



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208169
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
H 01 J 1/13

(22) Přihlášeno 17 09 74
(21) (PV 6375-74)

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 15 04 84

(72)

Autor vynálezu

BACHMANN ROBERT dr., BUXBAUM CHARLEY a GESSINGER GERNOT
dr., BADEN (Švýcarsko)

(73)

Majitel patentu

BBC AKTIENGESSELLSCHAFT BROWN, BOVERI & CIE, BADEN
(Švýcarsko)

(54) Termická katoda, zejména pro elektronky, a způsob její výroby

1

Vynález se týká termické katody, zejména pro elektronky, jejíž součástí je nosič s nejméně jedním vysokotajícím kovem, aktivní látka s kyslíčnickem kovu vzácných zemin a redukční činidlo, které při tepelných provozních podmínkách reaguje s kyslíčnickem kovu vzácných zemin. Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby takové katody.

Byly již navrženy kyslíčnickové katody, viz Metals and Materials, sv. 1, 1967, č. 2, str. 44, které mají nosič z wolframu, tantalu nebo molybdenu, aktivní látku z kyslíčnicku kovu vzácných zemin a redukční činidlo. Aktivní látka je přitom nanesena jako kyslíčnicková vrstva na katodovém tělísku nebo je obsažena jako impregnace v jeho objemu a jako redukční činidlo se navrhuje hydrid titanu nebo zirkonia. Působení takových katod spočívá v uvolňování kovu vzácných zemin redukcí a ve vytvoření emisní jednoatomové vrstvy na povrchu katody. Katody se však ukázaly jako prakticky neupotřebitelné, neboť jednak měly při optimálních teplotních podmínkách poměrně malou hustotu emisního proudu, přibližně 1,5 A/cm², a jednak se emisní hmota brzy vyčerpala.

Ke stavu techniky patří i wolframové thoriované katody, které se vyznačují vysokou

2

životností při středních hustotách emisního proudu, avšak mají vysokou provozní teplotu, asi 2000 °C, a vysoký měrný žhavicí příkon, například 35 W/cm² povrchu katody při nízké hospodárnosti neboli měrné emisi katody, například 90 mA/W, vztaženo na žhavicí příkon, a tedy v tomto ohledu potřebují ještě zlepšit.

Úkolem vynálezu je vytvořit termickou katodu s dostatečně dlouhou dobou života, nízkou provozní teplotou a nízkým měrným žhavicím příkonem, a tedy s vyšší měrnou emisí.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že nosič katody obsahuje 89 až 99,7 hmotnostního % molybdenu, aktivní látka 0,2 až 5 hmotnostních % kyslíčnicku lanthanitého a redukční činidlo 0,1 až 6 hmotnostních % uhlíku.

Redukční činidlo může být tvořeno buď elementárním uhlíkem, nebo karbidem nosiče, tedy karbidem molybdenu. V mezním případě je nosič úplně nasycen uhlíkem ve formě karbidu a je tedy prakticky z čistého karbidu molybdenu Mo₂C.

Materiál katody, který je obzvláště vhodný ke zpracování na dráty a plechy, se skládá z 92 hmotnostních % molybdenu, z 5,5 hmotnostního % uhlíku a z 2,5 hmotnostního % kyslíčnicku lanthanitého, při-

čemž veškerý uhlík je vázán na molybden ve formě karbidu molybdenu Mo_2C .

Termická katoda podle vynálezu může dále obsahovat inhibitor růstu jader nosiče a/nebo redukčního činidla, například sloučeninu nebo sloučeniny alespoň jednoho prvku ze skupiny zahrnující draslík, sodík, hliník a křemík. Účelně má katodové těleso slinutou strukturu prostou pórů.

Zkoušky ukázaly, že samotná aktivní látka a redukční činidlo podle vynálezu umožňují podstatné zvýšení hustoty emisního proudu a emisní vydatnosti katody při nižší teplotě a stejné, za všech okolností dostatečné životnosti, slouží-li jako srovnávací měřítko hodnoty vysoce propracovaných thoriovaných wolframových katod.

