
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7908305

Nederland

⑲ NL

⑤4 Met oxyde beklede kathode voor electronenbuis.

⑤1 Int. Cl.³: H01J1/26.

⑦1 Aanvrager: Hitachi Ltd. te Tokio.

**⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.**

②1 Aanvraag Nr. 7908305.

②2 Ingediend 13 november 1979.

③2 Voorrang vanaf 15 november 1978.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 139903/78.

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 19 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Met oxyde beklede kathode voor electronenbuis.

De uitvinding heeft betrekking op met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen, meer in het bijzonder op een verbeterde met oxyde beklede kathode, waarbij als basismetaal een nikkellegering wordt toegepast, die een of meerdere metalen met hoog smeltpunt, b.v. wolfraam, molybdeen, renium, tantaal e.d. bevat.

Onlangs is teneinde de tijdsduur te verkorten, die nodig is totdat electronenemissie plaatsvindt na inschakelen van de stroombron in een electronenbuis die voorzien is van een met oxyde beklede kathode, b.v. getracht om de dikte van de basismetaalplaat te verminderen teneinde de warmtecapaciteit van de kathode te verlagen of om een kathode van het z.g. direct verwarmde type te gebruiken waarbij het basismetaal direct door toevoer van een elektrische stroom wordt verwarmd. In dergelijke gevallen moet het basismetaal een grotere hoge temperatuurssterkte bezitten dan in gebruikelijke inrichtingen vereist is, zodat legeringen die een of meerdere metalen met hoog smeltpunt, zoals wolfraam, molybdeen, renium, tantaal enz. bevatten als basismetaal worden toegepast in plaats van de gebruikelijke basismetalen, die nikkel en kleine hoeveelheden reducerende elementen bevatten.

Deze metalen met hoog smeltpunt staan echter sterker aan oxydatie bloot dan nikkel, zodat bij vervaardiging van met oxyde beklede kathode onder toepassing van een legering die een metaal met hoog smeltpunt bevat als basismetaal volgens een gebruikelijke werkwijze, het metaal met hoog smeltpunt wordt geoxydeerd en een snelle en heftige reactie plaatsvindt aan het grensvlak van het oxyde van het metaal met hoog smeltpunt en de aardalkalimetaaloxiden of aardalkalimetaalcarbonaten. De snelheid van een dergelijke grensvlakreactie en de hoeveelheid reactieprodukten zijn veel groter dan bij de reactie tussen het gebruikelijke basismetaal, dat nikkel en sporen hoeveelheden van reducerende elementen bevat, en de aardalkalimetaaloxiden (verder voor het gemak als oxyden aangeduid). Wanneer een

dergelijke grensvlakreactie op grote schaal tussen het basismetaal en de genoemde oxyden optreedt, brengt dat verschillende problemen met zich mee, b.v. een grote verandering van de contacttoestand tussen het basismetaal en de oxyden, resulterend in afbladdering van de oxyden van het basismetaal, of onvoldoende contact tussen de oxyden en het basismetaal waardoor de temperatuur van de oxydelaag tijdens de werking van de kathode daalt, met als gevolg een onbevredigende electronenemissie van de oxyden. Dit zijn vitale gebreken voor een electronenbuiskathode.

De volgende literatuurplaatsen kunnen worden genoemd: de Japanse octrooipublicaties 91642/77; 27350/79; 22295/73 en 1764/51.

Doel van de uitvinding is om een met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen te verschaffen, die deze nadelen niet heeft en bestand is tegen elke grensvlakreactie tussen de oxyden en het basismetaal onder handhaving van een lange levensduur voor electronenemissie.

