

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772508 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772508

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
H01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.08.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.08.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 23.03.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

22.09.1976 JP 51-113105

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hitachi, Ltd., 5-1, 1-chome, Marunouchi Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, JAPAN, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Misumi, Akira, Japan, JAPAN, (JP)

2 • Kumada, Masaharu, Japan, JAPAN, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Alusmetallilevy materiaaleja suoraan hehkutettuja oksikatodeja varten

Grundmetallplåtmaterial för direkt glödgrade oxikatoder

Hitachi, Ltd., 5-1, 1-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokio, Japani

Alusmetallilevymateriaaleja suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten - Grundmetallplåtmaterial för direkt glödgade oxidkatoder

Esiteltävä keksintö kohdistuu alusmetallilevymateriaaleihin suoraanhehkutettuja metallioksidikatodeja varten.

Yleensä käytetään katodeja vastaanottoputkissa, purkausputkissa tai katodisädeputkissa jne. Katodisädeputkissa käytetyiltä katodeilta vaaditaan yleensä kykyä toimia nopeasti ja muodostaa kuva välittömästi sähkövirran kytkemisen jälkeen. Toisin sanoen vaaditaan lyhyttä käynnistysaikaa.

Toisaalta edellämainitut katodit luokitellaan suoraan hehkutettuihin ja epäsuoraan hehkutettuihin. Epäsuoraan hehkutettujen katodien tapauksessa on käynnistysaika lähes 20 sekuntia, kun taas tämä aika on niinkin lyhyt kuin 1-2 sekuntia suoraan hehkutetuilla katodeilla. Suoraan hehkutetut katodit ovat sopivimpia nopeatoimisina katodeina.

Seuraavassa esitetään alan aikaisempia alusmetallilevymateriaaleja suoraan hehkutettuja katodeja varten ja esiteltävän keksinnön

mukaisia alusmetallilevymateriaaleja suoraan hehkutettuja katodeja varten yksityiskohtaisesti mukaanliitettyihin piirroksiin viitta-
ten, joista.

kuvio 1 on poikkileikkaus alan aikaisempien suoraan hehkutet-
tujen oksidikatodien pääosasta,

kuvio 2 on poikkileikkaus pääosasta eräästä esimerkistä suoraan
hehkutettuja oksidikatodeja, jossa käytetään esiteltävän keksinnön
mukaista alusmetallilevymateriaalia,

kuvio 3 on esitetty elektroniemission ja käyttöajan välinen
riippuvuus esiteltävän keksinnön mukaiselle suoraan hehkutetulle
oksidikatodille ja alan aikaisemmalle suoraan hehkutetulle oksi-
dikatodille. Kuvioissa 1 ja 2 vastaavat numerot tarkoittavat seu-
raavaa:

1 = alusta, 2 = navat, 3 = maa-alkalimetallioksidikerros
4 = alusta.

Kuviossa 1 on 1 alusta, jota kuumennetaan sähkövirran avulla
ja 2 on sen napa. Numero 3 tarkoittaa maa-alkalimetallikerrosta,
joka emittoi elektroneja ja on se esimerkiksi bariumoksidin, stron-
tiumoksidin ja kalsiumoksidin seoksen muodostama kerros. Oksidikerros
on levitetty määrättyyn kohtaan mainitun alustan pinnalle suoraan
hehkutetun oksidikatodin muodostamiseksi. Tällöin on välttämätöntä,
että alustan 1 paksuus on 100 mikrometriä tai vähemmän ja edullises-
ti on se 60 mikrometriä tai vähemmän niin, että sen sähköinen
vastus on mahdollisimman suuri, sen lämpökapasiteetti on pieni ja
käynnistysaika tulee lyhyeksi.

Täten saadun suoraan hehkutetun oksidikatodin alustana 1 käyte-
tyn metallilevymateriaalin täytyy täyttää seuraavat vaatimukset.

1. Sen mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa on mahdolli-
simman suuri.

2. Sen ominaisvastus on suurempi kuin etukäteen määrätty arvo,
esimerkiksi $90 \mu\Omega \text{ cm}$ 900°C :n lämpötilassa.

