



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

231965
(11) (52)

(51) Int. Cl.³
H 01 J 61/28

(22) Přihlášeno 26 04 79

(21) (PV 2901-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 04 78
[4628/78-4] Švýcarsko

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 15 12 86

(72)

Autor vynálezu BUXBAUM CHARLEY dipl. ing., BADEN (Švýcarsko)

(73)

Majitel patentu BBC AKTIENGESSELLSCHAFT BROWN, BOVERY & CIE BADEN
(Švýcarsko)

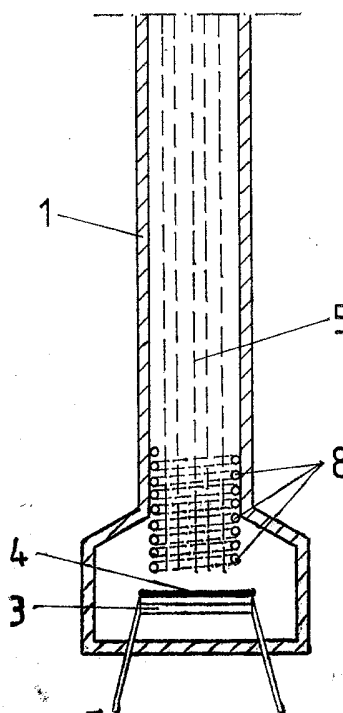
(54) Plynová výbojka

1

Plynová výbojka jako zdroj záření vysoké životnosti s aktivovanou katodou, přičemž v její výbojové dráze se nachází oxid kovu, jehož volná entalpie ΔG je při všech provozních podmínkách panujících v baňce větší nežli volná entalpie oxidu, z nichž je stěna baňky vyrobena a rovněž větší než volná entalpie kteréhokoliv oxidu prvku, tvořícího aktivační látku (4) nanesenou na katodě (3), takže tímto způsobem je zabráněno veškeré chemické redukci oxidů stěny (1) baňky.

2

Obr. 2



Vynález se týká plynové výbojky jako zdroje záření velké životnosti, se stěnou propustnou pro záření ve vlnovém rozsahu od 10 do 1000 nm s aktivovanou katodou.

Výbojky, které slouží jako zdroj záření a jsou plněny plyny, například rtuťové, sodíkové, a jiné plynové výbojky s kovovými parami, zářivky apod. jsou ke zlepšení zapalovacích vlastností a provozního chování zpravidla vybaveny takzvanou aktivovanou katodou. Aktivační látka, nanesená na povrch katody, slouží ke zmenšení výstupní práce elektronů z katody. K tomuto účelu se většinou používá kovů a sloučenin kovů, především oxidů, prvků prvních tří sloupců periodické soustavy, tedy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a zemin. Z literatury je k tomuto účelu známé především barium a jeho sloučeniny, jak je popsáno například ve švýcarském pat. spisu č. 570 040.

Životnost plynových výbojek určují do značné míry pochody, které se odehrávají na povrchu katody. Během provozu se vypařuje a rozprašuje jak aktivační látka, tak materiál katody. Přitom se usazují látky, které jsou většinou v elementární formě, na vnitřních stěnách baňky výbojky a zmenšují v průběhu doby její propustnost pro vyzařované paprsky. Pro použitelnost výbojky, je však rozhodující propustnost její baňky. Částice, usazené na vnitřní stěně baňky, zejména částice aktivační hmoty, které jsou v kovové formě, jsou poměrně málo vzácné a mají vysokou afinitu ke kyslíku, reagují s materiálem baňky a mění nepříznivým způsobem jeho chemicko-fyzikální vlastnosti. Výbojky, které se vyrábějí převážně z křemičitých skel, po poměrně krátké době hnědnou a konečně zčernají a stanou se zcela nepropustnými pro záření. Toto nevýhodné provozní chování se nedá nijak zlepšit běžnými opatřeními jako je přizpůsobení teplot výbojky, plynová náplň, katodový provoz atd.

Účelem vynálezu je navrhnout plynovou výbojku se zvýšenou životností, přičemž se účinným způsobem vyloučí změny, které zhoršují propustnost baňky výbojky pro procházení záření při provozu. Dále je účelem vynálezu vytvořit taková konstrukční opatření, která by umožnila konstrukci plynem plněných výbojek dlouhé životnosti.

To se podle vynálezu dosáhne tím, že ve výbojové dráze výbojky je umístěn oxid kovu, jehož volná entalpie ΔG je v tlakových a teplotních podmínkách panujících ve výbojce větší než volná entalpie oxidů, z nichž je stěna baňky zhotovena a rovněž větší

než volná entalpie kteréhokoliv oxidu nebo suboxidu prvku tvořícího aktivační látku nanesenou na katodě.

Rozvinutí vynálezu pak spočívá v tom, že ve výbojové dráze výbojky je umístěn oxid kovu alespoň jednoho z kovů vanad V, niob Nb, tantal Ta, chrom Cr, molybden Mo, mangan Mn, železo Fe, cobalt Co, nikl Ni, měď Cu, zinek Zn, kadmium Cd, rtuť Hg, galium Ga, indium In, thalium Tl, germanium Ge, cín Sn, olovo Pb, antimon Sb, vizmut Bi nebo polonium Po nebo směs nejméně dvou uvedených oxidů.

Dalším význakem vynálezu pak je, že oxid kovu je tvořen oxidem wolframu, aktivační látka katody obsahuje oxid baria a stěna baňky výbojky sestává převážně z křemene.

Podle dalšího význaku vynálezu je oxid kovu nanesen na kovovém nosiči, uspořádaném mezi anodou a katodou.

Význakem vynálezu rovněž je, že oxid kovu v práškové nebo pastové formě je nanesen na vnitřní straně stěny baňky výbojky na části výbojové dráhy přivrácené ke katodě.

Dalším význakem vynálezu je, že oxid kovu je nanesen napařením na vnitřní stěny baňky výbojky na části výbojové dráhy před katodou.

Rozvinutí vynálezu spočívá rovněž v tom, že kovový nosič, vykazující oxid kovu je uspořádán v baňce na jejím konci, přivráceném ke katodě.

Dalším význakem vynálezu je, že kovový nosič má tvar kotouče, válce kužele, spirály nebo šroubovice a sestává ze stejného základního prvku, z něhož je vytvořen oxid kovu.

Význakem vynálezu rovněž je, že kovový nosič je od ostatní části baňky izolován.

Rozvinutí vynálezu spočívá rovněž v tom, že kovový nosič je spojen elektricky vodič s katodou a má potenciál katody.