De uitvinding verschaft nu een verbeterde met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen, omvattende een basismetaalplaat, vervaardigd uit een legering die nikkel als hoofdbestanddeel en 2 gew.% of meer van tenminste een metaal met hoog smeltpunt bevat, alsmede een op deze basismetaalplaat als bekleding aangebrachte electronenemitterende aardalkalimetaaloxydelaag, gekenmerkt doordat een carbide-laag, vervaardigd uit tenminste een van de carbiden van Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo en W, tussen de basismetaalplaat en de electronenemitterende aardalkalimetaaloxydelaag aanwezig is.

In de bijgaande tekening is fig. 1 een aanzicht in doorsnede van een met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens de uitvinding; en zijn de fig. 2 en 3 grafieken, waarin het verband tussen de waarde van de maximale anodestroom en de bedrijfsduur van een met oxyde beklede kathode volgens de uitvinding bij praktische toepassing daarvan is weergegeven.

Het basismetaal, dat de met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens de uitvinding vormt, is vervaardigd uit een legering, welke 2 gew.% of meer van tenminste een metaal met hoog smeltpunt zoals W, Mo, Re, Ta enz., en indien nodig kleine hoeveelheden

7908305

van reducerende elementen zoals Zr, Mg, Si enz., en voor de rest Ni bevat. Voorbeelden van geprefereerde legeringen zijn onderstaand gegeven. (De cijfers tussen haakjes geven de gewichtspercentages van de respectievelijke elementen aan).

5	Ni-W-Mg	(72,4 : 27,5 : 0,1)
	Ni-W-Mo-Mg	(80,9 : 2,0 : 17,0 : 0,1)
	Ni-W-Re-Mg	(82,9 : 2,0 : 1,50 : 0,1)
	Ni-W-Mo-Re-Mg	(80,1 : 2,0 : 15,8 : 2,0 : 0,1)
	Ni-W-Si	(72,4 : 27,5 : 0,1)
10	Ni-W-Mo-Si	(80,9 : 2,0 : 17,0 : 0,1)
	Ni-W-Re-Si	(32,9 : 2,0 : 15,0 : 0,1)
	Ni-W-Mo-Re-Si	(80,1 : 2,0 : 15,8 : 2,0 : 0,1)
	Ni-W-Zr	(72,1 : 27,5 : 0,4)
	Ni-W-Mo-Zr	(80,6 : 2,0 : 17,0 : 0,4)
15	Ni-W-Re-Zr	(-2,6 : 2,0 : 15,0 : 0,4)
	Ni-W-Mo-Re-Zr	(79,8 : 2,0 : 15,8 : 2,0 : 0,4)

Een of meer andere reducerende elementen, b.v. Al, Ti, U, Cr, Nb, Th enz., kunnen samen met of in plaats van bovenstaand vermelde elementen Zr, Mg en Si worden toegepast.

20 In het geval van Zr, is dit gewoonlijk aanwezig in een hoeveelheid van 5 gew.% of minder en 0,02 gew.% of meer in het basismetaal, en in het geval van andere reducerende elementen kunnen deze aanwezig zijn in een hoeveelheid, welke in hoofdzaak gelijk is aan gebruikelijke hoeveelheden verontreinigingen in het basismetaal.

25 Het metaal met hoog smeltpunt moet worden toegepast in een hoeveelheid van tenminste 2 gew.%; een kleinere hoeveelheid dan deze hoeveelheid kan niet de gewenste hoge temperatuursterkte en specifieke elektrische weerstand verschaffen. De bovengrens voor de hoeveelheid van een dergelijk metaal met hoog smeltpunt wordt gevormd door zijn vaste oplosbaarheidsgrens in nikkel en wanneer
30 meerdere van dergelijke metalen worden toegepast, is de bovengrens voor de totale hoeveelheden van dergelijke metalen hun vaste oplosbaarheidsgrens in nikkel als geheel, waarbij mede rekening wordt gehouden met hun eigenschappen, bewerkbaarheid en andere factoren.

35 Op de basismetaalplaat wordt als bekleding tenminste een van

de carbiden van metalen zoals Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W enz. aangebracht, waarna verder als bekleding een aardalkalimetaal-oxydelaag daarop wordt aangebracht volgens een bekende werkwijze onder vorming van een met oxyde beklede kathode.

