

20 stycznia 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



H01j, 1/15

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 4479.

Kl. 21 g 11.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Katoda żarowa do rur wyładowawczych i sposób wyrobienia jej.

Zgłoszono 6 maja 1924 r.

Udzielono 19 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 18 maja 1923 r. (Niderlandy).

Wynalazek dotyczy katod żarowych do elektrycznych rur wyładowawczych, jak prostowniki, napełnione lub nienapełnione gazem, lampy odbiorcze i nadawcze, używane w telegrafii i telefonii bez drutu lub do innych podobnych celów, z trzema lub więcej elektrodami, napełnione lub nienapełnione gazem, rury Roentgena, lampy łukowe z zamkniętym wyładowaniem łukowym i t. d.

Celem wynalazku jest wybór takiego materiału na katody żarowe, który do wytworzenia emisji elektronów wymaga mniejszego zużycia energii, niż materiał najczęściej używany w praktyce na takie elektrody, mianowicie wolfram.

Podawano już myśl stosowania w powyższym celu elektrod, zawierających tor.

Podług wynalazku niniejszego katoda żarowa zawiera na powierzchni azotek tytanu, azotek cyrkonu lub azotek hafnu, albo mieszaninę dwóch lub trzech takich związków.

Związki te dają większą emisję elektronów niż wolfram, co jest widoczne już wtedy, gdy tworzą one tylko część powierzchni elektrod. Najwięcej uwydatnia się ta właściwość, gdy powierzchnia elektrod składa się całkowicie z jednego lub więcej związków, wymienionych wyżej.

Dla emisji elektronów rzeczą istotną jest tylko to, żeby związki te znajdowały się

na powierzchni elektrod. Nie potrzeba, aby cała elektroda składała się z tych związków, przeciwnie, w praktyce będzie często rzeczą korzystniejszą pokrycie jednym lub większą ilością wspomnianych związków elektrody, wykonanej z innego materiału zdatnego.

Podług wynalazku niniejszego można użyć do tego celu jakiegokolwiek materiału trudnotopliwego, dobrze przewodzącego elektryczność, najlepiej metalu trudnotopliwego, jak platyny, molibdenu, wolframu lub stopu metali.

W niektórych wypadkach dobrze będzie użyć na rdzeń metali lub stopów metali, których rozszerzalność jest równa rozszerzalności użytego związku, np. stopu rodu z platyną w wypadku zastosowania azotku cyrkonu.

Punkt topienia materiału na rdzeń wzięty przedewszystkiem przewyższać temperaturę, sprzyjającą emisji elektronów przez azotki (w wypadku azotku cyrkonu w przybliżeniu 1000°C), jednakże do pewnych sposobów wytwarzania katody żarowej podług wynalazku niniejszego może być potrzebny wyższy punkt topienia materiału rdzenia.

Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się w praktyce z katodą żarową, mającą rdzeń z metalu trudnotopliwego, powleczonego warstwą azotku cyrkonu.

Wynalazek obejmuje również sposób wytwarzania katod żarowych nowego pomysłu, mogący jednakże znaleźć ogólne zastosowanie do nakładania warstwy azotku tytanu, cyrkonu lub hafnu na jakiegokolwiek ciało.

Sposób polega na tem, że w atmosferze, zawierającej materiał redukujący, azot i jeden lub więcej dysocjujących związków tytanu, cyrkonu lub hafnu w stanie gazowym, ciało rozgrzewa się do takiej temperatury, że na powierzchni jego osiada azotek tytanu, cyrkonu lub hafnu lub mieszanina tych azotków.

Jako dysocjujące lotne związki tytanu, cyrkonu lub hafnu wchodzi w rachubę chlorowce pochodne tych pierwiastków, najlepiej chlorki.

Materiałem redukującym może być np. para metali alkalicznych. Najlepszy jest wodór starannie wysuszony.

Przykład wykonywania powyższego sposobu wytłumaczony jest na rysunku, przedstawiającym schemat odpowiedniego urządzenia.

Rurą szklaną 1 doprowadza się mieszaninę azotu i wodoru. Zawartość azotu może wahać się np. między 30 i 50%, chociaż pożądana reakcja odbywa się, acz z mniejszą szybkością, nawet wtedy, gdy zawartość azotu jest o wiele mniejsza, gdy wynosi np. około 1%.

Mieszanina gazów przepływa przez naczynie 2, gdzie się mocno ochładza wskutek tego, że naczynie 2 jest otoczone naczyniem 3, zawierającym powietrze płynne. Mieszanina, uwolniona w ten sposób od pary wodnej i innych zanieczyszczeń, płynie dalej rurą 4 do naczynia 5, w którym znajduje się materiał 6.