Dosažitelné zlepšení hustoty emisního proudu je obvykle asi 30 % a zvýšení měrné emise katody dokonce kolem 100 %, jestliže je v obou případech nosič z wolframu.

U katody podle vynálezu s molybdenovým nosičem, aktivní látkou s kyslíčkem lanthanitým a s redukčním činidlem obsahujícím uhlík se dosáhlo při ustáleném provozním stavu hustoty emisního proudu až 8 A/cm^2 a při krátkodobém zatížení ještě podstatně vyšší hodnoty, až asi 15 A/cm^2 a měrná emise až 240 mA/W . Vztaheno na optimální hodnoty katod z thoriovaného wolframu může se tedy počítat typicky s následujícím zlepšením: přibližně na třetinu zmenšený žhavicí příkon při stejné emisii, přibližně 2,7krát vyšší maximální emise a 4 až 5krát vyšší emise při stejné provozní teplotě, která je sice omezena asi na 1800°K v důsledku nižší tavicí teploty molybdenu, ale s ohledem na uvedené hodnoty se může bez obtíží udržovat na nižší hodnotě při pořád ještě výrazném pokroku.

Nižší provozní teplota v porovnání s thoriovanou wolframovou katodou a také aktivnější teplota lanthanové katody podle vynálezu s uhlíkatým redukčním činidlem je ostatně důvodem pro možné použití molybdenu jako nosiče a popřípadě jako karbidotvorné látky redukčního činidla; to nejen vede k lepšímu emisnímu chování katody, nýbrž má i velké výhody z hlediska technologie výroby katody, vzhledem k vyšší tažnosti molybdenu oproti wolframu.

Podstata způsobu výroby termické katody podle vynálezu spočívá v tom, že 95 až 99,8 hmotnostního % práškového molybdenu o zrnitosti 0,5 až $5 \mu\text{m}$, se smíchá s 0,2 až 5 hmotnostních % práškového kyslíčnicku lanthanitého o čistotě 99,99 % a zrnitosti 0,5 až $5 \mu\text{m}$, vyžehnaného do sucha na vzduchu po dobu 30 min. při teplotě 800°C , směs se lisuje za horka v grafitové formě ve vakuu pod tlakem 25 MPa při teplotě 1600°C po dobu alespoň 30 min. a vzniklý výlisek se rozřeže na destičky, které se jednotlivě karburizují v proudu vodíku a benzenu po dobu 1 hod. při teplotě 1600°C .

Podle obzvláště výhodného provedení se směs připraví z 98 hmotnostních % práškového molybdenu a 2 hmotnostních % práškového kyslíčnicku lanthanitého, které mají zrnitost 0,5 až $1 \mu\text{m}$.

Do práškové směsi se s výhodou přidávají inhibitory růstu zrn ve formě sloučenin draslíku, sodíku, hliníku a křemíku v množství až 2 hmotnostních %. K vytvoření kompaktní struktury katody se směs slinuje na těleso s obsahem pórů nejvýše 10 % objemu. Tím se dosáhne příznivých mechanických vlastností katody bez nepříznivého ovlivnění emisního mechanismu. Katodová tělíska ve tvaru drátu nebo plechu lze zhotovit obvyklými metodami vytlačování, válcování nebo podobným mechanickým zpracováním.

Emisní mechanismus katody podle vynálezu spočívá v tom, že se kyslíčnick lanthanitý redukuje v oblasti blízké povrchu katody redukčním činidlem a tvoří na povrchu katody vysoce emisní jednoatomovou vrstvu. Ztráty lanthanu způsobené odpařováním se vyrovnávají difúzí kyslíčnicku lanthanitého z vnitřku katody do povrchové oblasti, kde nastává redukce. Ukázalo se, že kinetika pochodu při redukci kyslíčnicku karbidem je velmi výhodná, zejména co do dlouhé životnosti katody při slabé a rovnoměrně klesající emisii. Na řízení přísunu lanthanu se přitom podstatně zúčastňuje difúzní mechanismus. Jemnozrnná struktura s přiměřeně vysokým objemovým podílem oblastí hranic zrn se ukázala jako zvláště výhodná; z toho lze usuzovat na příznivé působení difúze po hranicích zrn na rozdíl od pomalejší objemové difúze. Z tohoto důvodu je účelné provádět redukci složek nosiče a aktivní látky v práškové formě.