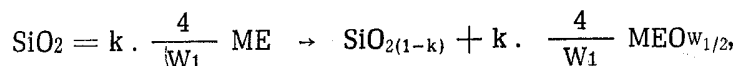
Dalším význakem vynálezu je, že kovový nosič ve tvaru šroubovice obklopuje jako plášť výbojovou dráhu a sestává z wolframu a oxid kovu je tvořen oxidem wolframu.

Posledním význakem vynálezu pak je, že kovový nosič s oxidem kovu je vestaven v katodové baňce.

Význam vynálezu spočívá v tom, že se přísadou vhodných oxidů zabrání redukci oxidů, tvořících stěnu baňky.

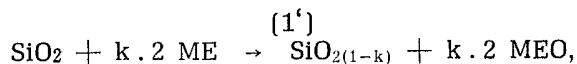
Vynález je založen na poznatku, že materiál baňky, například kysličník křemičitý SiO_2 , je redukován kovem z aktivační látky, který bude v následujícím textu označen ME, podle následující rovnice:

(1)



přičemž $0 < k \leq 1$
a W_1 je mocnoství kovu ME.

Pro dvojmocný kov ME z aktivační látky by platila například tato zjednodušená formule:

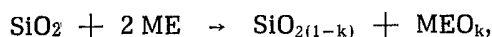


přičemž $0 < k \leq 1$

Pro troj- a čtyřmocné kovy ME lze napsat analogické rovnice.

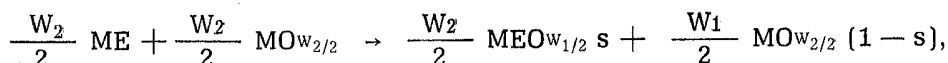
Dále mohou probíhat reakce, při kterých dochází pouze částečně k oxidaci kovu ME, přičemž pro dvojmocný kov ME platí tato rovnice:

(1')



Oxidace kovu ME na oxid:

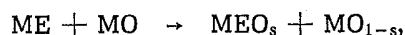
(2)



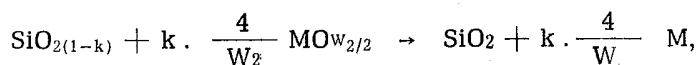
přičemž $0 < s \leq 1$,
 W_1 je mocnoství kovu ME a
 W_2 je mocnoství kovu M.

Pro dvojmocný kov ME a M by zněl vzorec následovně:

(2')



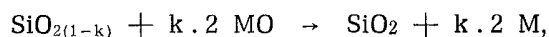
(3)



přičemž $0 < k \leq 1$,
 W_2 je mocnoství kovu M.

Pro dvojmocný kov M by měla zjednodušená rovnice tento tvar:

(3')

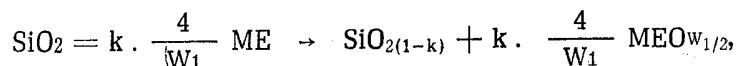


přičemž $0 < k \leq 1$.

Pro jiné než dvojmocné kovy M lze sestavit analogické rovnice.

Mohou rovněž probíhat reakce, při kterých se oxid MO neredukuje úplně na kov M; pro dvojmocný kov M má rovnice tento tvar:

(1)



přičemž $0 < k \leq 1$.

V každém případě vzniká suboxid křemíku, případně elementární křemík podle vzorce $\text{SiO}_{2(1-k)}$.

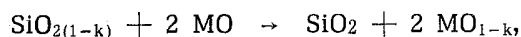
Suboxid má tu vlastnost, že jeho propustnost pro záření klesá v té míře, v jaké se snižuje jeho obsah kyslíku. Je tedy třeba, aby se podle možnosti znemožnil tento pokles obsahu kyslíku vhodnou opačně probíhající reakcí a současně aby se znemožnilo usazování povlaku kovu ME z aktivační látky na stěně baňky. Dosahuje se toho podle vynálezu použitím určitých oxidů kovu, které budou v následujícím textu označovány MO, které se snadněji redukuje, přičemž reakce probíhají podle tohoto schématu:

přičemž $0 < s \leq 1$,

s má být pokud možno rovno jedné, aby veškeré páry kovu ME byly převedeny alespoň na jeden stálý oxid a aby nezbyvala možnost redukce kysličníku křemičitého SiO_2 .

Pro zpětnou oxidaci suboxidu křemíku a elementárního křemíku platí tato rovnice:

(3')



přičemž $0 < k \leq 1$.

Pára kovu ME se tedy oxidem MO oxiduje na oxid MEO_s dřív, než se může usadit na stěně baňky a křemík, redukováný na $\text{SiO}_{2(1-k)}$ oxidem MO, se oxiduje zpátky na SiO_2 . Tím je zajištěna propustnost baňky pro záření uvažované vlnové délky tak dlouho, dokud je k dispozici zásoba oxidu MO, která kryje potřebu pro průběh reakcí (2) a (3), případně (3'). Podmínky nezbytné k tomu, aby reakce (2) a (3) mohly vůbec probíhat zleva doprava, jsou dány ve-

likostí volné entalpie ΔG příslušných oxidů v provozních podmínkách tlaku a teploty. Musí tedy platit:

ΔG oxidu MO musí být větší než ΔG oxidu MEO_k ,

ΔG oxidu MO musí být větší než ΔG kyslíčnicku křemičitého SiO_2 .

Křivka ΔG oxidu MO, vztažená na 1 mol O_2 , která probíhá v teplotní stupnici zpravidla zleva dole doprava nahoru, musí tedy ležet v každém případě v celém teplotním rozsahu jak nad křivkou ΔG pro oxid MEO_k tak nad křivkou ΔG pro SiO_2 .

Všechny uvedené úvahy platí samozřejmě i pro všechny jiné složky, z nichž sestávají baňky výboje, zejména pro oxidy kovů, obzvláště pro skla všeho druhu i pro boritá skla, korund (Al_2O_3) a podobné sloučeniny. V každém případě lze stanovit příslušné redukční rovnice a podmínky pro volnou entalpii ΔG . Předpokladem pro volbu materiálu je to, aby složky, které se zúčastní reakce, totiž oxid MO, z nich vznikající suboxid, případně kov MO_{1-k} a zpětně vznikající suboxid nebo oxid MEO_k aktivací látky byly v uvažovaném vlnovém rozsahu záření propustné a netečné vůči vznikajícím plynům i vůči stěně baňky.

Jako základní prvky aktivacních látek se používají především barium, stroncium, vápník, yttrium, lanthan a thorium.

Další podrobnosti vynálezu vyplývají z příkladu provedení, které jsou v následujícím textu vysvětleny částečně v souvislosti s výkresy.

