

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 60125

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.VI.1967 (P 121 396)

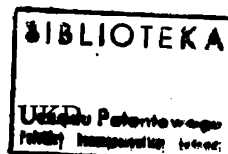
Pierwszeństwo: 01.VII.1966 Holandia

Opublikowano: 30.V.1970

Kl. 21 g, 13/04

MKP H 01 j

9/04



Właściciel patentu: N. V. Philips 'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holandia)

Sposób wytwarzania katody magazynowej, zawierającej porowatą kształtkę ze spieczonego wolframu impregnowaną glinianami, a w szczególności glinianem barowo-wapniowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katody magazynowej, zawierającej porowatą kształtkę ze spieczonego wolframu impregnowanego glinianami, a w szczególności glinianem barowo-wapniowym.

Według znanego obecnie sposobu, wymagane do utworzenia glinianu składniki, którymi na ogół są: węgiel baru, węgiel wapnia i tlenek aluminium, zostają w stanie rozpylonym zmieszane i wyżarzone w temperaturze około 950°C w atmosferze wodorowej lub w próżni w celu uzyskania glinianu barowo-wapniowego. Następnie temperaturę podnosi się do około 1625°C, co powoduje topienie się glinianu. Po ostudzeniu wyjmuje się stopioną masę z pieca i rozdrabnia ją. Rozdrobniony w ten sposób proszek zostaje teraz nałożony na przeznaczone do impregnowania kształtki ze spieczonego wolframu, w których zostaje absorbowany przez topienie w próżni lub w atmosferze wodorowej.

Sposób ten jest dość skomplikowany a zatem kosztowny. Ponieważ podczas tworzenia się glinianów w próżni powstaje dwutlenek węgla w postaci gazowej, który następnie rozkłada się w wyższej temperaturze na tlenek węgla i tlen, a jak wiadomo, gazy te nie mogą stykać się z kształtkami wolframu. Z tego względu mieszanka składników, wymaganych do utworzenia glinianu nie mogła być nakładana bezpośrednio na powierzchnię porowatej kształtki wolframowej. Nie można było wytwarzać glinianu na powierzchni porowatego wolframu przez pod-

2

grzewanie go w próżni, nie mógł więc być absorbowany po stopieniu wprost w głąb tej kształtki. Ponadto nie jest możliwe wystarczająco jednorodne wymieszanie węgla.

5 Stwierdzono, że po stopieniu glinianu masa wolframowa może zostać zaimpregnowana tym glinianem. Sposób wykonywania katod impregnowanych może więc ulec znacznemu uproszczeniu. Według niniejszego wynalazku, wymagane do utworzenia glinianu składniki otrzymywane są przez osadzanie 10 i jednorodne mieszanie z rozpuszczalnym związkiem zawierającym węgiel (najlepiej z cukrem) oraz z lepiszczem. Mieszanka ta nakładana jest pod postacią warstwy na powierzchnię porowatych kształtek przeznaczonych do impregnowania, a następnie 15 kształtki te zostają wyżarzone w atmosferze wodoru w temperaturze tak wysokiej i przez czas tak długi, że węglany ulegają całkowitemu rozkładowi, a powstające gazy usunięte.

20 Temperaturę zwiększa się teraz do około 1400°C, co ma na celu przyspieszenie tworzenia się glinianów oraz redukcję tlenków wolframu, powstających w kawałku porowatego wolframu, lecz topienie składników jeszcze nie występuje. Po dalszym podniesieniu temperatury powyżej 1600°C glinian topi się i zostaje zaabsorbowany w porowatym wolframie. Następną czynnością jest ochłodzenie nasyconych kształtek wolframu i wyjęcie ich z pieca.

30 Zawiesina otrzymanej przez osadzanie mieszaniny węglanów w lepiszczu oraz rozpuszczalny zwią-

zek zawierający węgiel mogą być nałożone na powierzchnię porowatych kształtek wolframowych np. przez natryskanie. Innym możliwym sposobem nakładania tej warstwy może być nałożenie jej w formie warstwy na podłożu wolframowym i umieszczenie porowatych kształtek na tej warstwie.

Zasadnicze znaczenie dla wyżarzania ma przeprowadzanie go w atmosferze wodorowej i z małą szybkością ogrzewania tak, aby wydzielający się dwutlenek węgla został zamieniony na CO i parę wodną szybciej, niż będzie on w stanie silnie utlenić wolfram z impregnowanej kształtki. W próżni CO₂ zostałby w tych temperaturach rozłożony na CO i O, co spowodowałoby silny efekt utleniania.

Użycie atmosfery wodorowej jest więc niezbędne. Dzięki dodaniu zawierającego węgiel związku oraz właściwemu wyżarzaniu w atmosferze wodoru przed stopieniem glinianu, powstający CO₂ lub dowolny tlenek wolframu nie może być pochłonięty przez stopione składniki przed tym, zanim zostanie całkowicie usunięty, a tlenki wolframu całkowicie zredukowane.