K využití zmíněných skutečností je výhodné vytvořit ve vnějším pásmu katody oproti vnitřku katody vyšší koncentraci redukčního činidla obsahujícího uhlík. Trebaže elementární uhlík přichází v zásadě v úvahu jako účinná složka redukčního činidla, ukázala se karbidová reakce jako zejména výhodná. V důsledku toho může být koncentrace vysoko tajícího kovu nosiče v průřezu katody rozdělena podstatně rovnoměrně, zatímco v okrajové oblasti katody je alespoň jeden vysoko tající kov ve formě karbidu. K tomuto účelu slouží povrchová karburizace v podstatě homogenního katodového tělíska, které sestává z jednoho nebo více vysoko tajících kovů nosiče, dotovaného homogenně aktivní látkou obsahující lanthan.

Přídavek inhibitorů růstu zabraňuje tomu, aby zejména během fází výrobního postupu probíhajícího při zvýšené teplotě, obzvláště při karburizaci a pozdější aktivaci, nedošlo k podstatnému růstu zrn.

K dodržení jemné zrnité struktury je nezbytné vycházet při výrobě katody technikou práškové metalurgie z granulátů s ve-

likostí zrn nejvýše 5 μm , zejména v rozmezí od 0,5 do 1 μm .

Vynález bude v dalším textu vysvětlen na příkladu provedení s odkazem na výkresy, na kterých jsou znázorněny diagramy hustoty emisního proudu Ge v závislosti na provozní teplotě T, přičemž obr. 1 ukazuje jako porovnávací základ emisní křivku obvyklé wolframové thoriované katody a obr. 2 emisní křivku katody podle vynálezu, vyrobené postupem popsaným v následujícím příkladu. Z obr. 1 je patrné, že pro katodu z thoriovaného wolframu činí maximálně dosažitelná hustota emisního proudu v ustáleném stavu asi 3 A/cm²; dosáhne se při teplotě asi 2100 °K. Při vyšších teplotách dochází k poklesu emise na křivku platící pro čistý wolfram.

Příklad

Vsázka pro výrobu katod se skládala z 98 hmotnostních % práškového molybdenu s velikostí zrna 0,5 μm a z 2 hmotnostních % proc. práškového kysličníku lanthanitého La₂O₃, který byl žíhán do sucha 30 minut při 800 °C nav zduchu. Lisováním této práškové směsi za horka v grafitové formě ve vakuu při teplotě 1600 °C a tlaku 25 MPa během 35 minut bylo zhotoveno těleso o hustotě 93 %. Z toho byly nařezány destičky, které se leštily a na to se karburizovaly v proudě směsi benzenu a vodíku. Tak byla vyšetřována emisní schopnost takto připravených destičkových katod v planární diodě. Obr. 2 ukazuje naměřenou hustotu emisního proudu jako funkci teploty pro tuto katodu La₂O₃ — Mo. Porovnání s obr. 1

ukazuje, že při dané velikosti emise je teplota katody z molybdenu s lanthanem o 250° nižší, resp. že hustota emisního proudu katody z molybdenu s lanthanem při 1700 °K je asi čtyřnásobkem hustoty u katody z thoriovaného wolframu. Maximální stabilně dosažitelná emise činí 8 A/cm² při teplotě 2050 °K. Příslušná hustota emisního proudu vztažená na žhavicí příkon činí 240 mA/W, a je tedy 2,7krát vyšší nežli hustota u thoriovaného wolframu. Vycházejí z ustáleného provozu při 1800 °K má katoda podle vynálezu při dalším žhavení krátkodobě podstatně vyšší emisi, např. při 1950 °K během asi 10 minut 15 A/cm².