Na obr. 1 je schematicky znázorněn podélný řez plynem plněnou výbojkou, na obrázku 2 je schematicky znázorněn podélný řez katodovou částí výbojky se vsazenou šroubovicí nesoucí oxid kovu, na obr. 3 je znázorněna výbojka s katodovou baňkou a vsazenou šroubovicí, na obr. 4 je znázorněna výbojka s kuželovým tělesem, nesoucím oxid kovu, na obr. 5 je znázorněna část plynové výbojky s kotoučovým nosičem oxidu kovu, na obr. 6 je znázorněna plynová výbojka s pastou nanesenou na vnitřní stěně baňky a obsahující oxid kovu, na obr. 7 je znázorněn podélný řez plynovou výbojkou s oxidem kovu napařeným na stěnu baňky a na obr. 8 je znázorněn diagram životnosti rtuťových výbojek s oxidem kovu a bez oxidu.

Na obr. 1 je znázorněn podélný řez baňkou plynem plněné výbojky. Baňka má stěnu 1 a obsahuje dvě obvyklé elektrody, a to anodu 2 a katodu 3 z tepelně odolného nosného kovu, například wolframu nebo molybdenu, povlečenou aktivací látkou 4, což je oxid kovu ME.

Přibližně v polovině výbojové dráhy 5, dané geometrickým uspořádáním anody 2 a katody 3 je umístěn kovový nosič ve tvaru šroubovice 8 s povrchově oxidovaným kovem, například oxidem wolframu na wolframu. Na základě tohoto uspořádání lze vysvětlit účinek oxidu kovu MO. Po uplynou-

tí určité provozní doby se začíná část 7 stěny 1 přivrácená ke katodě 3 v důsledku chemických změn zbarvovat a postupně se stává nepropustnou pro záření. Naproti tomu část 6 stěny odvrácené od katody 3, která leží jakoby za šroubovicí si ponechává svou propustnost pro záření.

Obr. 2 ukazuje schematicky podélný řez katodovou částí plynové výbojky se šroubovicovým kovovým nosičem, který je vsazen do trubkovité části výbojky na začátku výbojové dráhy 5. Tento kovový nosič ve tvaru šroubovice 8 je povrchově oxidován, takže je na něm oxid kovu MO, například wolframu, molybdenu nebo tantalu. Protože je šroubovice přímo proti katodě 3 opatřena aktivací látkou 4, je celá stěna 1 baňky výbojky chráněna na celé délce proti chemickým změnám a propouští úplně paprsky.

Na obr. 3 je znázorněno jiné provedení kovového nosiče ve tvaru šroubovice 8, vsazeného do plynové výbojky. Kovový nosič ve tvaru šroubovice 8 je upevněn na vnitřní straně válcové části katodové baňky 9, která je izolovaná od katody 3. I v tomto případě prochází kovovým nosičem ve tvaru šroubovice 8 páry kovů z aktivací látky, 4, například páry baria, yttria nebo lanthanu, proudící po výbojové dráze 5, takže uvedené reakce mohou probíhat úplně a kvantitativně. Ostatní vztahové značky odpovídají obr. 1.

Na obr. 4 je znázorněna výbojka, jejíž katoda 3 a výbojová dráha 5 je na začátku obklopena kovovým nosičem ve tvaru kužele 10, který nese oxid kovu MO kovu M. Kovový nosič ve tvaru kužele 10 je upevněn izolovaně ve stěně 1 a nemá galvanické spojení s katodou 3; je tedy na plovoucím potenciálu. I v tomto případě jsou kovové páry unikající z katody 3 do jisté míry — zadržovány — a nuceně reagují s oxidem kovu MO. Je samozřejmé, že kovový nosič 10 může mít jiný než kuželový tvar, například kopulový, komínový, hyperboloidní a podobně. Tvar kovového nosiče ve tvaru kužele 10 není pro účinnost řešení podle vynálezu a pro provoz výbojky důležitý. Podstatné je pouze to, aby bylo k dispozici dostatečné množství oxidu kovu MO a aby jeho povrch byl v určitém poměru k rychlosti odpařování aktivací látky 4 z katody 3.

Obr. 5 znázorňuje výbojku s kovovým nosičem ve tvaru kotouče 11, který nese oxid kovu MO kovu M a je upevněn rovněž izolovaně od katody 3. Kotoučovým vytvořením a umístěním kovového nosiče ve tvaru kotouče 11 dochází k tomu, že kovové částice aktivací látky jsou z největší části zachyceny kovovým nosičem ve tvaru kotouče 11 a nemohou se tedy usazovat na stěně 1 výbojky. Mimoto jsou zbývající částice nuceny obcházet kotoučový nosič ve tvaru kotouče 11, takže je k dispozici dostatečně dlouhý čas a dostatečně velký prostor k to-

mu, aby uvedené reakce mohly proběhnout až do konce. Je samozřejmé, že kotoučový nosič, resp. kovový nosič ve tvaru kotouče **11** může být vytvořen i jinak; kotouč může mít například otvory nebo výřezy nebo může být nahrazen sítkou nebo mřížkou. Rovněž jeho tvar není nijak omezen na rovinný útvar.

Obr. 6 znázorňuje plynem plněnou výbojku s pastou **12**, která je nanесena na stěnu **1** baňky a obsahuje oxid kovu MO kovu M. Přitom lze postupovat například tímto způsobem. Práškový oxid kovu MO, například WO₃, MoO₃ nebo Cr₂O₃, se suspenduje v organickém rozpouštědle, například v amylacetátu, a rozmíchá na pastu **12**. Tenká vrstva této pasty se nanese na vnitřní stranu stěny **1** výbojky proti katodě **3** a nechá se zaschnout. Je třeba dbát na to, aby pasta **12** pevně ulpěla na stěně **1** baňky. Takto upravená baňka má stejný účinek jako konstrukční úpravy popsané v předchozích příkladech a má tu výhodu, že na výbojce se nemusejí provádět žádné konstrukční úpravy.

Na obr. 7 je znázorněna výbojka s oxidem kovu **13** napařeným na stěnu **1** baňky. Účinek tohoto oxidu je stejný jako účinek pasty **12** na obr. 6. Ostatní vztahové značky odpovídají obr. 1.

Obr. 8 znázorňuje výtěžek záření $h\nu$ v procentech počátečního výtěžku v závislosti na čase. Křivka **a** ukazuje průběh intenzity záření běžné výbojky. Po provozní době kratší než 600 h. je intenzita pouze asi 50 % a během další doby dále exponenciálně klesá. Naproti tomu křivka **b** znázorňuje intenzitu záření výbojky, jejíž životnost byla zlepšena způsobem podle vynálezu. V

rozmezí určité proudové intenzity zůstává záření i po době provozu přes 1000 h na stejné výši jako na začátku provozu. Životnost výbojky není tedy omezena jako dosud oslepnutím baňky.

