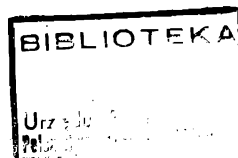


Warszawa, 8 lutego 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

H01j 9/02

2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19274.

Kl. 21 g, 13/03.

Egyesült Izzólámpa és Villamossági részvénytársaság
(Ujpest, Węgry).

Sposób wyrobu katod tlenkowych do lamp katodowych.

Zgłoszono 22 sierpnia 1930 r.

Udzielono 27 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1929 r. (Węgry).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wyrobu katod tlenkowych do lamp katodowych.

Jedna z grup dotychczas znanych sposobów wyrobu tych katod obejmuje te metody, przy których w różny sposób, stosownie do właściwości każdej z nich, osadza się na powierzchni metalowego rdzenia katody tlenkowej tlenki metali ziem alkalicznych względnie takie sole tych metali, które przy ogrzaniu dają tlenki, jak np. węglany lub azotany metali ziem alkalicznych; tak wykonany rdzeń katody umieszcza się na słupku w bańce lampy katodowej, gdzie poddaje się katodę dalszej obróbce.

Katody tlenkowe, sporządzone według

tych metod, nie odpowiadają stawianym wymaganiom. Pewność ich działania nie jest zadowalająca, ponieważ warstwa tlenkowa nie jest dostatecznie jednolita oraz nie przywiera dość mocno do rdzenia i odpada w niektórych miejscach.

Daleko lepsze wyniki otrzymać można zapomocą tych sposobów, przy których sporządza się warstwę tlenkową, wytwarzając na powierzchni rdzenia katody warstwę metalu ziem alkalicznych, np. drogą osadzania pary takiego metalu, i utleniając następnie tę warstwę.

Pierwszy sporządzał tą metodą katody tlenkowe F. Horton (1908), osadzając na rdzeniu katody parę wapnia i utleniając o-

sadzony wapń metaliczny zapomocą suchego powietrza. Przy nowszych sposobach, opierających się na metodzie Hortona, utlenianie metalu ziem alkalicznych przeprowadza się na koszt tlenu zawartego w tlenku metali, np. tlenku wolframowego, który uprzednio wytwarza się na rdzeniu katody. Przy jednym z tych sposobów warstwę tlenku, powlekającą rdzeń, a przeznaczoną do utleniania metalu ziem alkalicznych, wytwarza się drogą częściowego utlenienia samej powierzchni rdzenia. Rdzeń metalowy utleniony na powierzchni działa następnie przy zetknięciu się z parami metalu ziem alkalicznych w ten sposób, że powlekająca go warstwa tlenku, np. tlenku wolframowego, redukuje się pod wpływem metalu ziem alkalicznych na metaliczny wolfram, a równocześnie wytwarza się tlenek metalu ziem alkalicznych.

Duża wada tego sposobu polega jednak na tem, że proces utleniania powierzchni metalowego rdzenia może sięgnąć za głęboko, co znacznie zmniejsza wytrzymałość katody, zwłaszcza przy użyciu bardzo cienkich drutów wolframowych. Czas trwania katody w ten sposób sporządzonej skraca się znacznie wskutek szkodliwego utlenienia.

Wady te stara się usunąć metoda, przy której rdzeń katody jest wykonany ze szlachetnego metalu, np. platyny, i powleczony galwanicznie łatwo utleniającym się metalem, np. miedzią. Podczas reakcji pomiędzy wytworzonym na powierzchni rdzenia tlenkiem miedzi a osiadającym na nim metalem ziem alkalicznych powstaje tlenek metalu ziem alkalicznych i metaliczna miedź. W czasie pracy katody tego rodzaju temperatura jej jest tak wysoka, że zredukowana miedź metaliczna paruje, porywając ze sobą mniejsze lub większe cząsteczki czynnej warstwy, na skutek czego zostaje zniszczona jednolita struktura tejże warstwy, a przez to skraca się czas trwania katody.

Dalsza wada tego sposobu ujawnia się w tem, że metal ziem alkalicznych, osiadający w nadmiarze na metalowym rdzeniu katody, tworzy stop ze szlachetnym metalem, z którego wykonany jest rdzeń katody, co jest niepożądane, gdyż utworzenie się stopu wpływa niekorzystnie na mechaniczne własności rdzenia: staje się on niezwykle kruchy. Tę ostatnią wadę starano się usunąć, wykonywając rdzeń katody z takich metali, które z metalami ziem alkalicznych nie tworzą stopów, a więc np. z wolframu lub molibdenu, i umieszczając pomiędzy rdzeniem a warstwą miedzi warstwę ochronną ze szlachetnego metalu, np. platyny, celem zabezpieczenia rdzenia przed szkodliwym utlenieniem przy utlenianiu warstwy miedzianej. Ale i ten zmodyfikowany sposób nie usuwa wad spowodowanych parowaniem miedzi.

Z patentu austriackiego Nr 119779 znany jest sposób wyrobu katod tlenkowych, pozbawiony wszystkich wad wymienionych wyżej metod. Według niego na rdzeniu katody, wykonanym z dowolnego metalu, osadza się warstwę tlenków metali trudno- i nie tworzących stopów z metalami ziem alkalicznych, np. wolframu lub molibdenu, zanurzając metalowy rdzeń w roztworze takich połączeń wolframu lub molibdenu, które przy ogrzaniu dają tlenki tych metali, i następnie ogrzewając ten rdzeń aż do utworzenia się tlenków metali trudno- i nie tworzących stopów z metalami ziem alkalicznych, np. wolframu lub molibdenu, względnie molibdenu redukują się następnie pod działaniem pary metalu ziem alkalicznych na metaliczny wolfram względnie molibden; metale te w temperaturze pracy katody posiadają tylko bardzo niewielką dążność do parowania.