Složení katodového materiálu není samozřejmě omezeno na množství uvedené v příkladu. Mísící poměr molybdenu a kysličníku lanthanitého v uvedeném rozmezí závisí na požadované životnosti katody, na jakosti materiálu potřebné pro další mechanické zpracování a na žádaných mechanických vlastnostech materiálu. Materiál s nižším množstvím kysličníku lanthanitého než 0,2 hmotnostního % nepřináší očekávaný účinek, zatímco směs s množstvím nad 5 hmotnostních % může způsobovat špatnou tažnost obtíže při dodatečném termomechanickém zpracování na drát, plech nebo pás.

Na závěr je třeba podotknout, že katoda podle vynálezu je použitelná nejen v oblasti vysokovakuumových elektronek a zejména pro výkonové vysílací elektronky, nýbrž s vysokým účinkem i pro výbojky plněné plynem, jako jsou výbojky s kovovými párami a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termická katoda, zejména pro elektronky, jejíž součástí je nosič s nejméně jedním vysokotajícím kovem, aktivní látka s kysličníkem kovu vzácných zemí a redukční činidlo, vyznačující se tím, že nosič obsahuje 89 až 99,7 hmotnostního % molybdenu, aktivní látka obsahuje 0,2 až 5 hmotnostních % kysličníku lanthanitého a redukční činidlo obsahuje 0,1 až 6 hmotnostních % uhlíku.

2. Termická katoda podle bodu 1 vyznačující se tím, že redukční činidlo je tvořeno karbidem nosiče a/nebo elementárním uhlíkem.

3. Termická katoda podle bodu 1 vyznačující se tím, že se skládá z 92 hmotnostních % molybdenu, z 5,5 hmotnostního % uhlíku a z 2,5 hmotnostního % kysličníku lanthanitého, přičemž veškerý uhlík je vázán na molybden ve formě karbidu molybdenu Mo₂C.

4. Termická katoda podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že dále obsahuje inhibitor růstu jader nosiče a/nebo redukčního činidla.

5. Termická katoda podle bodu 4 vyznačující se tím, že jako inhibitor obsahuje nejméně jednu sloučeninu alespoň jednoho prvku ze skupiny zahrnující draslík, sodík, hliník a křemík.

6. Termická katoda podle jednoho z bodů 1 až 5 vyznačující se tím, že katodové těleso má slinutou strukturu prostou pórů.

7. Způsob výroby termické katody podle bodu 1 vyznačující se tím, že 95 až 99,8 hmotnostního % práškového molybdenu o zrnitosti 0,5 až 5 μm se smíchá s 0,2 až 5 hmotnostními % práškového kysličníku lanthanitého o čistotě 99,99 % a zrnitosti 0,5 až 5 μm , vyžíhaného do sucha na vzduchu po dobu 30 min. při teplotě 800 °C, směs se lisuje za horka v grafitové formě ve vakuu pod tlakem 25 MPa při teplotě 1600 °C po dobu alespoň 30 min. a vzniklý výlisek se rozřeže na destičky, které se jednotlivě karburizují v proudě vodíku a benzenu po dobu 1 h při teplotě 1600 °C.

8. Způsob podle bodu 7 vyznačující se tím, že se směs připraví z 98 hmotnostních % proc. práškového molybdenu a 2 hmotnost-