W konsekwencji powyższego, sposób według wynalazku umożliwia pominięcie oddzielnego wykonywania, topienia i rozdrabniania glinianu. Ta ostatnia operacja musiała być przeprowadzana w suchej atmosferze, ponieważ w innym przypadku glinian mógł ulec zamianie z powrotem na wodorotlenki i węglany dzięki oddziaływaniu zawartych w atmosferze wilgoci i dwutlenku węgla. Tak więc przy znanym dotychczas sposobie możliwa była jednoczesna obróbka tylko małej ilości węgla. Nie jest niezbędne stosowanie atmosfery wolnej od dwutlenku węgla jeżeli atmosfera jest bardzo sucha — w tym przypadku tworzenie węglanów występuje powoli.

W sposobie według niniejszego wynalazku możliwe jest jednoczesne impregnowanie wielkiej ilości porowatych kształtek, przy czym możliwe jest to do przeprowadzenia w piecu tunelowym.

Sposób według wynalazku zostanie opisany na przykładzie i w połączeniu z rysunkiem, na którym fig. 1 pokazuje podłoże, na które nakładana jest warstwa zawiesziny z której tworzy się glinian, a na warstwie tej ułożone są porowate kształtki, fig. 2 przedstawia piec oraz wykres stref temperatury, a fig. 3 — przekrój katody wykonanej zgodnie ze sposobem według wynalazku.

Wykonany z nieporowatego wolframu blaszany element wsporczy oznaczony jest na fig. 1 jako 1. Otrzymana przez osadzanie mieszanina złożona z 5 moli BaCO₃, 3 moli CaCO₃ oraz 2 moli Al₂O₃ · nH₂O zostaje zmieszana z nitrocelulozą z dodatkiem 3% wagowo cukru (C₁₂H₂₂O₁₁). Lepkość zawiesziny dobiera się tak, aby możliwe było nakładanie jej na element wsporczy 1 przez natryskiwanie, malowanie lub drogą kataforezy, w postaci warstwy 2 o grubości na przykład 0,5 mm. Po wysuszeniu warstwy 2 układa się na niej pewną ilość porowatych tarcz 3 ze spiekane go wolframu, posiadających np. grubość 1 mm przy średnicy 3 mm. Płyty 1 są następnie przepuszczane przez piec 5 dzięki ruchowi urządzenia transportującego 4.

Z fig. 2 widać, że piec podzielony jest na strefy o różnych długościach i temperaturach. Szybkość

przechodzenia kształtek dobiera się tak, aby płyty 1 przechodziły przez piec w czasie 50 minut. W czasie 10 minut przebywania w strefie A płyty 1 i kształtki 3 są podgrzewane do temperatury 1000°C. W strefie B utrzymywane są one w tej temperaturze przez 10 min. Węglan baru i węglan wapnia zawarte w warstwie 2 ulegają wtedy rozkładowi, CO₂ w atmosferze wodoru ulega przemianie na parę wodną, a CO zostaje odprowadzony. W tak wysokiej temperaturze wolfram porowaty, z którego wykonane są kształtki 3 może lekko się utlenić dzięki oddziaływaniu pary wodnej. W strefie B warstwa 2 ulega również przemianie w glinian barowo-wapniowy.

W celu zredukowania tlenków wolframu kształtki 3 podgrzewane są w strefie C do temperatury 1400°C przez 11 minut. Ponieważ kierunek przepływu wodoru przez piec jest przeciwny do kierunku ruchu kształtek, produkty gazowe powstające w strefie B są odprowadzane do wlotu pieca tak, że w strefie D, E i F istnieje atmosfera czystego wodoru.

Po utworzeniu glinianów i zredukowaniu tlenków na kształtkach 3 temperatura w strefie D ulega podwyższeniu do 1625°C w ciągu 3 minut, co powoduje topienie się glinianu. W strefie E stopiony glinian może być absorbowany przez kształtki 3 w ciągu około 20 do 30 sekund. Po ostudzeniu w strefie F płyty 1 i kształtki 3 opuszczają piec, po czym zaimpregnowane kształtki mogą być wmontowane w katody jak pokazano na fig. 3.

W tym celu kształtka 3 zostaje zaciśnięta w cylindrze molibdenowym 7 wraz z płytką molibdenową 6, po czym do cylindra 7 wprowadza się zespół grzejnika 8. Jako inne wykonanie, uchwyt molibdenowy 6 i 7 może być wykonany metodą gięcia jako jeden element, co pozwala na uzyskanie prostszej konstrukcji katody.

Choć w opisie niniejszym podana jest tylko jedna wersja wykonania kształtek z porowatego wolframu, możliwe jest stosowanie kształtek innego rodzaju. Aby otrzymać zadowalający styk pomiędzy powierzchniami tych kształtek, a warstwą 2 powierzchnia elementu wsporczego 1 może być odpowiednio przystosowana. Na przykład powierzchnia ta może posiadać szereg wypukłych wzniesień, na które można układać porowate kształtki o wklęsłej powierzchni.