5 In fig. 1 wordt een zijaanzicht van een uitvoeringsvorm van een met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens de uitvinding getoond. Deze omvat een basismetaalplaat 1, een aardalkalimetaal-oxydelaag 2, een carbidelaag 3, en aansluitorganen 4, welke met een niet weergegeven stroombron zijn verbonden.

10 De carbidelaag kan worden gevormd onder toepassing van de gebruikelijke filmvormingstechnieken, b.v. een z.g. reactieve vacuumverdamplingsmethode waarbij tenminste een van de elementen Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo en W onderworpen wordt aan electronen-bundelverdamplingsbekleding in een koolwaterstofgasatmosfeer (b.v. C_2H_2 of C_2H_4). Het lagere bestaan van een dergelijke carbidelaag

15 kan het gewenste effect geven, maar wanneer de laag te dun is, kan een dergelijke laag in stukken op het basismetaaloppervlak worden gevormd en onbevredigend blijken voor het onderdrukken van de grensvlakreactie tussen het basismetaal en de aardalkalimetaal-oxyden.

20 Wanneer men derhalve massaproductie beoogt, wordt de dikte van de carbidelaag bij voorkeur in een gebied van 5-500 nm, liefst 10-100 nm gekozen. Wanneer de dikte van de carbidelaag meer dan 500 nm bedraagt, wordt het basismetaaloppervlak perfect door de carbidelaag bedekt onder verzwakking van de oxyde-reducerende werking door de reducerende

25 elementen in het basismetaal, met als gevolg een onvoldoende electronenemissie van de kathode. Om deze reden is de dikte van de carbidelaag bij voorkeur 500 nm of minder, liefst 10-100 nm. In het laatste geval kan de chemisch stabiele carbidelaag radicaalreacties aan het grensvlak tussen het basismetaal en de oxyden onderdrukken

30 en de reducerende werking van de reducerende elementen in het basismetaal op de oxyden op gematigde wijze worden geleid zodat gestabiliseerde kathoden van hoge kwaliteit kunnen worden verkregen.

35 In het geval van een basismetaalplaat, die nikkel als hoofdbestanddeel plus kleine hoeveelheden metalen met hoogsmeltpunt, zoals W, Mo, Re, Ta enz. bevat, wordt in het algemeen, omdat de

oxydelaag gewoonlijk onderhevig is aan afbladderen van de metaalplaat, het basismetaalplaatoppervlak eerst bekleed met poeder van een metaal of metaallegering, zoals Ni, Ni-Co, Ni-W, Ni-Mo, Ni-Re, enz., en vervolgens daarop de oxydelaag aangebracht. In een dergelijk
 5 geval kan de carbidelaag op het metaalpoeder worden aangebracht, dat de basismetaalplaat bekleedt. In een kathode met een dergelijke structuur voorkomt de carbidelaag dat het metaalpoeder naar buiten op het basismetaalplaatoppervlak stroomt onder verhinderen van het optreden van reacties tussen het metaalpoeder en het grensvlakreactie-
 10 produkt, waardoor het risico voor kwaliteitsverandering van het metaalpoeder en deformatie, die gewoonlijk optreden bij het voortschrijden van de levensduur van de kathode, wordt geëlimineerd.

De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht.