Jeżeli chce się strącać azotek cyrkonu, to materiałem tym jest np. chlorek cyrkonu, a naczynie 5 należy utrzymywać w takiej temperaturze, że chlorek paruje w wystarczającej mierze.

Z naczynia 5 mieszanina gazów, zawierająca parę chlorku cyrkonu, płynie rurą 7 do naczynia 8, wewnątrz którego rura 7 posiada pewną ilość otworów; w ten sposób mieszanina gazów płynie z rury 7 wzdłuż drutu 12 do otworów w rurze 13.

Rurę 7, jak i naczynie 8, należy utrzymywać w takiej temperaturze, że chlorek cyrkonu pozostaje w nich w stanie pary. Naczynia 5 i 8 oraz rura 7 mogą być nagrzane do temperatury mniej więcej $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$.

Naczynie 8 zamyka się u góry szczelnie korkiem 9, np. ze szkła, w który wtopione

są druty 10 i 11, doprowadzające prąd. Drut 12 łączy się przewodnikiem z drutami 10 i 11, np. zapomocą małych śrubek, i może być nagrzany prądem elektrycznym do odpowiedniej temperatury.

Do potrzeb praktyki temperatura może wynosić w przybliżeniu 1800°C. Jednocześnie warstwa azotku cyrkonu tworzy się już przy temperaturze drutu 1000°C, chociaż w tempie o wiele wolniejszym, niż przy temperaturze wyższej.

Wogóle stwierdzono, że szybkość reakcji zwiększa się za wzrostem temperatury. Nie trzeba jej jednak podwyższać zbyt wysoko, gdyż osiadanie azotku na drucie ma wtedy tak szybki przebieg, że nie otrzymuje się ciągłej warstwy. Zdaje się, że wogóle nie należy podwyższać temperatury ponad 2000°C.

Wybór materiału na drut zależy nie tylko od późniejszego przeznaczenia drutu preparowanego, ale i od temperatury, w której chce się przeprowadzić reakcję. Jeżeli się poprzestaje na 1000°C, to można użyć np. niklu. Lepszy jest np. wolfram, molibden lub platyna.

W naczyniu 8 wskutek wysokiej temperatury, panującej przy drucie 12, wodór z mieszaniny gazowej łączy się z chlorem chlorku cyrkonowego na kwas solny, azot natomiast łączy się z cyrkonem na azotek cyrkonu, osadzający się na drucie. Mieszanina gazów, zanieczyszczona kwasem solnym, płynie rurą 13 do naczynia 14, gdzie ochładza się mocno wskutek tego, że naczynie 14 jest otoczone naczyniem 15, zawierającym powietrze płynne. Pozostały chlorek cyrkonu i kwas solny osiadają w naczyniu 14, a resztki azotu i wodoru opuszczają przyrząd przez rurę 16. Chlorek cyrkonu, nagromadzony w 14, może być po uwolnieniu go od kwasu solnego użyty ponownie.

Reakcja trwa póty, póki osad na drucie 12 nie osiągnie pożądanej grubości, co ła-

two stwierdzić można np. przez pomiar oporu drutu 12.

Przyrządzony drut 12, składający się np. z rdzenia wolframowego z osadem azotku cyrkonu, jest zdolny do użycia jako katoda żarowa w rurze wyładowawczej.

Zaleca się drut po umieszczeniu go w rurze wyładowawczej żarzyć przez pewien czas. Emisja elektronów drutu wtedy wzrasta, aż osiągnie pewną stałą wartość. Katoda żarowa, otrzymana w ten sposób, ma istotne zalety. Emisja elektronów jest bardzo wysoka. Mniej więcej przy 900 — 1000°C emisja w zupełności wystarcza np. do lamp odbiorczych w telegrafii bez drutu, podczas kiedy ciśnienie pary jest jeszcze nieznaczne. Można np. otrzymać prąd elektronowy wielkości 5 miliamperów, gdy do drutu rozżarzonego doprowadza się moc tylko 1 wata.

Gdy elektrodę raz już obrabiono przez wyżarzenie, emisja elektronów przez długi czas pozostaje stała. Stwierdzono, na przykład, że po 1000 godzinach żarzenia emisja jeszcze była praktycznie ta sama, co na początku. Warstwa azotku cyrkonu przylega dobrze do rdzenia i nie odkrusza się.

Ważne jest także to, że utworzona warstwa azotku cyrkonu ma bardzo dobrą przewodność i że druty łatwo można spawać z niklem lub innym odpowiednim metalem. Oczywiście, ułatwia to wielce przy mocowanie drutu żarowego do drutów wsporczych.