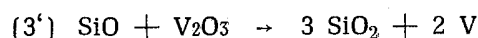
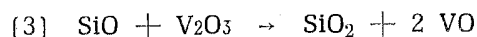
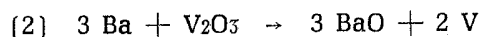
Je samozřejmé, že jakákoli kombinace úprav a konstrukčních opatření znázorněných na výkresech jsou v rámci vynálezu rovněž proveditelné.

Příklad 1

(viz obr.1)

Vanadový drát o průměru 0,5 mm a délce 4 m byl stočen do šroubovice o středním průměru závitů 12 mm a potom žhán ve vzduchu po dobu 10 min. při teplotě 700 °C. Tím se jeho povrch oxidoval na kysličník vanaditý.

Kovový nosič ve tvaru šroubovice **8** povlečený kysličníkem vanaditým byl vsazen do nízkotlaké rtuťové výbojky tak, aby ležel přibližně uprostřed stěny **1** baňky, mezi kterou prochází výbojová dráha **5**. Baňka výbojky vyrobená z křemíku obsahuje niklovou katodu **3**, jejíž aktivační látka **4** sestávala z kysličníku barnatého. Ve výbojce probíhaly mezi jiným během provozu tyto reakce:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, je následující:

Teplota	SiO ₂	BaO	V ₂ O ₃
500 K	—781	—1016	—748 kJ/mol
1500 K	—593	— 836	—573 kJ/mol

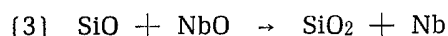
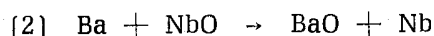
Protože hodnota volné entalpie kysličníku vanaditého (obecně oxidu MO) v uvažovaném teplotním rozsahu 500 až 1500 K leží jak nad hodnotou pro SiO₂, tak nad hodnotou pro BaO (a obecně pro MEO_x), probíhají všechny reakce (2), (3) a (3') zleva doprava. Účinek kysličníku vanaditého bylo možno zjistit po méně než 200 provozních hodinách tím, že část **6** stěny **1** baňky odvrácené od katody **3** a přivrácené k anodě **2** zůstala beze změny propustná pro ultrafialové záření, zatímco část **7** stěny baňky, přivrácené ke katodě **3** se zbarvila do hněda redukcí kysličníku křemičitého na suboxid.

Příklad 2

(viz obr. 2)

Niobový drát o průměru 0,5 mm a délce

4 m byl svinut do šroubovice s průměrem 12 mm a potom žhán způsobem, popsaným v příkladu 1. Potom byla šroubovice povlečená oxidem vsazena do rtuťové výbojky přímo proti katodě **3**. Tato katoda byla z niklu a byla povlečena aktivační látkou **4** tvořenou barnatou solí. Reakce, vznikající během provozu výbojky, lze popsat následujícími rovnicemi:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

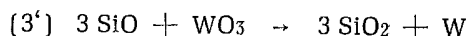
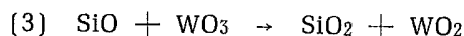
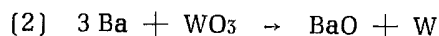
Teplota	SiO	BaO	NbO
500 K	-781	-1016	-709 kJ/mol
1500 K	-593	-836	-553 kJ/mol

Stěna 1 výbojky se ani po 500 h. hoření nijak nezbarvila.

Příklad 3
(viz obr. 2)

Wolframový drát o průměru 0,5 mm a délky 4 m byl svinut do šroubovice 8 o průměru 12 mm a potom povrchově oxidován v proudu kyslíku po dobu 10 min. při teplotě 1000 °C na kysličník wolframový. Šroubovice 8 povlečená tímto způsobem pak byla zabudována do výbojky opatřené niklo-

vou katodou 3. Katoda 3 byla povlečena aktivací látkou 4 z kysličníku barnatého. Během provozu probíhaly mimo jiné tyto reakce:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O_2 byla:

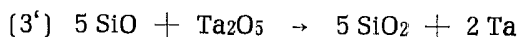
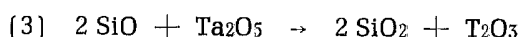
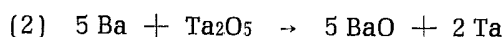
Teplota	SiO ₂	BaO	WO ₃
500 K	-781	-1016	-482 kJ/mol
1500 K	-593	-836	-327 kJ/mol

Intenzita záření byla i po 2000 hod. provozu nezměněná.

Příklad 4
(viz obr. 3)

Tantalový drát o průměru 0,5 mm a délky 4 m byl svinut do šroubovice 8 s průměrem 12 mm a potom žíhán ve vzduchu po dobu 10 min. při teplotě 600 °C. Přitom se jeho povrch povlékl kysličníkem tantaličným. Kovový nosič ve tvaru šroubovice 8, povlečený kysličníkem tantaličným Ta_2O_5 byl vsazen do katodové baňky 9 rtuťové vý-

bojky. Výbojka měla niklovou katodu 3 s aktivací látkou 4 tvořenou kysličníkem barnatým. Při provozu probíhaly mimo jiné tyto chemické reakce:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O_2 , byla:

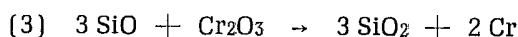
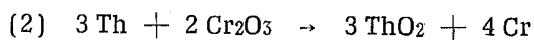
Teplota	SiO	BaO	Ta ₂ O ₅
500 K	-781	-1016	-737 kJ/mol
1500 K	-593	-836	-565 kJ/mol

I při této úpravě nebylo pozorováno ani po 800 h. provozu zmenšení intenzity záření.

Příklad 5
(viz obr. 4)

Plech z nerezavějící oceli tloušťky 0,2 mm byl pochromován obvyklým postupem. Chromová vrstva měla tloušťku 100 μm . Plech byl potom vytvarován do tělesa tvaru kužele 10 a po té žíhán po dobu 10 min. při teplotě 600 °C v proudu kyslíku. Přitom jeho povrch oxidoval na kysličník chromitý. Ko-

vový nosič ve tvaru kužele 10 povlečený kysličníkem chromitým Cr_2O_3 byl vsazen těsně nad katodu 3 izolovaně do výbojky. Ve výbojce byla thoriovaná wolframová katoda. Během provozu probíhaly mimo jiné tyto reakce:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O_2 , byla:

Teplota	SiO ₂	ThO ₂	Cr ₂ O ₃
500 K	-781	-1307	-657 kJ/mol
1500 K	-593	-1090	-483 kJ/mol

Po 600 hodinách provozu bylo zjištěno, že ultrafialové záření, vyzařované výbojkou je stejně intenzivní, jako na začátku provozu.