3. Maa-alkalimetallin oksidia olevan katodin elektroniemissio
on ^{tydyttävä} ~~tydyttävä~~ ^{tydyttävä} ~~tydyttävä~~.

Tällaisena materiaalina tunnetaan metalliseos, joka sisältää pää-
aineosana nikkeliä, 20-30 paino-% volframia ja epäpuhtauksina pel-
kistäviä aineita kuten Mg, Si, Ti, Al tai Zr (japanilainen patentti
Kokoku (Post-Exam. Publ.) No 21,008/69). Misumi, joka on eräs esi-
teltävän keksinnön keksijöistä, esittää käsittelyn alaisessa USA-
patenttiansomuksessa sarja n:o 710-161 parannetun alusmetallin, joka

säilyttää elektroniemissionsa pitkän aikaa ja joka on pääasiassa Ni-W-Zr-metalliseos sisältäen 20-30 paino-% volframia ja 0,3 - 5,0 paino-% sirkoniumia. Pääsyy volframin lisäämiseksi siihen on se, että se täyttää edellämainitut alustalle 1 asetetut ehdot. Tämän vuoksi on mitä sopivinta lisätä 20-30 paino-% volframia.

Jos edelläesitetyn koostumuksen omaavaa metallilevymateriaalia käytetään alustana 1, on materiaalin epäkohtana se, että katodisädeputkea valmistettaessa ja katodia käytettäessä muodostuu runsaasti volframaatti-välikerrosta (ei esitetty) alustan 1 ja oksidikerroksen 3 väliin ja oksidikerros 3 irtotuu helposti kuoriutumalla tästä volframaattivälikerroksesta tämän volframaattivälikerroksen vuoksi (japanilainen patentti Kokoku (Post-Exam. Publ.) n:o 12.266/69). Edelleen japanilaisessa patenttijulkaisussa todetaan, että molybdeenin muodostaa vaikeammin välikerroksen kuin volframi.

Edellä mainitun epäkohdan poistamiseksi ovat esiteltävän keksinnön tekijät pyrkineet aikaisemmin parantamaan suoraan hehkutettua oksidikatodia korvaamalla volframi molybdeenillä. Koska molybdeenin reaktiivisuus oksidikerroksen 3 suhteen on pienempi ei oleellisesti muodostu molybdaatti-välikerrosta. Voitiin todeta, että oksidikerroksen 3 kuoriutuminen oli vaikeampaa kuin ^{volframin} käytettäessä korvattaessa molybdeenillä volframi. Myös mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa, ominaissähkövastus ja sirkoniumin diffuusionopeus olivat samanlaiset kuin volframia käytettäessä.

Esimerkiksi mitattaessa mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa, ominais-sähkövastus ja sirkoniumin diffuusionopeus suoraan hehkutetulle oksidikatodille valmistettuna metalliseoksesta, joka sisältää 81,1 % painosta nikkeliä, 17,5 % painosta molybdeeniä ja 0,4 % painosta sirkoniumia havaittiin, että tämän Ni-Mo-Zr-seoksesta valmistetun katodin edellämainitut ominaisuudet olivat lähes samat kuin Ni-W-Zr-seoksesta valmistetun katodin, joka sisältää 72,1 paino-% nikkeliä, 27,5 paino-% volframia ja 0,4 paino-% sirkoniumia, kuten seuraavassa taulukossa osoitetaan.

Taulukko

	Ominaissähkö- vastus (20°C, cm)	Vetolujuus (800°C, kp/mm ²)	Zr-diffuusioker- roin D (800°C, cm ² / sek)
Ni-Mo-Zr	89	37	$1,5 \times 10^{-11}$
Ni-W-Zr	84	40	$1,4 \times 10^{-11}$

Täten ternääristä karbonaattia, joka sisältää BaCO_3 , SrCO_3 ja CaCO_3 , levitettiin määrätyle alueille mainitun alustan 4 yläosaan, joka oli valmistettu edellämainitusta Ni-Mo-Zr-seoksesta ja saadulle päällysteelle suoritettiin lämpökäsittely tyhjiössä 1000°C :n lämpötilassa noin 10 tunnin aikana karbonaattikerroksen muuttamiseksi oksidikerrokseksi 3. Tutkittaessa oksidikerroksen 3 kiinnitymislujuus naarmuttamalla oksidikerrosta 3 naarmutuspuikolla tyhjiössä tapahtui oksidikerroksen 3 kuoriutumista Ni-W-Zr-seoksen tapauksessa, mutta kuoriutumista ei tapahtunut lainkaan Ni-Mo-Zr-seoksen tapauksessa. Samoilte näytteille suoritettiin myös röntgensädediffraktiotutkimus näytteiden poistamisen jälkeen ilmaan ja poistamalla oksidikerros 3 metanolilla. Tutkimuksentuloksena havaittiin volframaatti-välikerros Ni-W-Zr-seoksen tapauksessa, mutta molybdaattivälikerrosta ei havaittu lainkaan Ni-Mo-Zr-seoksen tapauksessa.

