



Patent dodatkowy
do patentu nr 52 796

Zgłoszono: 19.IV.1966 (P 114 101)

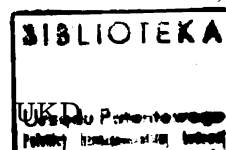
Pierwszeństwo: 22.IV.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 25.VI.1968

Kl. 21g, 13/04

MKP H 01 j

19/22



Współtwórcy wynalazku: Walter Schmidt, Dieter Vitzthum, Herbert Hoffmann, Helmut Katz

Właściciel patentu: Siemens & Halske Aktiengesellschaft, Monachium
(Niemiecka Republika Federalna)

**Katoda magazynowa do elektrycznych lamp prostowniczych
i sposób jej wytwarzania**

1

W patencie głównym nr 52796 została opisana katoda do elektrycznych lamp prostowniczych, w której podczas pracy substancje emitujące przechodzą na powierzchnię katody z zapasu substancji emitujących przez pory (drobne otworki) w porowatym nośniku tej substancji pokrywającym zapas i wykonanym w szczególności z porowatego spiekanego wysokotopliwego metalu np. wolframu. W katodzie tej zapas wydzielający bar podczas pracy składa się przynajmniej z jednego z tlenków metali ziem alkalicznych, w szczególności z tlenku baru. W zasobniku znajduje się ponadto w niewielkiej ilości tlenek glinowy jako tworzący kwasy, który jest umieszczony w postaci cienkiej powłoki na porowatym nośniku substancji emitującej na jego stronie zwróconej do zapasu.

Wytwarzanie takich katod jest połączone z trudnościami natury technicznej. Ziarno proszku tlenku aluminium jest duże w stosunku do porów porowatego spiekanego nośnika substancji emitującej, dlatego też przyczepność ziarna proszku do nośnika jest mała, zwłaszcza po rozpadzie termicznym substancji wiążącej w procesie nanoszenia. Przyczepność tlenku aluminium obniża się jeszcze bardziej w przypadku obecności szkodliwych produktów rozpadu substancji wiążącej. Katody, których tarcza emitująca ma względnie małą średnicę i które w dotychczasowym wykonaniu są mocowane w lampie dopiero po uprzednim umieszczeniu substancji emitującej w zasobniku, są narażone na sil-

2

ne rozgrzanie towarzyszące procesom spawania względnie lutowania. Umieszczona na wewnętrznej stronie warstwa tlenku aluminium łatwo może ulec w tych warunkach stopieniu.

5 Celem wynalazku jest udoskonalenie opisanej katody przez usunięcie wad jakie wykazywała ona w dotychczasowym wykonaniu.

10 Zadaniem wynalazku jest zatem nie tylko zastosowanie tlenku o wyższej temperaturze topliwości, lecz także wybór substancji o korzystnych właściwościach tworzenia drobnoziarnistej powłoki na drodze rozpadu termicznego.

15 Zadanie to zostało rozwiązane przy katodzie do elektrycznych lamp prostowniczych według patentu głównego 52796 zgodnie z wynalazkiem, w ten sposób, że powłokę stanowi termicznie utworzona warstwa wodorotlenku.

20 Spiekany albo stapiany i sproszkowany tlenek aluminium, taki jaki jest stosowany na przykład do izolacji grzejników ma rozdrobnienie ziarna w granicach 1—30 μm przy czym większość ziarn ma średnicę około 7 μm i 5% udziałem powyżej 15 μm . Najdrobniejsze spotykane w handlu gatunki mają średnice ziarna w pobliżu 2 μm . Natomiast pory spiekanego wolframu na tarczy emisyjnej mają maksymalną średnicę około 1 μm , przeciętnie zaś 0,25 μm .