Příklad 6
(viz obr. 4)

Molybdenový plech tloušťky 0,2 mm byl vytvářen v kovový nosič ve tvaru kužele **10** a potom žhán ve vzduchu po dobu 10 h. při teplotě 500 °C. Přitom se na jeho povrchu vytvořila vrstva kyslíčnicku molybdeničitého. Kovový nosič ve tvaru kužele **10** povlečený vrstvou kyslíčnicku MO_2 byl vsazen izolovaně do baňky výbojky bezprostředně

Teplota	SiO_2	La_2O_3	MoO_2
500 K	—781	—1110	—461 kJ/mol
1500 K	—593	— 925	—318 kJ/mol

Po době provozu 1500 h byla intenzita záření 98,5 % původní hodnoty.

Příklad 7
(viz obr. 5)

Plech tloušťky 0,5 mm z manganové slitiny obsahující 2 % mědi a 1 % niklu byl vyříznut do tvaru kruhového kotouče **11** s průměrem 20 mm a potom žhán ve vzduchu po dobu 10 min. při teplotě 600 °C. Kovový nosič ve tvaru kotouče **11**, potažený

Teplota	SiO_2	La_2O_3	MnO
500 K	—781	—1110	—695 kJ/mol
1500 K	—593	— 925	—548 kJ/mol

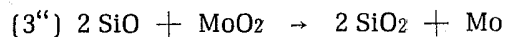
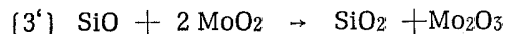
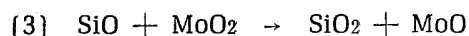
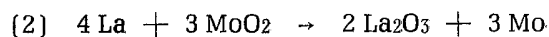
Po době provozu 900 h byl pozorován pokles intenzity záření menší než 1 % původní hodnoty.

Příklad 8
(viz obr. 5)

Z plechu z elektrolytického železa tloušťky 0,5 mm byl vyříznut kotouč o průměru 20 mm a do tohoto kotouče bylo vyříznuto velké množství otvorů s průměrem. Potom byl kotouč **11** žhán ve vzduchu po dobu 10 min. při teplotě 700 °C, přičemž jeho povrch oxidoval. Kovový kotouč **11**, povlečený tímto způsobem kyslíčnickem železnato-žele-

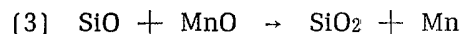
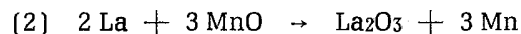
Teplota	SiO_2	ThO_2	Fe_3O_4
500 K	—781	—1307	—477 kJ/mol
1500 K	—593	—1090	—335 kJ/mol

proti katodě **3**. Katoda byla z molybdenu, povlečeného kyslíčnickem lanthanitým La_2O_3 jako aktivační látkou **4**. Během provozu probíhaly mimo jiné tyto reakce:



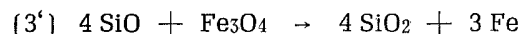
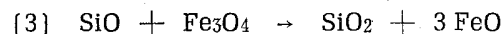
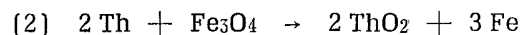
Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O_2 , byla:

kyslíčnickem manganatým, byl pak upevněn izolovaně do výbojky proti molybdenové katodě **3**. Jako aktivační látka **4** sloužil kyslíčnick lanthanitý. Při provozu probíhaly mimo jiné tyto reakce:



Volná entalpie hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O_2 , byla:

žitým, byl vsazen do rtuťové výbojky, jejíž katoda **3** byla z wolframu a byla povlečena kyslíčnickem thoričitým jako aktivační látkou **4**. Hlavní chemické reakce probíhající během provozu, byly tyto:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek vztažená na 1 mol O_2 , byla:

Po době provozu 1800 h byla intenzita záření 98 % počáteční hodnoty.

Příklad 9
(viz obr. 5)

Ze síčky drátěného pletiva z kobaltového drátu o průměru 0,5 mm a s velikostí ok 3 mm byl vyříznut kruhový kotouč **11** o průměru 20 mm a žíhán po dobu 10 min. při teplotě 800 °C ve vzduchu. Kovový nosič ve tvaru kotouče **11** povlečený kyslíčnickem ko-

Teplota	SiO ₂	BaO	CoO
500 K	-781	-1016	-398 kJ/mol
1500 K	-593	-836	-238 kJ/mol

Po době provozu 1400 h nebyl pozorován pokles intenzity záření.

Příklad 10
(viz obr. 5)

Niklový drát o průměru 0,5 mm byl svitnut ve volnou rovinnou spirálu se vzdáleností závitů 1 mm a s vnějším průměrem 12 mm. Kotoučová spirála pak byla žíhána ve vzduchu po dobu 10 min. při teplotě 800 stupňů C. Přitom povrch drátu oxidoval na kyslíčnick nikelnatý. Kovový nosič ve tvaru

Teplota	SiO ₂	La ₂ O ₃	NiO
500 K	-781	-1110	-398 kJ/mol
1500 K	-593	-925	-205 kJ/mol

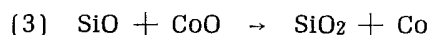
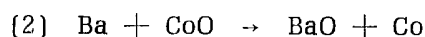
Po době provozu 1600 h nebyl pozorován pokles intenzity záření.

Příklad 11
(viz obr. 6)

3 g práškového kyslíčnicku měďného s průměrnou velikostí částic 5 až 10 μm byly rozmíchány v 0,5 ml amylacetátu na tuhou pastu **12**, která byla nanášena na vnitřní plochu stěny **1** rtuťové výbojky proti katodě **3** v tenké vrstvě. Potom byla baňka vysušena a podrobena tepelnému zpracování

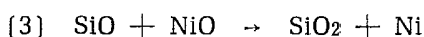
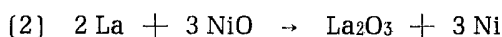
Teplota	SiO ₂	ThO ₂	Cu ₂ O
500 K	-781	-1307	-264 kJ/mol
1500 K	-593	-1090	-138 kJ/mol

balnatým, byl vsazen do výbojky, jejíž katoda **3** byla z niklu a obsahovala jako aktivní látku 4 vrstvu kyslíčnicku barnatého. Během provozu probíhaly tyto hlavní chemické reakce:



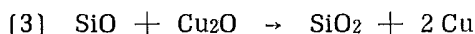
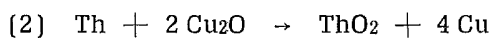
Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

kotouče **11**, povlečený tímto způsobem kyslíčnickem nikelnatým NiO, byl pak vsazen do nízkotlaké výbojky, jejíž katoda **3** byla z hexaboritu lanthanu LaB₆. Hlavní reakce probíhající během provozu výbojky byly tyto:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

po dobu 10 min. při teplotě 400 °C a tlaku pod 10⁻⁴ torrů. Hotová vrstva kyslíčnicku měďného měla průměrnou tloušťku 0,2 mm. Výbojka byla opatřena thoriovanou wolframovou katodou. Během provozu probíhaly mimo jiné tyto reakce:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

Po době provozu 200 h byla intenzita záření ještě 99 % hodnoty naměřené na začátku pokusu.