Suoraan kuumennetussa oksidikatodissa valmistettuna käyttäen alustana edellämainittua koostumusta alustan 1 sisältämän molybdeenin pelkistysnopeus on pieni ja siten pelkistysvaikutus perustuu pääasiassa sirkoniumiin. Tässä tapauksessa sirkonium pelkistävänä aineena asteettain vähenee pelkistäessään oksidikerrosta 3, kunnes se on loppunut ja oksidikerroksen emissoiva vaikutus lakkaa. Elektroniemissiokykyä voidaan ylläpitää pitkän aikaa suurentamalla sirkoniumpitoisuutta. Kuitenkin sirkoniumpitoisuudelle on olemassa yläraja, koska muodostuu alhaalla sulava eutektinen seos ja siten mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa alenee sirkoniumpitoisuuden ylittäessä 5 paino-%. Tätien oksidikerroksen 3 pelkistävä vaikutusta ja siten elektroniemissiokyvyn kestoa rajoittaa sirkoniummäärä.

Täten esiteltävän keksinnön kohteena on edellämainittujen epäkohtien poistaminen.

Keksinnön seuraavana kohteena on muodostaa suoraan hehkutettu oksidikatodi, jossa käytetään hyödyksi edellämainitun koostumuksen alustalle 1 antamat edut ja samanaikaisesti voidaan ylläpitää pitkäaikaista elektroniemissiokykyä.

Keksinnön seuraavana kohteena on suoraan hehkutetun oksidikatodin muodostaminen, jolloin oksidikerroksen kuorittuminen on vaikeaa ja jolloin oksidikatodin elektroniemissiokyky voidaan säilyttää vielä yhtenä pelkistysaineena olevan sirkoniumin loppumisen jälkeen ja sen riittävä lisäys on mahdotonta, lisäämällä sirkoniumia sisältävään nikkeliin pieni määrä volframia yhdessä molybdeenin kanssa.

Esiteltävän keksinnön muut kohteet ja edut ilmenevät seuraavasta esittelystä.

Esiteltävän keksinnön mukaan muodostetaan alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten, mikä materiaali sisältää pääasiassa nikkeliä ja 10-22 paino-% molybdeenä, 1-8 paino-% volframia ja pienen määrän vähintään yhtä pelkistävää ainetta.

Edelläesitettyjen kohteiden saavuttamiseksi alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten esiteltävän keksinnön mukaisesti sisältää molybdeenä, jolloin sen mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa ja ominaissähkövastus kasvavat. Toisaalta alusmetallilevymateriaali sisältää sellaisen määrän volframia, että suurta määrää volframaattivälikerrosta ei muodostu muodostettaessa oksidikerros maa-alkalimetallikarbonaatteja hajottamalla lämmön avulla ja katodin käytön alkaessa, jos putkessa oleva atmosfääri on huono, jolloin oksidikatodin elektroniemissiokyky säilyy pelkistävän aineen loppuessa ja riittävän pelkistävän aineen määrän lisäyksen ollessa mahdotonta.

Kuviossa 2, joka on poikkileikkaus pääosasta eräästä esimerkistä suoraan hehkutettuja oksidikatodeja, joissa käytetään esiteltävän keksinnön mukaista alusmetallilevymateriaalia, alusta 4 valmistetaan muodostamalla metalliseosharkko, joka sisältää 15 paino-% molybdeenä, 4 paino-% volframia, 0,4 paino-% sirkoniumia, lopun ollessa nikkeliä, normaalin jauhemetallurgisen menetelmän mukaan ja muodostamalla sitten alusmetallilevymateriaalia katodia varten kylmävalsaamalla noin 30 mikrometrin paksuuteen suorittamalla harkolle toistuvasti tyhjiöpäästö. Suoraan hehkutettu oksidikatodi valmistetaan käyttämällä tätä levymateriaalia.