15 Voorbeeld I:

Elk van vijf verschillende soorten carbidelagen, aangeduid als A, B, C, D en E in onderstaande tabel A, werden als bekleding aangebracht op het oppervlak van een basismetaalplaat, welke vervaardigd was van een legering die 0,4 gew.% Zr, 27,5 gew.% W en
 20 voor de rest Ni bevatte. Ook werd een monster F vervaardigd, dat geen carbidelaag bevatte. Vervolgens werden deze monsters verder bekleed met een aardalkalimetaaloxydelaag volgens een op zichzelf bekende werkwijze onder vorming van met oxyde beklede kathoden. De carbidelaagbekleding werd gevormd volgens een z.g. reactieve vacuum-
 25 verdampingsmethode waarbij metaal zoals Zr, Ti, enz., met behulp van elektronenbundelverdamping in een C_2H_2 -atmosfeer onder een druk van 5×10^{-4} Torr werd bekleed. Elk van de aldus vervaardigde met oxyde beklede kathoden werd in een kleurentelevisie-beeldbuis opgenomen en de bedrijfsduur-afhankelijkheid van de maximale anode-
 30 stroom gemeten. In de grafiek van fig. 2 is de verhouding van de maximale anodestroom tot de aanvankelijke waarde als ordinaat en de kathodebedrijfsduur als abscis uitgezet. De letters A-F in fig. 2 komen overeen met de monsters A-F in tabel A.

Tabel A

monster	carbide	dikte van de carbidelaag (nm)
A	ZrC	3
B	ZrC	60
C	ZrC	600
D	TiC	5
E	TiC	20
F	-	0

Zoals uit fig. 2 blijkt, hadden de monsters B, D en E uitstekende eigenschappen, en daarvan waren de monsters B en E beter dan D. Ook is duidelijk dat monster C, d.w.z. een kathode met een dikke carbidelaag, een minimale verslechtering van de verhouding van de maximale anodestroom tot de aanvankelijke waarde gaf, maar opgemerkt wordt, dat in dit geval de aanvankelijke waarde zelf te klein was, zoals in tabel B is aangegeven, d.w.z. monster C ontbeerde van meet af aan elektronen-emitterende eigenschappen en kon in de praktijk niet als kathode voor elektronenbuizen worden toegepast. In monster A met een geringe dikte van de carbidelaag werd eveneens een verbetering van de eigenschappen aangetroffen, in vergelijking tot monster F, dat geen carbidelaag bezat. In de kathode zonder carbidelaag trad tijdens bedrijf een scherpe daling van de elektronenemissie op. In fig. 2 geeft F een kathode zonder carbidelaag weer, in welk geval een opvallende verslechtering van de elektronen-emitterende werking werd gevonden. Deze resultaten laten zien dat de uitvinding zeer goed bruikbaar is voor elektronenbuizen.

Tabel B

monster	aanvankelijke anodestroom
A	o
B	o
C	x
D	o
E	o
F	o

o : normaal
 x : onvoldoende

790 83 05

Voorbeeld II:

Men vormde een 20-60 nm dikke carbidelaag (ZrC) op elk van vier soorten basismetaalplaten, welke resp. als G, H, I en J in tabel C zijn aangeduid, en bracht vervolgens daarop een aardalkalimetaaloxylaat als bekleding aan, op dezelfde wijze als in voorbeeld I. Elk van de aldus verkregen met oxylaat beklede kathoden werd in een kleuren-televisiebeeldbuis gebracht en de bedrijfsduurafhankelijkheid van de maximale anodestroom gemeten, waarbij de in fig. 3 weergegeven resultaten werden verkregen. In fig. 3 stelt [I] de gevallen voor waarin een carbidelaag aanwezig was, en [II] de gevallen waarin geen carbidelaag aanwezig was.

Tabel C

Monster	samenstelling van het basismetaal
G	Si 0,07 gew.%, W 2 gew.%, Re 15 gew.%, Ni 82,93 gew.%
H	Zr 0,4 gew.%, W 27,5 gew.%, Ni 72,1 gew.%
I	Mg 0,1 gew.%, W 2 gew.%, Mo 17 gew.%, Ni 80,9 gew.%
J	Ni poeder werd op het basismetaal van monster H gekleefd.