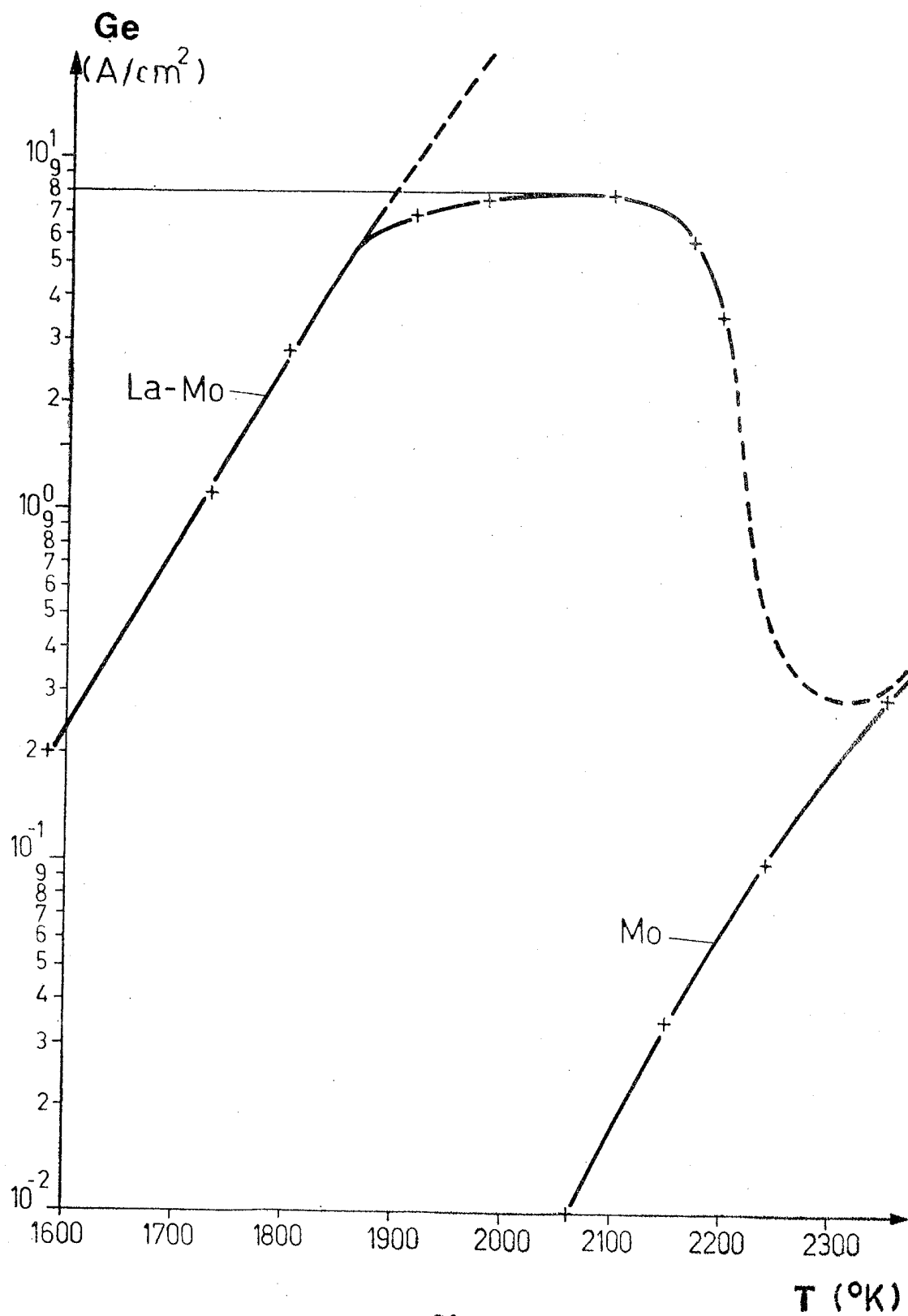
ních % práškového kysličníku lanthanitého, které mají zrnitost 0,5 až 1 μm .