Täten saadun suoraan hehkutetun oksidikatodin mekaaninen lujuus korkeassa lämpötilassa, ominaissähkövastus ja sirkoniumin diffuusionopeus mitattiin. Tuloksena havaittiin, että tämän levymateriaalin, joka oli valmistettu metalliseoksesta, joka sisältää 80,6 paino-% nikkeliä, 15 paino-% molybdeenä, 0,4 paino-% sirkoniumia ja 4 paino-% volframia, edellämainitut ominaisuudet olivat lähes samat kuin volframia sisältämättömän levymateriaalin valmistettuna metalliseoksesta, joka sisältää 82,1 paino-% nikkeliä, 17,5 paino-% molybdeenä ja 0,4 paino-% sirkoniumia. Tätten annetut lujuusarvot korkeissa lämpötiloissa ja ominaissähkövastus voidaan saavuttaa käytettäessä 15 paino-% molybdeenä. Edelleen, koska pieni määrä (4 paino-%) volframia lisätään, pelkistää tämä volframi oksidikerroksen 3 ja oksidikatodin elektroniemissiokyky voidaan säilyttää pitkän aikaan, vieläpä pelkistysaineena olevan sirkoniumin (0,4 paino-%) loppuessa.

Erilaisia kokeita suoritettiin edellämainitulla rakenteella sen ominaisuuksien toteamiseksi. Ternäärissä karbonaattiseosta, joka sisälsi BaCO_3 , SrCO_3 ja CaCO_3 , levitettiin määrätyle alueelle mainitun alustan 4 yläosaan ja saadulle päällysteelle suoritettiin terminen hajoittaminen tyhjiössä 1000°C :ssa noin 10 tunnin aikana karbonaattikerroksen muuttamiseksi oksidikerrokseksi 3. Tutkittaessa oksidikerroksen 3 kiinnittymislujuutta naarmuttamalla oksidikerrosta 3 koetinpuikon kärjellä tyhjiössä, ei oksidikerroksen kuoriutumista tapahtunut lainkaan. Lisäksi samalla näytteellä suoritettiin röntgensäde diffraatiotutkimus näytteen poistamisen jälkeen ulkoilmaan ja oksidikerroksen 3 poistamisen jälkeen metanolilla. Tutkimuksessa ei havaittu enempää molybdaatti-välikerrosta kuin volframaatti-välikerrostaakaan. Vastaavaisuus elektroniemission ja toimintaja-ajan välillä, ^{joka on saatu} kun mainittu oksidikerros 3, joka sisältää BaO , SrO ja CaO oksideja, on muodostettu määrätyle alueelle alustan 4 yläosaan ja täten saatu suoraan hehkutettu oksidikatodi on todella asennettu väritelevisiön kuvaputkeen, on esitetty kuviossa 3. Kuviossa 3 käyrä (I) esittää elektroniemission ikää katodille valmistettuna esiteltävän keksinnön mukaisesta alusmetallilevymateriaalista (paksuus $30\text{ }\mu\text{m}$) joka sisältää 15 paino-% molybdeenia, 4 paino-% volframia, 0,4 paino-% sirkoniumia ja lopun ollessa nikkeliä. Edelleen käyrä (II) esittää elektroniemission ikää katodille valmistettuna alan aikaisemmasta alusmetallilevymateriaalista, joka sisältää 27,5 paino-% volframia, 0,4 paino-% sirkoniumia, lopun ollessa nikkeliä. Kuten kuvasta 3 käy ilmi, esiteltävän keksinnön mukaisesta alusmetallilevymateriaalista valmistetun suoraan hehkutetun oksidikatodin elektroniemission elinikä on huomattavasti pitempi.

Edellä esitetyssä esimerkissä käytettiin koostumusta, joka sisältää 15 paino-% molybdeenia, 4 paino-% volframia ja 0,4 paino-% sirkoniumia, mutta esiteltävä keksintö ei rajoitu tähän koostumukseen. Jos molybdeenin määrä on pienempi kuin 10 paino-%, tyydyttävää ominaissähkövastusta ja mekaanista lujuutta korkeissa lämpötiloissa ei voida taata. Edelleen enemmän kuin 22 paino-% olevan molybdeenin määrä ylittää kiinteän liuoksen rajan ja tästä aiheutuu molybdeenin eroittuminen kuumennettaessa ja jäähdytettäessä toistuvasti. Täten molybdeenin määrän täytyy olla välillä 10-22 paino-%. Myöskään pienempi kuin 1 paino-% oleva volframin määrä ei ole riittävä oksidikatodin elektroniemissiokyvyn ylläpitämiseksi, mikä on