Zoals uit fig. 3 blijkt vertoonden de kathoden, welke voorzien waren van een carbidelaag van een geschikte dikte volgens de uitvinding, zoals aangegeven met [I] in deze figuur, een minimale verslechtering van de elektronenemissie tijdens gebruik, zelfs wanneer de samenstelling van het basismetaal sterk uiteenliep. Anderzijds werden de kathoden zonder carbidelaag, zoals in fig. 3 door [II] aangegeven, in hoge mate door de samenstelling van het basismetaal beïnvloed en vertoonden zij tijdens gebruik een sterke daling van de elektronenemissie. De carbidelaag volgens de uitvinding, toegepast voor een met oxylaat beklede kathode, ondertoepassing van een basismetaal dat een of meerdere metalen met hoog smeltpunt bevat, gaf derhalve een aanzienlijke verbetering onafhankelijk van bepaalde veranderingen in de samenstelling van het basismetaal.

Hoewel de uitvinding beschreven is aan de hand van uitvoeringsvormen, waarbij reactieve vacuumverdamping in een koolwaterstofgas-atmosfeer voor de vorming van de carbidelaag is toegepast, kunnen ook andere methoden worden gebruikt, b.v. een reactieve verstuivingsmethode, waarbij een metaaldoel aan verstuiving wordt onderworpen in een koolwaterstofgas, een normale verstuivingsmethode waarbij een carbidedoel wordt toegepast, of een chemische dampafzettingsmethode (CVD) waarbij een mengsel van een halogenidegas, zoals $ZrCl_4$ of $TiCl_4$ en een koolwaterstof of waterstofgas aan het verwarmde basis-

5
10

materiaal wordt toegevoerd teneinde een carbidebekleding te verkrijgen. In fig. 1 is de carbidelaag slechts op het met oxyde beklede gebied en de omgeving daarvan gevormd, maar ter verbetering van de werkbaarheid kan hij ook over een ruimer gebied worden gevormd. Ook wordt volgens de bovenstaande voorbeelden van de uitvinding een uit slechts een soort carbide gevormde carbidelaag als bekleding op de basismetalaalplaatoppervlakken aangebracht, maar een dergelijke carbidelaag kan uit sublagen van twee of meerdere verschillende soorten carbiden zijn gevormd, of een enkel- of meervoudige lagenstructuur bezitten, gevormd uit een mengsel van twee of meerdere verschillende

15
20

soorten carbiden. Zoals bovenstaand beschreven kan de met oxyde beklede kathode voor elektronenbuizen volgens de uitvinding verslechtering van de elektronen-emitterende werking tijdens gebruik verhinderen, waarbij gedurende een lange tijd een gereguleerde elektronenemissiesnelheid wordt behouden en aanzienlijke verbeteringen van kwaliteit, betrouw-

25

baarheid en andere gebruikseigenschappen van de elektronenbuis kunnen worden gerealiseerd.

CONCLUSIES:

1. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen, omvattende een basismetaalplaat, vervaardigd van een nikkel als hoofdbestanddeel en tenminste een metaal met hoog smeltpunt in een hoeveelheid van 2 gew.% of meer bevattende legering, alsmede een op de basismetaalplaat gehechte electronen-emitterende aardalkalimetaaloxydelaag, met het kenmerk, dat een carbidelaag, vervaardigd van tenminste een van de carbiden van Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo of W, tussen de basismetaalplaat en de electronen-emitterende aardalkalimetaaloxydelaag aanwezig is.
2. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de basismetaalplaat voorts tenminste een reducerend element uit de groep Zr, Al, Mg, Si, Ti, U, Cr, Nb of Th bevat.
3. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een laag, gevormd uit poeder van een metaal of een legering gekozen uit Ni, Ni-Co, Ni-W, Ni-Mo en Ni-Re, tussen de basismetaalplaat en de carbidelaag aanwezig is.
4. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens een of meer van de conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de dikte van de carbidelaag 5-500 nm bedraagt.
5. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de dikte van de carbidelaag 10-100 nm bedraagt.
6. Met oxyde beklede kathode voor electronenbuizen volgens een of meer van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de carbidelaag een ZrC of TiC-laag is.