9. Způsob podle bodu 7 vyznačující se tím, že se do práškové směsi přidávají inhibitory růstu zrn ve formě sloučenin dras-

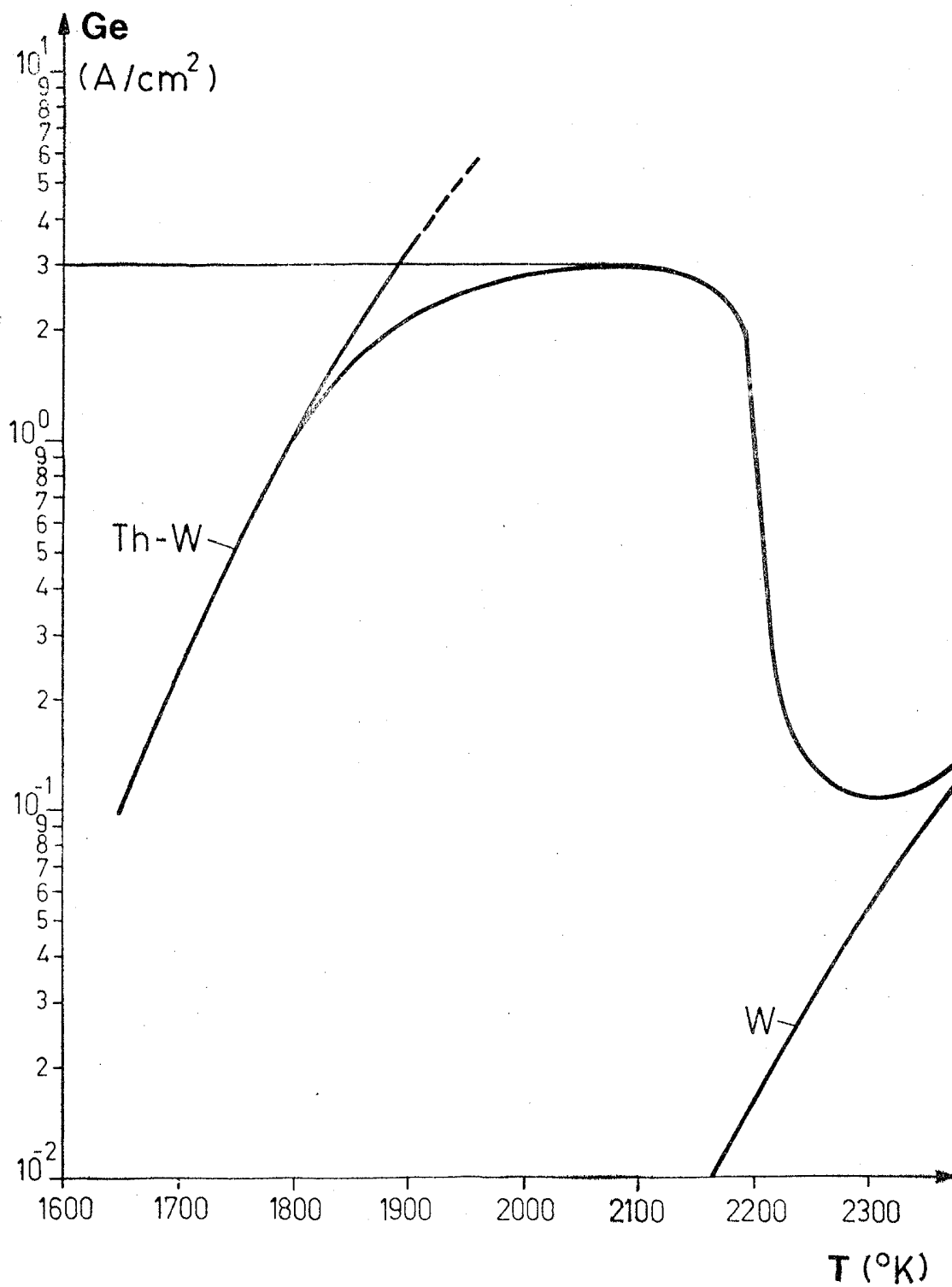
líku, sodíku, hliníku a křemíku v množství až 2 hmotnostních %.

10. Způsob podle bodu 7 vyznačující se tím, že se směs slinuje na těleso s obsahem pórů nejvýše 10 % objemu.

2 listy výkresů



Obr. 2



Obr. 1