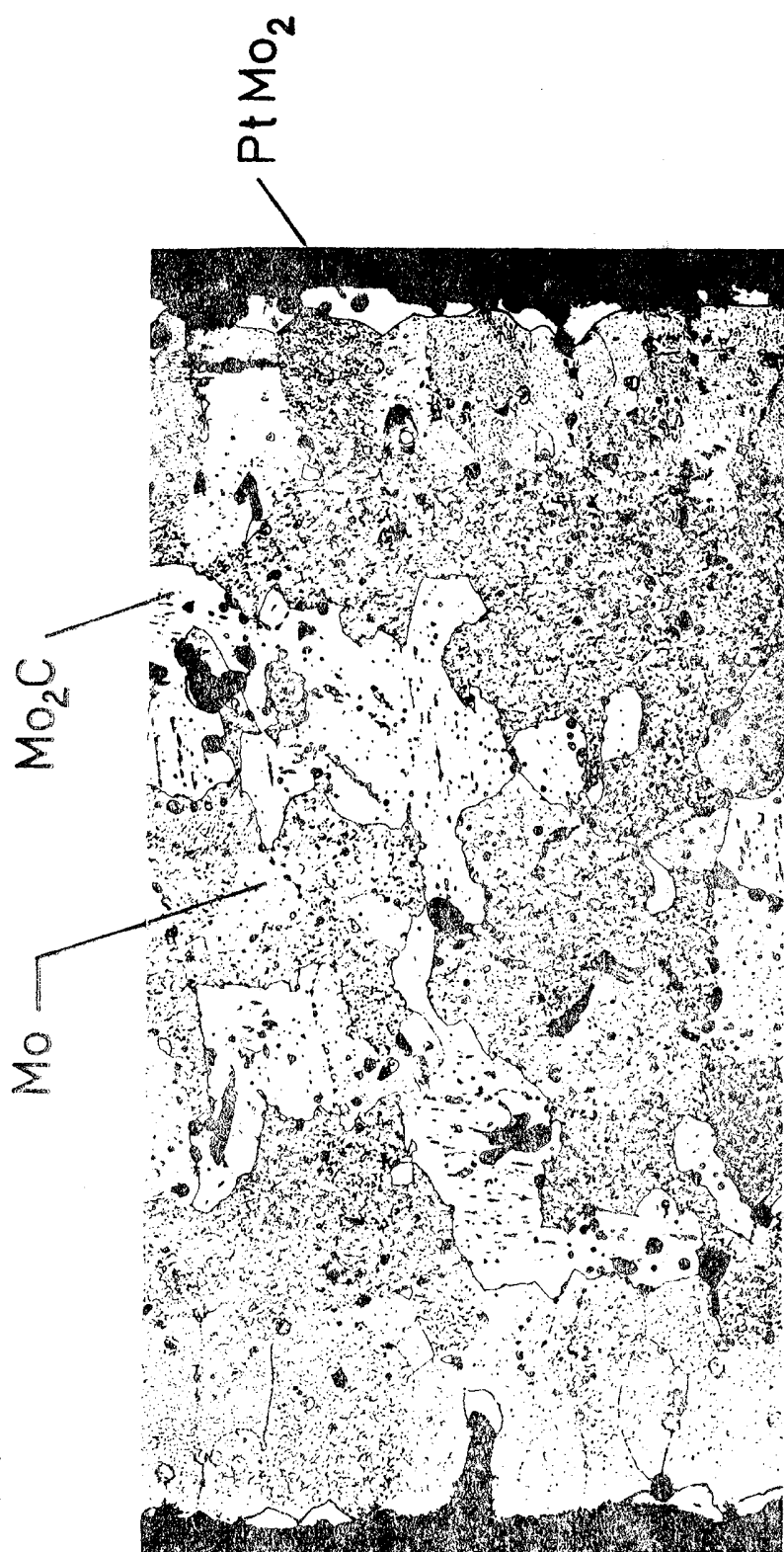
Obr. 1





Obr. 2

211375



Obr. 3