W sposób zupełnie podobny do opisanego wyżej można wytworzyć katodę żarową, której powierzchnia powleczone jest warstwą azotku tytanu. Jako związku dysocjującego używa się w tym wypadku chlorku tytanu ($TiCl_4$), wrzącego już przy 140°C, tak, że ciśnienie pary w temperaturze pokojowej wystarcza do wywołania reakcji, nagrzewanie naczyń 5 i 8 jest więc zbyteczne. Drut 12 winien być nagrzany do temperatury, wynoszącej od 1000°C do 2000°C. Wodór redukuje częściowo $TiCl_4$.

na $TiCl_3$, związek mniej lotny i osiadający na ścianie naczynia 8. O otrzymanym azotku tytanu można powiedzieć, co następuje. Punkt topienia jest bardzo wysoki, w każdym razie wyższy od $2600^{\circ}C$. Emisja elektronów nie jest tak wielka, jak emisja z azotku cyrkonu, lecz znacznie lepsza niż z wolframu. Stwierdzono, że już przy temperaturze mniej więcej $1600^{\circ}C$ emisja ma znaczną wartość.

Włókna żarowe podług wynalazku niniejszego, zwłaszcza włókna z azotkiem cyrkonu, można z korzyścią używać np. do małych lamp odbiorczych z trzema lub więcej elektrodami, takich, jakie stosują amatorzy do celów radiotelegraficznych. Katoda żarowa zużywa tu tylko $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{5}$ energii, potrzebnej do działania katody wolframowej, co szczególnie ważne jest dla amatorów.

Także w rurach Roentgena, zwłaszcza o wysokiej próżni, katoda żarowa podług wynalazku niniejszego, może oddać dobre usługi.

W lampach łukowych z zamkniętym wyładowaniem łukowym można urządzić katodę żarową podług wynalazku niniejszego przy anodzie np. wolframowej. Światło wydziela głównie anoda.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Katoda żarowa do rur wyładowawczych, znamienna tem, że jej powierzchnia zawiera azotek tytanu, lub azotek cyrkonu, lub azotek hafnu, lub mieszaninę dwóch albo trzech takich związków.

2. Katoda żarowa według zastrz. 1, znamienna tem, że składa się z ciała z materiału trudnotopliwego, dobrze przewodzącego elektryczność i powleczonego warstwą, zawierającą azotek tytanu, azotek cyrkonu, azotek hafnu, albo mieszaninę dwóch lub trzech takich związków.

3. Katoda żarowa według zastrz. 2, znamienna tem, że składa się z ciała z trud-

notopliwego metalu lub stopu metali, którego powierzchnia powleczone jest warstwą, składającą się z azotku tytanu, azotku cyrkonu, azotku hafnu, albo z mieszaniny dwóch lub trzech takich związków.

4. Sposób wytwarzania katody żarowej według zastrz. 1, znamienny tem, że w atmosferze, zawierającej materiał redukujący, azot i jeden albo więcej dysocjujących związków tytanu, cyrkonu lub hafnu w stanie gazowym, nagrzewa się ciało (rdzeń katody) do takiej temperatury, że się na jego powierzchni tworzy osad azotku tytanu, cyrkonu lub hafnu, albo mieszaniny tych związków.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że ciało nagrzewa się w atmosferze, zawierającej jeden lub więcej lotnych chłorowców pochodnych tytanu, cyrkonu lub hafnu.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że ciało nagrzewa się w atmosferze, zawierającej chlorek tytanu, chlorek cyrkonu lub chlorek hafnu, albo dwa lub trzy z tych związków.

7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że materiałem redukującym jest wodór.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że wodór jest sfarannie wysuszony.

9. Sposób według zastrz. 7 lub 8, znamienny tem, że strumień azotu i wodoru przeprowadza się najpierw przez naczynie chłodzone, następnie przez naczynie, zawierające chlorek tytanu, chlorek cyrkonu, chlorek hafnu lub mieszaninę tych związków i nagrzane do takiej temperatury, że chlorek paruje w stopniu praktycznie wystarczającym, poczem atmosferę, zawierającą chlorek, przeprowadza się ponad ciałem nagrzanem do takiej temperatury, że się na niem osadza chlorek tytanu, chlorek cyrkonu, chlorek hafnu, albo mieszanina tych związków, wreszcie chlorek nieużyty zbiera się np. przez kondensację.

10. Sposób według zastrz. 4, znamien-
ny tem, że ciało w postaci drutu z metalu
trudnotopliwego nagrzewa się w atmosferze
składającej się z wodoru, azotu i chlorku
cyrkonu w stanie gazowym, do temperatu-
ry, zawartej pomiędzy 1000° i 2000°C.

11. Sposób według zastrz. 10, zna-

mienny tem, że drut nagrzewa się mniej
więcej do 1800°C.

N. V. Philips' Gloeilam-
penfabrieken.
Zastępca: M. Zoch,
rzecznik patentowy.