esiteltävän keksinnön kohteena. Edelleen 8 paino-% ylittävä volframimäärä aiheuttaa volframaatti-välikerroksen muodostumisen maa-alkalimetallikarbonaattien termisessä hajoittamisessa valmistettaessa oksidikerrosta ja käytön alkuvaiheessa. Tämä aiheuttaa oksidin kuoriutumisen ja estää volframin reagoimasta oksidikerroksen kanssa, toisin sanoen estää volframin pelkistysvaikutuksen. Täten volframin määrän täytyy olla välillä 1-8 paino-%. Edelleen hyviä alkuominaisuuksia ei voida saavuttaa, jos sirkoniumin määrä on pienempi kuin 0,1 paino-% ja muodostuu alhaalla sulava eutektinen seos ja mekaaninen lujuus korkeissa lämpötiloissa heikkenee, jos sirkoniumin määrä ylittää 5 paino-%. Täten sirkoniumin määrän täytyy olla välillä 0,1 - 5 paino-%.

Kuten edellä on esitetty, alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten tämän keksinnön mukaan muodostuu pääasiassa nikkelistä ja sisältää se 10-22 paino-% molybdeeniä, 1-8 paino-% volframia ja pienen määrän vähintään yhtä pelkistävää ainetta, jolloin volframaatti-välikerroksen muodostuminen alustan ja oksidikerroksen väliin voidaan estää sekä estää myös oksidikerroksen irtautuminen kuoriutumalla. Edelleen tyydyttävä määrä maa-alkalimetalleja, kuten Ba, Ca ja Sr voidaan muodostaa ja oksidikerroksen elektroniemissiokyky voidaan säilyttää pitkän aikaa. Tämän tuloksena tästä alusmetallilevymateriaalista valmistetun suoraan hehkutetun oksidikatodin elinaikaa voidaan merkittävästi pidentää.

Patenttivaatimukset:

1. Alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu pääasiassa nikkelistä ja sisältää 10-22 paino-% molybdeeniä, 1-8 paino-% volframia ja pienen määrän vähintään yhtä pelkistävää ainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pelkistävänsä aineena 0,1 - 5 paino-% sirkoniumia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen alusmetallilevymateriaali suoraan hehkutettuja oksidikatodeja varten, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 80,6 paino-% nikkeliä, 15,0 paino-% molybdeeniä, 0,4 paino-% sirkoniumia ja 4,0 paino-% volframia.

Patentkrav:

1. Basmetallplåtmaterial för en direkt uppvärmd oxidkatod, k ä n n e t e c k n a t därav, att det huvudsakligen består av nickel och innehåller 10-22 vikt% molybden, 1-8 vikt% volfram och en liten mängd av åtminstone ett reduktionsmedel.

2. Basmetallp.åtmaterial för direkt uppvärmd oxidkatod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 0,1-5 vikt% zirkon som nämnda reduktionsmedel.

3. Basmetallplåtmaterial för direkt uppvärmd oxidkatod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar 80,6 vikt% nickel, 15,0 vikt% molybden, 0,4 vikt% zirkon och 4,0 vikt% volfram.