25 Wodorotlenek aluminium, jak również inne nadające się do tego celu wodorotlenki stanowią żełe koloidalne, to znaczy wielkość ich cząsteczki jest 30

na ogół mniejsza od 0,1 μm . Mogą występować wprawdzie zgrupowania większych lub mniejszych słuzowych kłaczków, te jednak wciskają się do pewnego stopnia do porów w tarczy emisyjnej, ponieważ są plastyczne i zatykają je. Przez pozatykanie nawet dużych porów leżących na powierzchni lub bezpośrednio pod nią ustaje przenikanie żelu w głąb tarczy przez co unika się całkowitego zatkania jej przekroju.

Głębokości przenikania osiągnięte w praktyce wynoszą do 1 μm . W wyniku następującego później rozgrzania rozpada się żel wodorotlenku w porach na drobnosproszkowany tlenek tak, że pory w tarczy emisyjnej, początkowo różnej wielkości, zostają podzielone na szereg mniejszych, lecz nie różniących się między sobą otworków. Uzyskane w ten sposób zrównanie wielkości porów w tarczy służy do regulacji odparowywania baru podczas pracy katody.

Zaobserwowane zostało przy tym szczególnie korzystne zjawisko polegające na tym, że wypełnienie porów materiałem mikroporowatym działa odpychająco na metale, co wynika z właściwości powierzchni otworków, w wyniku czego zapobiega się w ten sposób przedostawaniu się płynnego lutu do tychże porów. Lutowanie występuje zatem tylko na krawędziach powierzchni porów i ze względu na zwilżanie również na odciętych ściankach pośrednich. W oparciu o to stwierdzenie umieszcza się warstwę wodorotlenku w zasobniku tarczy emisyjnej przed jej przylutowaniem, co jest bardzo korzystne i w danym przypadku rozkłada się ją termicznie i spieka.

Opisana powłoka, która została naniesiona jako warstwa wodorotlenku służy nie tylko do regulacji odparowywania baru lecz także do impregnacji ochronnej przeciwko wtargnięciu stopionego spoiwa lutowniczego do porów w tarczy emisyjnej podczas lutowania. Części porowatej tarczy emisyjnej przeznaczone do lutowania zakrywa się szablonem lub łatwą do usunięcia warstwą tworzywa sztucznego, na przykład nitrocelulozy. W katodach konstruowanych w ten sposób, że tarcza emisyjna jest mocowana po uprzednim umieszczeniu substancji emitującej w zasobniku może zaistnieć przypadek osiągnięcia temperatury topliwości tlenku aluminium, zwłaszcza przy małych wymiarach tarczy, ponieważ ciepło występujące podczas lutowania nie może być szybko odprowadzane.

Istnieje zatem niebezpieczeństwo stopienia powłoki. W takim przypadku stosuje się substancje o wyższej temperaturze topliwości, jak BeO , MgO , ZrO_2 , HfO_2 i tym podobne. Oczywiście substancje te są nanoszone jako wodorotlenki następnie przetwarzane termicznie i spiekane. Ich zachowywanie się w stosunku do baru jest analogiczne do tlenku aluminium, tak że podczas pracy powstają na powłoce w wyniku reakcji ciał stałych związki odpowiadające glinianom.

Regulacja parowania baru wskutek efektywnego zrównania średnic porów w tarczy emisyjnej jest zadawalająca także przy tych substancjach. Dla katod pracujących w niższych temperaturach mogą być stosowane luty o niższej temperaturze topli-

wości na przykład dla cienkowarstwowych katod tlenkowych z umieszczonym za tarczą emisyjną zapasem wydzielanego baru. W tych katodach można zastąpić tlenek aluminium przez inne tlenki o niskiej temperaturze topliwości, jak na przykład TiO_2 , ThO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Nb_2O_5 .

Także i te powłoki uzyskuje się z naniesionych warstw wodorotlenku, który poddany zostaje później przetworzeniu na drodze termicznej. Za pomocą tego rodzaju powłok utworzonych z tlenków o niższej temperaturze topliwości uzyskuje się także regulację odparowywania baru. Powłoki te mogą być stosowane jako impregnacja ochronna porowatej tarczy emisyjnej podczas lutowania w zasadzie tylko przy użyciu lutu o odpowiednio niskiej temperaturze topliwości. Przy ostatnio wspomnianych katodach istnieje jeszcze możliwość stosowania związków metali ziem alkalicznych, jak na przykład wolframów, molibdenów, tytanianów, krzemianów i tym podobnych.