Příklad 12
(viz obr. 6)

3 g práškového kysličníku zinečnatého s průměrnou velikostí částic 3 až 10 μm byly rozmíchány v 0,5 l amylacetátu na tuhou pastu 12 a zpracovány dále postupem podle příkladu 11. Výbojka byla opatřena tanta-

Teplota	SiO ₂
500 K	—78
1500 K	—593

Intenzita ultrafialové záření byla i po době provozu 1100 hodin nezměněna a dosahovala 100 % původní hodnoty.

Příklad 13
(viz obr. 7)

Na část stěny 1 výbojky, ležící proti katodě 3 nízkotlaké rtuťové výbojky, byla ve vakuu napařena vrstva kysličníku inditého. Napařená vrstva oxidu kovu měla plochu

Teplota	SiO ₂
500 K	—781
1500 K	—593

Ještě po 1000 hod. provozu nebyl pozorován pokles intenzity záření.

Příklad 14
(viz obr. 7)

Na stěnu 1 výbojky proti katodě 3 byla analogickým způsobem jako v příkladu 13 napařena vrstva kysličníku cínitého SnO₂.

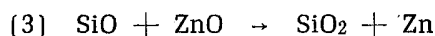
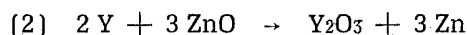
Teplota	SiO ₂
500 K	—781
1500 K	—593

Po 400 provozních hodinách byla intenzita záření nezměněna.

Teploty a doby žíhání v předchozích příkladech představují průměrné hodnoty a mohou v jednotlivých případech použití kolísat v poměrně širokých mezích. Mimo to nejsou tyto provozní hodnoty pro vynález rozhodující. Principiálně je lhostejné, jakým způsobem se oxidy kovů vyrábějí a vnášejí do baňky výbojky.

Vynález není omezen na uvedené příklady a na provedení znázorněná na výkresech. Dá se s výhodou přenést na jakýkoliv jiný druh výbojek plněných párami kovů nebo na výbojky s náplní halogenů. V nej-

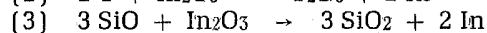
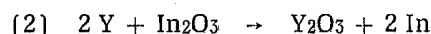
lovou katodou 3, povlečenou aktivační látkou 4 z kysličníku yttritého. Hlavní chemické reakce, které probíhaly ve výbojce, lze znázornit těmito rovnicemi:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

Y ₂ O ₃	ZnO
—1155	—603 kJ/mol
— 972	—335 kJ/mol

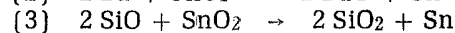
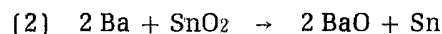
12 cm¹ a tloušťku 5 až 20 μm . Tantalová katoda 3 výbojky byla povlečena kysličníkem yttritým jako aktivační látkou 4. Hlavní reakce probíhající při provozu výbojky lze znázornit těmito rovnicemi:



Volná entalpie ΔG hlavních reakčních složek, vztažená na 1 mol O₂, byla:

Y ₂ O ₃	In ₂ O ₃
—1155	—545 kJ/mol
— 792	—315 kJ/mol

Niklová katoda byla povlečena kysličníkem barnatým jako aktivační vrstvou 4. Hlavní reakce probíhaly podle těchto rovnic:



Volná entalpie ΔG byla:

BaO	SnO ₂
—1016	—483 kJ/mol
— 836	—272 kJ/mol

obecnějším případě lze aplikovat všude tam, kde se mají vnitřní plochy oxidů kovů, omezující uzavřený prostor fyzikálního přístroje nebo nádoby, chránit proti redukčním účinkům kovových částic, které vznikají z aktivačních látek a existují v pevné, kapalné nebo plynné fázi.

Vynález se rovněž neomezuje na oxidy MO kovů M zmíněné v příkladech. Jako redukovatelné oxidy kovů lze uvést kysličníky kadmia, rtuti, gallia, thalia, germania, olova, antimonu, vizmutu a polonia. Pro rtuťové výbojky se zejména doporučuje rtuť.

Vynález zamezuje účinným způsobem che-

mické změny ve stěně baňky, které jsou u běžných plynových výbojek obvyklé a mají za následek předčasné zhoršení fyzikálních vlastností, zejména propustnost pro záření, stěny baňky. To se projevuje zlepšením

funkčních vlastností, zvýšením dlouhodobé intenzity záření a prodloužením životnosti výbojky. Vynález se vyznačuje univerzální použitelností a je nezávislý na konstrukci a druhu baňky a na použitém materiálu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Plynová výbojka jako zdroj záření velké životnosti, se stěnou propustnou pro záření ve vlnovém rozsahu od 10 do 1000 mm s anodou a s aktivovanou katodou, vyznačující se tím, že ve výbojové dráze (5) výbojky je umístěn oxid kovu, jehož volná entalpie ΔG je v tlakových a teplotních podmínkách panujících ve výbojce větší než volná entalpie oxidů, z nichž je stěna (1) baňky vyrobena a rovněž větší než volná entalpie kteréhokoliv oxidu nebo suboxidu prvku tvořícího aktivační látku (4) nanesenou na katodě (3).

2. Plynová výbojka podle bodu 1, vyznačující se tím, že ve výbojové dráze (5) výbojky je umístěn oxid kovu alespoň jednoho z kovů vanad V, niob Nb, tantal Ta, chrom Cr, molybden Mo, wolfram W, mangan Mn, železo Fe, kobalt Co, nikl Ni, měď Cu, zinek Zn, kadmium Cd, rtuť Hg, galium Ga, indium In, thalium Tl, germanium Ge, cín Sn, olovo Pb, antimon Sb, vizmut Bi nebo polonium Po nebo směs nejméně dvou z uvedených oxidů.