Aby umożliwić współpracę elementu wsporczego z kształtkami w kształcie cylindra lub pręta element ten powinien mieć odpowiednio kształt pręta lub cylindra. Dla otrzymania jednorodnej impregnacji w tych dwu ostatnich przypadkach może czasem okazać się niezbędne obracanie zespołu elementu wsporczy — kształtka. Oczywiście zawieszina węglanów i cukru może być również nakładana wprost na impregnowane kształtki metodą natryskiwania, zanurzania lub malowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katody magazynowej zawierającej porowatą kształtkę ze spiekane go wolframu impregnowaną glinianami, a w szczególności

glinianem barowo-wapniowym, **znamienny tym**, że wymagane do utworzenia glinianów składniki współstrąca się i miesza dla uzyskania jednorodności wraz z rozpuszczalnym związkiem zawierającym węgiel, najlepiej cukrem oraz z lepiszczem, po czym tę mieszaninę nakłada się w formie warstwy na powierzchnię porowatych kształtek podlegających impregnacji a następnie kształtki te podgrzewa się w atmosferze wodoru tak długo i do tak wysokiej temperatury, aby węglany uległy całkowitemu rozkładowi, a powstające przy tym gazy zostały usunięte, po czym w celu przyspieszenia tworzenia glinianów oraz zredukowania powstających w porowatej kształtce tlenków wolframu ale bez stopienia żadnego ze składników, temperaturę stopniowo podwyższa się do około 1400°C, a następnie temperaturę podnosi się powyżej 1600°C, co powoduje stopienie glinianu, który zostaje absorbowany w poro-

watej kształtce, po czym kształtki ochładza się i usuwa z pieca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymana przez współstrącanie mieszanina składników wymaganych do utworzenia glinianu zawiera pięć moli węglanu baru 5BaCO_3 , trzy mole węglanu wapnia 3CaCO_3 oraz dwa mole tlenku glinu $2\text{Al}_2\text{O}_3$, do których dodaje się jeszcze wagowo 3% cukru.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że element wsporczy i kształtki porowate przepuszcza się na transporterze przez piec i wyżarza się tam kolejno w wymaganych temperaturach i atmosferze wodorowej.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że zawieszinę mieszaniny składników nakłada się na powierzchnie podlegających impregnacji kształtek metodą bezpośrednią, na przykład przez natryskiwanie.

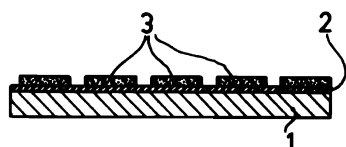


FIG. 1

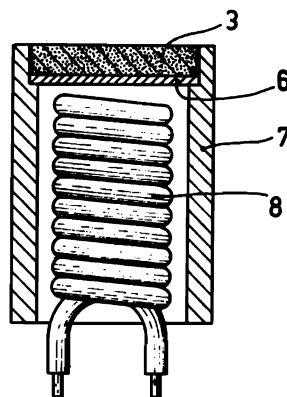


FIG. 3

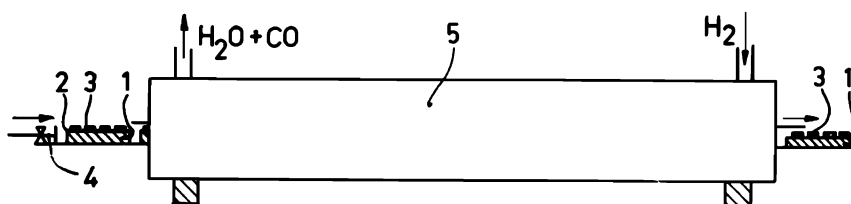


FIG. 2a

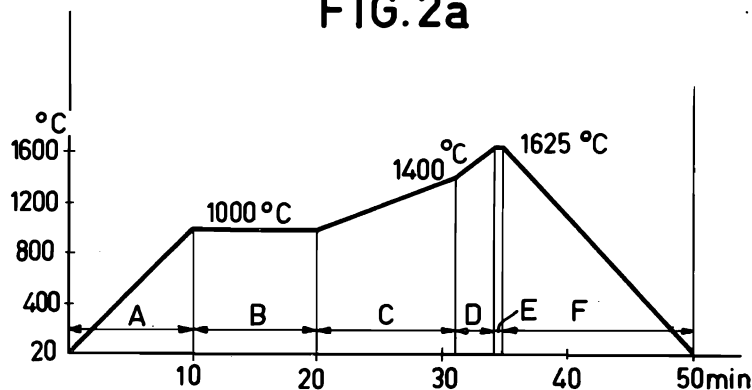


FIG. 2b