Do wytwarzania powłok tego rodzaju w ramach produkcji katody mogą być stosowane wszystkie znane sposoby nanoszenia, przy których środek podlegający naniesieniu stanowi zawiesinę. Przy stosowaniu dostępnych w handlu tlenków jako materiału wyjściowego jest niezbędne użycie substancji wiążącej. Przy stosowaniu wodorotlenków jako materiału wyjściowego użycie substancji wiążącej jest zbędne. Wodorotlenek zostaje sfrącony z odpowiedniej soli jako koloid (żel) o dużej objętości, w przypadku $\text{Al}(\text{OH})_3$ na przykład z azotanu aluminium.

Duża objętościowo struktura żelu powoduje łatwe występowanie szkodliwych wtrąceń obcych. Można ich uniknąć w zwykły sposób za pomocą znanych środków, względnie tuż pod jej powierzchnią przez natryskanie, malowanie albo smarowanie, na przykład według sposobu Kellena, względnie rzadka zawiesina przedostaje się praktycznie tylko do otwartych na zewnątrz porów w tarczy. Jednakże zarówno wodorotlenek, jak i powstały w wyniku ogrzania tlenek mają lepszą przyczepność od bezpośrednio naniesionej na tarczę warstwy tlenku. Okazało się, że w celu uzyskania efektu wyrównania odparowywania baru, najkorzystniejszą do naniesienia warstwą na przykład Al_2O_3 jest warstwa około 6 mg/cm^2 .

Jeżeli podczas procesu nanoszenia nie korzysta się ze środków osłaniających, wówczas należy usunąć warstwę wodorotlenku z powierzchni przewidzianych do lutowania. W ogólnym przypadku podaje się warstwę wodorotlenku termicznemu przetworzeniu jak i spiekaniu w atmosferze gazu obojętnego albo w próżni przed lutowaniem. Jest jednak możliwe połączenie rozkładu termicznego, spiekania i lutowania w jedną operację technologiczną.

Warstwę wodorotlenku o równomiernym rozłożeniu i dobrej przyczepności otrzymuje się przy stosowaniu niżej podanego sposobu. Porowatą tarczę emisyjną umieszcza się w płaszczyźnie czoła rury albo węża o takiej samej w przybliżeniu średnicy. W rurze względnie w wężu panuje podciśnienie. Trzymaną tak w rurze tarczę zanurza się w zawieszynie, albo też dociska się do warstwy

żelu. W wyniku różnicy ciśnień z obu stron tarczy plastyczny żel wodorotlenku przedostaje się tylko do pierwszych warstw porów pod powierzchnię tarczy emisyjnej.

Inny sposób powierzchniowego impregnowania tarcz emisyjnych polega na reakcji związków alkilowych z wodą, znajdującą się w porach lekko zwilżonej tarczy. Miejsca nieprzewidziane do impregnowania wodorotlenkiem aluminium osłania się według jednego ze znanych sposobów, zaś miejsca nie osłonięte zwilża się wodą, względnie poddaje się działaniu strumienia pary. Następnie umieszcza się tarczę w parze, na przykład tróchloroetenu izobutyli aluminium. Para dociera przy tym z powodu zatkania porów tylko do porów położonych w górnych warstwach. Na powierzchni tarczy tworzy się tylko cienka powłoka wodorotlenku aluminium o bardzo dobrej przyczepności.