Dalsza zaleta tego sposobu leży w tem, że uzyskuje się przy nim rdzeń powleczonej warstwą takich metali, jak wolfram i molibden, które najlepiej się do tych celów nadają, gdyż z jednej strony posiadają wysoki punkt topliwości, z drugiej zaś nie tworzą stopów z metalami ziem alkalicznych. Sporządzonemi według tego sposobu katodami osiągnięto bardzo dobre wyniki, jednakowoż wytworzenie warstwy tlenków wolframu względnie molibdenu wymaga bardzo dokładnego wykonania pracy, gdyż tylko w tym przypadku warstwa tlenków przywiera mocno do rdzenia katody.

W przeciwstawieniu do tej metody można przy pomocy sposobu według niniejszego wynalazku bez ogrzewania do wysokiej temperatury i bez szczególnej staranności wytworzyć na metalu służącym za rdzeń katody powłokę z tlenków trudno topliwych metali, zwłaszcza z jednego lub kilku tlenków wolframu względnie z jednego lub kilku tlenków molibdenu. Powłoka trzyma się na rdzeniu bez zarzutu, może być nadzwyczaj szybko wytworzona i posiada wymagana zupełną jednolitość budowy.

Sposób niniejszy polega na tem, że tlenki wolframu względnie molibdenu, tworzące powłokę, wydziela się drogą elektrolizy z odpowiednio dobranych roztworów związków wolframowych względnie molibdenowych; metalowy rdzeń katody zanurza się w tym roztworze i włącza w obwód prądu jako elektrodę ujemną. Do wykonania tego sposobu najodpowiedniejszymi okazały się roztwory ortowolframianów względnie ortomolibdenianów rozmaitych kwasów wolframowych względnie molibdenowych. Można np. użyć z dobrym skutkiem roztworu wodnego soli kwasu wolframowego o składzie $H_2W_4O_{13}$ lub też zakwaszonego kwasem solnym albo siarkowym wodnego roztworu ortomolibdenianu sodowego o składzie Na_2MoO_4 .

Przy elektrolizie tych roztworów na rdzeniu metalowym, włączonym jako elek-

troda ujemna, powstaje w krótkim czasie barwna powłoka, złożona z jednego lub kilku tlenków wolframu względnie z jednego lub kilku tlenków molibdenu. Powłoka trzyma się na rdzeniu tak mocno, że nie odpada podczas późniejszej obróbki. Dlatego też można uskutecznić powlekanie rdzenia katody wymienionemi tlenkami przed umieszczeniem katody na słupku lampy katodowej. Po wykonaniu powłoki z tlenków rdzeń katody umocowuje się na słupku i umieszcza w bańce lampy; dalsze czynności służące do wyrobu katody tlenkowej przeprowadza się w znany sposób wewnątrz bańki lampy katodowej, wytwarzając w niej parę metalu ziem alkalicznych, przyczem metal ten osiada na katodzie, utleniając się na tlenek metalu ziem alkalicznych na koszt tlenu zawartego w tlenkach metali trudno topliwych, pokrywających rdzeń katody. Po ukończeniu tego procesu ogrzewa się katodę do kilkuset stopni ponad temperaturę jej pracy (np. do $1500^{\circ}C$), ażeby zapewnić dobre przyleganie wytworzonej warstwy tlenków metali ziem alkalicznych do rdzenia katody.

Na rdzenie katod, wykonanych w ten sposób, używa się zwykle wolframu lub molibdenu, jednakże metoda ta umożliwia użycie w tym celu także innych metali. Powłokę z tlenku wolframowego względnie molibdenowego można wytworzyć na rdzeniu katody nadzwyczaj szybko, niemal w jednej chwili, i bez szczególnych trudności. Powłoka ta przylega do rdzenia bez zarzutu, nie odpada przy dalszej obróbce, a dzięki swej jednolitości zapewnia długi czas trwania katody.

Sporządzone według tego sposobu katody tlenkowe odznaczają się wybitną i zawsze jednakową emisją.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu katod tlenkowych do lamp katodowych zapomocą pary meta-

li ziem alkalicznych, przy którym na metalowym rdzeniu katody przed osadzeniem na nim pary metali ziem alkalicznych wytwarza się powłokę z tlenków metali trudnotopliwych, nietworzących stopów z metalami ziem alkalicznych, zwłaszcza z jednego lub kilku tlenków wolframu względnie z jednego lub kilku tlenków molibdenu, znamienny tem, że tlenki, tworzące powłokę, wydziela się drogą elektrolizy na metalowym rdzeniu katody, zanurzoną w roztworze różnych kwasów wolframowych względnie molibdenowych lub ortowolframianów względnie ortomolibdenianów i

włączonym w obwód prądu jako elektroda ujemna.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do wytworzenia warstwy tlenkowej używa się wodnego roztworu ortowolframianów względnie ortomolibdenianów metali alkalicznych, np. ortomolibdenianu sodowego Na_2MoO_4 .

Egyesült Izzólámpa

és Villamosági

részvénytársaság.

Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,

rzecznik patentowy.