3. Plynová výbojka podle bodu 1, vyznačující se tím, že oxid kovu sestává z oxidu wolframu, aktivační látka (4) katody (3) obsahuje oxid bária a stěna (1) baňky výbojky sestává převážně z křemene.

4. Plynová výbojka podle bodu 1, vyznačující se tím, že oxid kovu je nanesen na kovovém nosiči upraveném mezi anodou (2) a katodou (3).

5. Plynová výbojka podle bodu 1, vyzna-

čující se tím, že oxid kovu v práškové nebo pastové formě (12) je nanesen na vnitřní stěny (1) baňky výbojky na části výbojové dráhy (5) přivrácené ke katodě.

6. Plynová výbojka podle bodu 1, vyznačující se tím, že oxid kovu (13) je nanesen napařením na vnitřní straně stěny (1) baňky výbojky na části výbojové dráhy (5) před katodou (3).

7. Plynová výbojka podle bodu 1, vyznačující se tím, že kovový nosič, vykazující oxid kovu, je uspořádán v baňce na jejím konci, přivráceném ke katodě (3).

8. Plynová výbojka podle bodu 7, vyznačující se tím, že kovový nosič má tvar kotouče (11) válce, kužele (10), spirály nebo šroubovice (8) a sestává ze stejného základního prvku, z něhož je vytvořen oxid kovu.

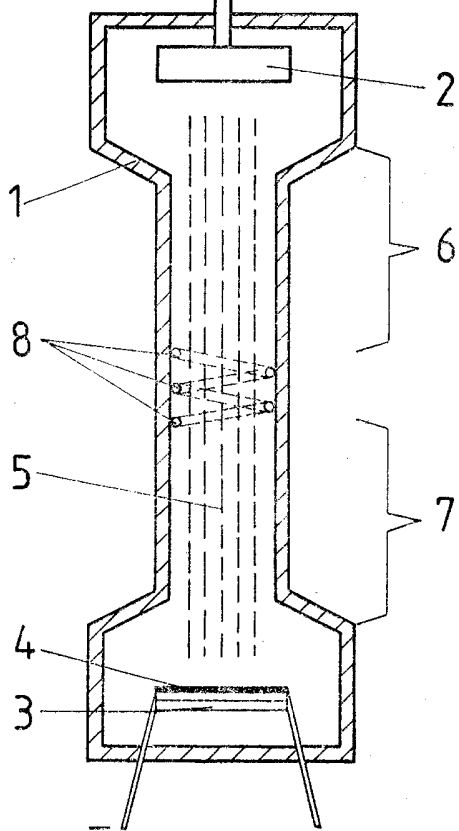
9. Plynová výbojka podle bodu 8, vyznačující se tím, že kovový nosič je od ostatní baňky izolován.

10. Plynová výbojka podle bodu 8, vyznačující se tím, že kovový nosič je spojen elektricky vodivě s katodou (3) a má potenciál katody.

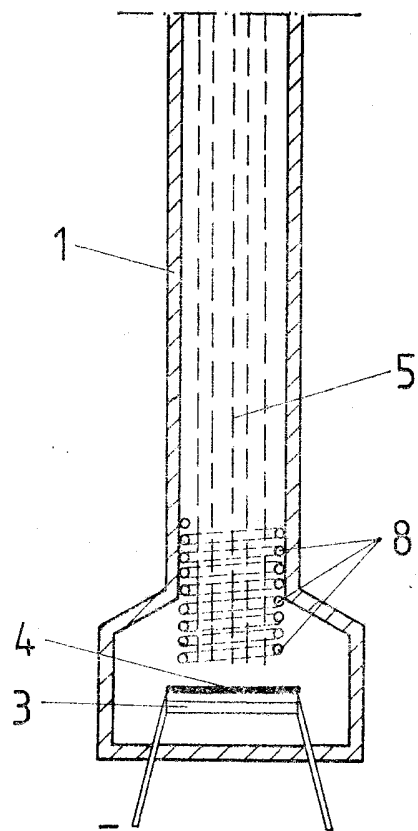
11. Plynová výbojka podle bodu 8, vyznačující se tím, že kovový nosič ve tvaru šroubovice (8) obklopuje jako plášť výbojovou dráhu (5) a sestává z wolframu a oxid kovu je tvořen oxidem wolframu.