7908305

FIG. 1

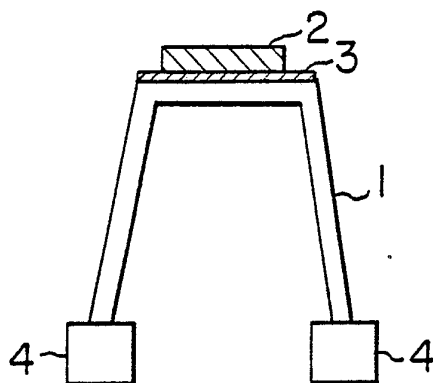
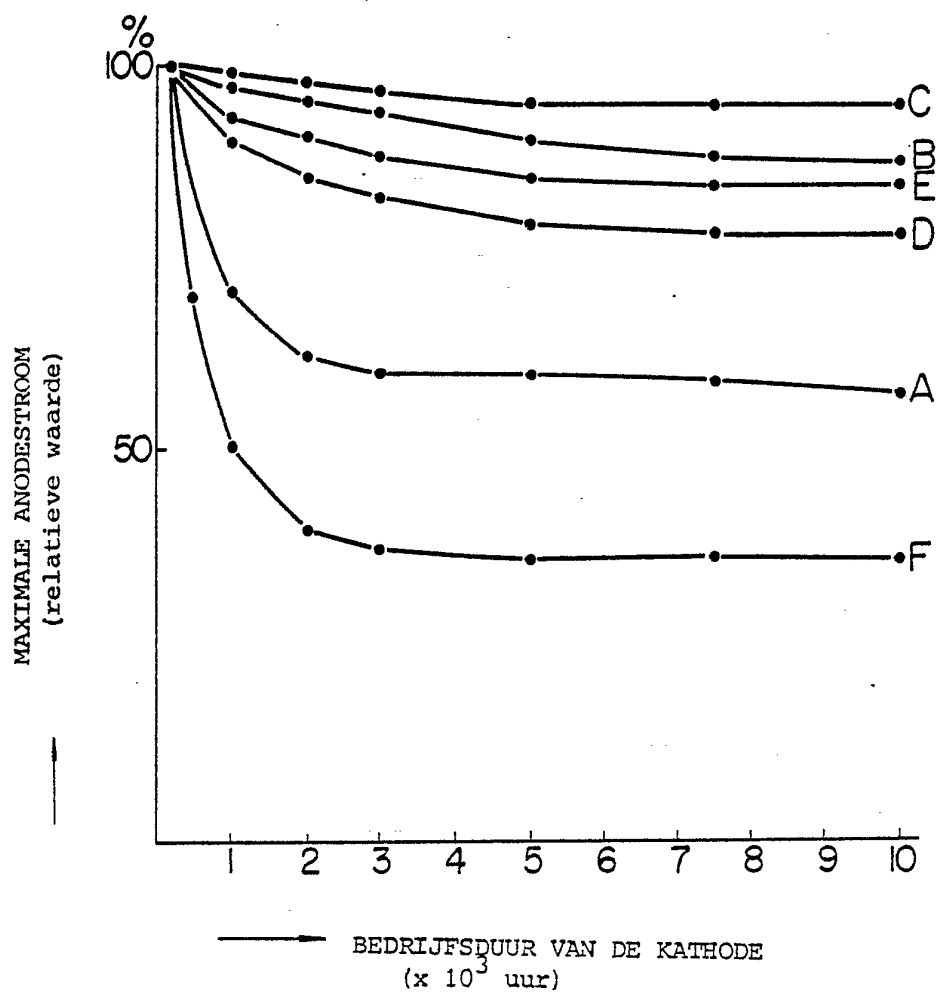


FIG. 2



790 83 05

FIG. 3