FIG.1

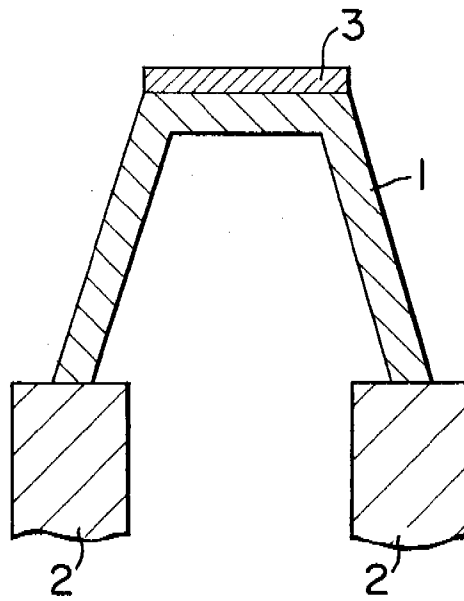


FIG.2

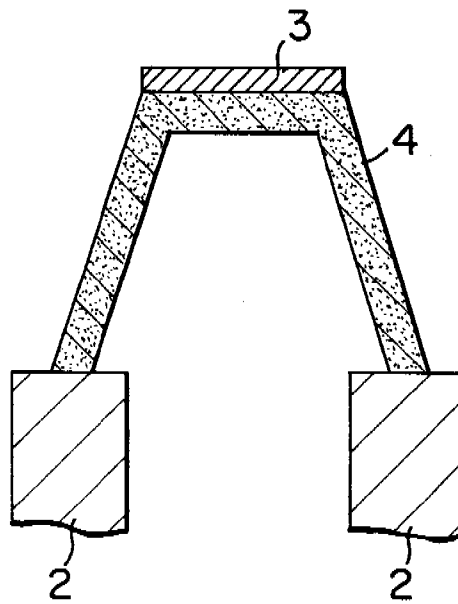
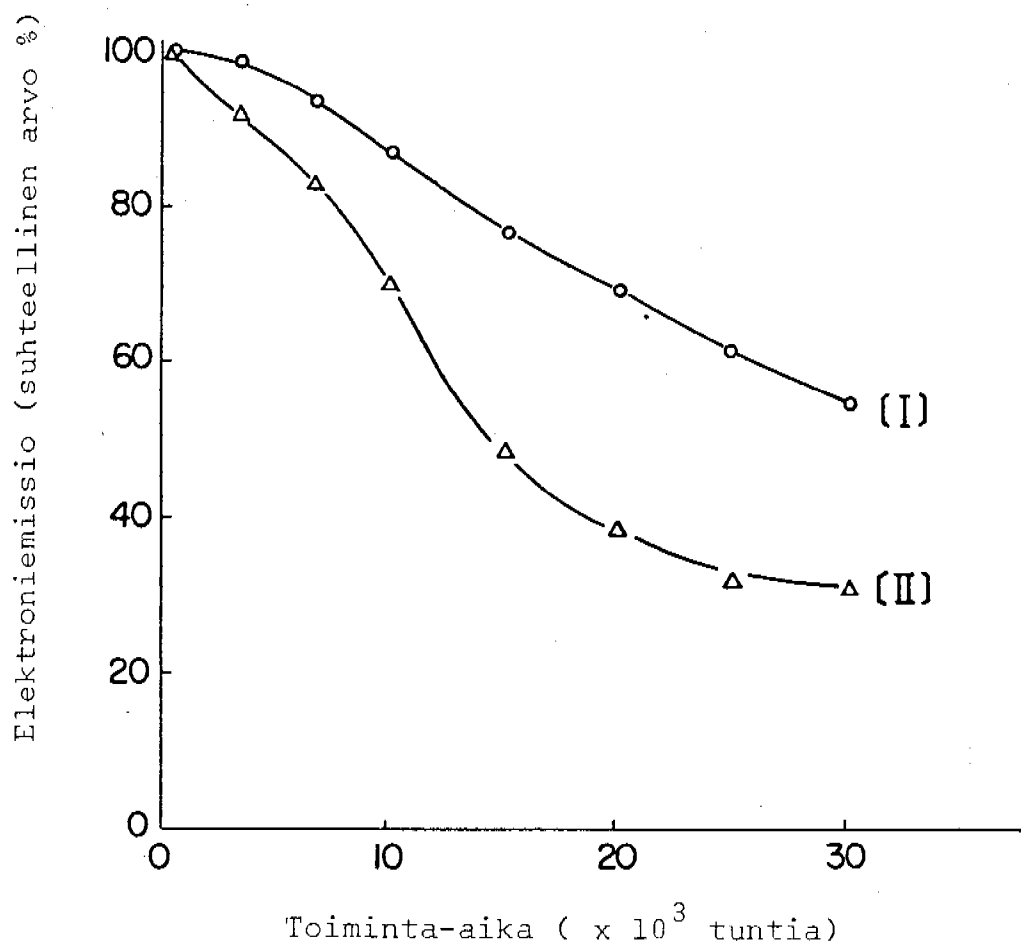


FIG.3



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige P 101 971 (21g 13/03)

Saksa - BRD - Tyskland K 2160 145 (H01J 19/06)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA 2921 850 (75-171)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkittä hakenusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.