12. Plynová výbojka podle bodu 7, vyznačující se tím, že kovový nosič s oxidem kovu je vestavěn v katodové baňce (9).

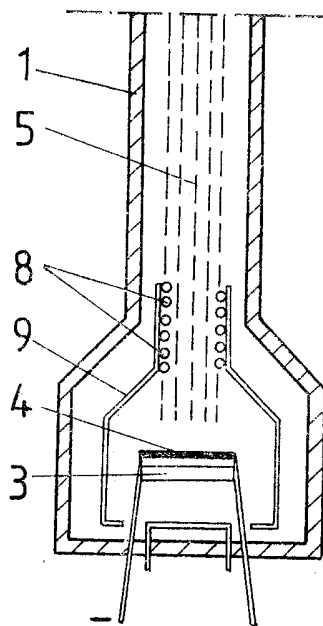
Obr. 1 +



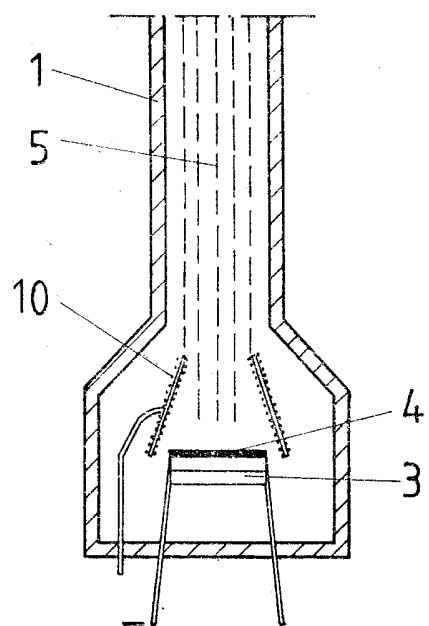
Obr. 2



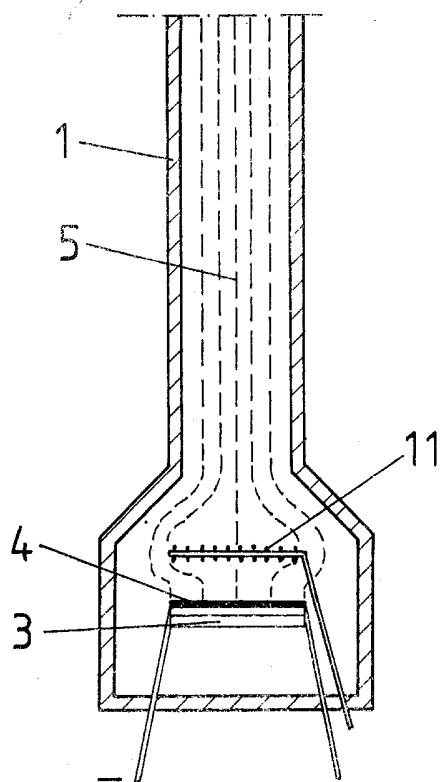
Obr. 3



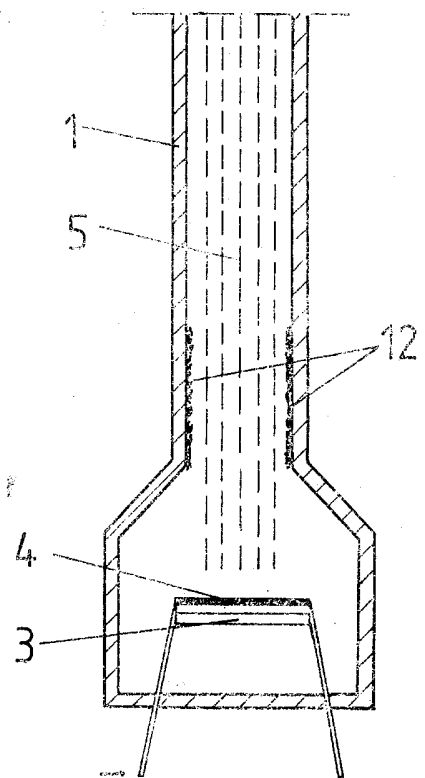
Obr. 4



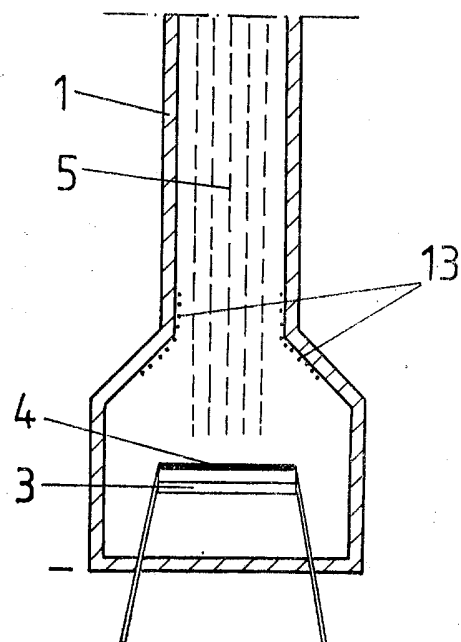
Obr. 5

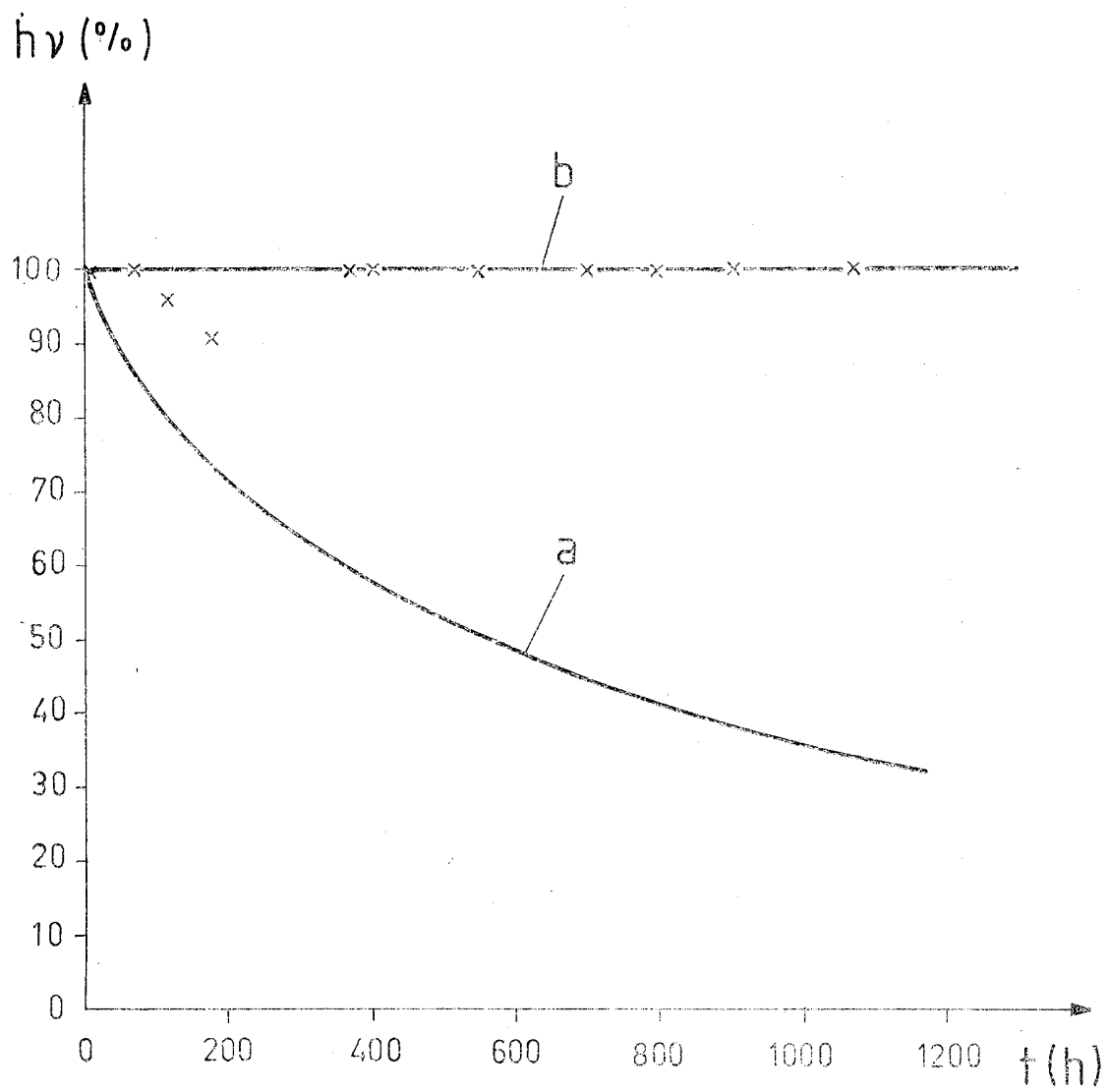


Obr. 6



Obr. 7





Obr. 8