Bezpośrednio po zakończeniu impregnowania powierzchni tarczy według jednego z opisanych sposobów zaleca się usunięcie pozostałej w porach wody przez zanurzenie tarczy w metanolu i przez wysuszenie jej w suszarce. W końcu wodorotlenek zostaje przetworzony termicznie w tlenek, w przypadku wodorotlenku aluminium przez żarzenie w strumieniu suchego wodoru w temperaturze 1200—1300°C. Powstały ewentualnie tlenek wolframu redukuje się ponownie. Automatycznie usunięte zostają przy tym naniesione uprzednio osłaniające warstwy z tworzywa sztucznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katoda do elektrycznych lamp prostowniczych, w której podczas pracy substancje emitujące przechodzą na powierzchnię katody z zapasu substancji emitujących przez drobne otworki (pory) w porowatym nośniku tej substancji, pokrywającym zapas i wykonanym w szczególności z porowato spiekanego wysokotopliwego metalu, na przykład wolframu, przy czym w katodzie tej zapas wydzielający bar podczas pracy składa się przynajmniej z jednego z tlenków metali ziem alkalicznych, w szczególności z tlenku baru, a w zasobniku znajduje się ponadto w niewielkiej ilości tlenek glinowy jako tlenek tworzący kwasy, który jest umieszczony w postaci cienkiej powłoki na porowatym nośniku substancji emitującej na jego stronie zwróconej do zapasu, według patentu nr 52796 **znamienna tym**, że powłokę stanowi termicznie utworzona warstwa wodorotlenku.
2. Katoda, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że warstwa tworząca powłokę jest naniesiona na tarczę emisyjną przed jej przylutowaniem do

pojemnika zapasu, przy czym warstwa ta stanowi impregnację ochronną podczas lutowania.

3. Katoda, według zastrz. 2, **znamienna tym**, że jej powłoka jest utworzona z tlenku o wyższej temperaturze topliwości jako BeO , ZrO_2 , MgO , HfO_2 .
4. Katoda, według zastrz. 1 do pracy przy niskiej temperaturze, na przykład cienkowarstwowa katoda tlenkowa, **znamienna tym**, że jej powłoka jest utworzona z tlenku o niższej temperaturze topliwości, jak TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 .
5. Sposób wytwarzania katody według zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że przy montażu, podczas którego tarcza emisyjna jest mocowana do pojemnika zapasu po uprzednim umieszczeniu na niej substancji stanowiącej zapas, przed przymocowaniem tarczy emisyjnej nanosi się na wewnętrzną jej stronę zwróconą do zapasu warstwę ze strąconego jako żel wodorotlenku w formie zawiesiny, według jednego ze znanych sposobów, jak natryskiwanie, malowanie, smarowanie i tym podobne, po czym naniesioną warstwę przetwarza się termicznie i spieka się.
6. Sposób wytwarzania katody, według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że w celu naniesienia warstwy wodorotlenku na wewnętrzną stronę porowatej tarczy emisyjnej umieszcza się tarczę w płaszczyźnie czoła rury albo węża o takiej samej w przybliżeniu średnicy, przy czym w rurze względnie w wężu obniża się ciśnienie, w wyniku czego tarcza zostaje przytrzymana w czole rury albo węża, po czym zanurza się tak trzymaną tarczę w zawieszinie albo dociska lekko do warstwy żelu, co powoduje przedostanie się plastycznego żelu wodorotlenku do pierwszych warstw porów na powierzchni tarczy, następnie usuwa się z utworzonej tak warstwy zbędne cząsteczki i w końcu poddaje się warstwę termicznemu rozpadowi i spiekaniu.
7. Sposób wytwarzania katody według zastrz. 1 i 4, **znamienny tym**, że części warstwy emisyjnej zaopatrzone w powłokę zwilżają się wodą, po czym poddaje się je działaniu strumienia pary związku alkilowego, następnie tak utworzoną warstwę wodorotlenku przetwarza się termicznie i spieka się.
8. Sposób wytwarzania katody, według zastrz. 5 do 7, **znamienny tym**, że miejsca porowatej tarczy emisyjnej nie przeznaczone do pokrycia warstwą zasłania się szablonem, albo łatwą do późniejszego usunięcia warstwą z nitrocelulozy lub tworzywa sztucznego jak poliakrylan lub polimer silikonowy.