



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

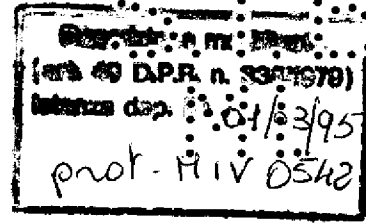
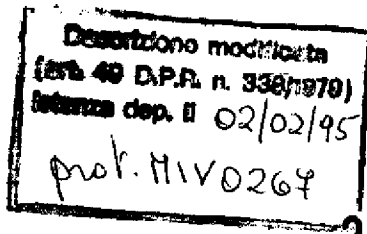
# UTBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101994900350294</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>24/02/1994</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>24/08/1995</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
H	01	J		

Titolo

COMBINAZIONE DI MATERIALI PER DISPOSITIVI EROGATORI DI MERCURIO METODO DI PREPARAZIONE E DISPOSITIVI COSI' OTTENUTI



24 FEB. 1994

MI 94 A / 00341

- 2 -

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale a nome della ditta italiana SAES GETTERS S.p.A., con sede in MILANO

-.-.-.-.-

La presente invenzione si riferisce ad una combinazione di materiali per la produzione di dispositivi erogatori di mercurio, ai dispositivi erogatori di mercurio così prodotti e ad un procedimento per l'introduzione di mercurio all'interno di tubi elettronici.

E' ben noto nella tecnica l'impiego di piccole quantità di mercurio in tubi elettronici come, per esempio, raddrizzatori a mercurio, lasers, vari tipi di schermi alfanumerici e, soprattutto, lampade fluorescenti.

Un dosaggio preciso del mercurio all'interno di questi dispositivi è di estrema importanza per motivi di qualità dei dispositivi stessi, e soprattutto per motivi ecologici. Infatti, l'elevata tossicità di questo elemento comporta gravi problemi di tipo ecologico al momento dello smaltimento a fine vita dei dispositivi che lo contengono, o in caso di rottura accidentale dei dispositivi stessi. Questi problemi di carattere ecologico impongono l'uso delle minime quantità possibili di mercurio,

compatibilmente con la funzionalità dei tubi. Queste considerazioni sono state ultimamente recepite anche in ambito legislativo, e l'orientamento delle recenti normative internazionali è di stabilire dei limiti massimi per la quantità di mercurio che può essere introdotto nei dispositivi: per esempio, per le lampade fluorescenti standard è stato suggerito l'uso di una quantità totale di Hg non superiore a 10 mg per lampada.

In passato il mercurio veniva introdotto nei tubi in forma liquida. L'impiego del mercurio liquido pone tuttavia in primo luogo problemi relativi allo stoccaggio e al maneggiamento negli impianti di produzione dei tubi, a causa della sua elevata tensione di vapore già a temperatura ambiente. In secondo luogo, un difetto comune alle tecniche di introduzione nei tubi del mercurio in forma liquida consiste nella difficoltà di un dosaggio preciso e riproducibile di volumi di mercurio dell'ordine dei microlitri, difficoltà che porta in genere all'introduzione di quantità dell'elemento molto superiori al necessario.

Questi inconvenienti hanno portato allo sviluppo di varie tecniche alternative all'uso del mercurio liquido in forma libera.

In vari documenti dell'arte nota viene descritto l'impiego del mercurio liquido contenuto in capsule. Questo metodo è descritto per esempio nei brevetti US-4.823.047 e US-4.754.193, che si riferiscono all'uso di capsule metalliche, e nei brevetti US-4.182.971 e US-4.278.908 in cui il contenitore del mercurio è realizzato in vetro. Dopo la chiusura del tubo, il mercurio viene rilasciato in seguito ad un trattamento termico che causa la rottura del contenitore. Questi metodi presentano in generale alcuni inconvenienti. In primo luogo, la costruzione delle capsule e il loro montaggio all'interno dei tubi possono risultare complessi, soprattutto quando si debbano introdurre in tubi di piccole dimensioni. In secondo luogo la rottura della capsula, soprattutto se questa è realizzata in vetro, può generare frammenti di materiale che possono pregiudicare la qualità del tubo, tanto che nel brevetto US-4.335.326 si descrive un assemblaggio in cui la capsula che contiene il mercurio è a sua volta posta all'interno di una capsula che funge da schermo per i frammenti. Ancora, la fuoriuscita del mercurio è spesso violenta, con possibili danneggiamenti della struttura interna del tubo. Infine, questi sistemi presentano comun-

que l'inconveniente di impiegare mercurio liquido, e non risolvono quindi completamente il problema del dosaggio esatto e riproducibile di pochi milligrammi di mercurio.

Il brevetto US-4.808.136 e la domanda di brevetto EP-568.317 descrivono l'uso di pastiglie o sferule di materiale poroso impregnate di mercurio che viene poi rilasciato per riscaldamento a lampada chiusa. Anche questi metodi comunque richiedono operazioni complesse per il caricamento del mercurio nelle pastiglie, e la quantità di mercurio rilasciata è difficilmente riproducibile.

Questi problemi vengono superati dal brevetto US-3.657.589 a nome della Richiedente, che descrive l'uso di composti intermetallici del mercurio di formula generale  $Ti_xZr_yHg_z$ , in cui x e y possono variare tra 0 e 13, la somma (x+y) può variare tra 3 e 13 e z può essere 1 o 2.

Questi composti presentano una temperatura di inizio di emissione del mercurio variabile a seconda del composto specifico, ma sono comunque tutti stabili fino a circa 500°C sia nell'atmosfera che in volumi evacuati, risultando così compatibili con le operazioni di assemblaggio dei tubi elettronici, durante le quali i dispositivi erogatori di mercurio

rio possono raggiungere temperature di circa 400°C. Dopo la chiusura del tubo, il mercurio viene rilasciato dai composti citati sopra, con un'operazione di attivazione, che si effettua in genere scaldando il materiale tra i 750°C e i 900°C circa per 30 secondi. Questo riscaldamento può essere effettuato per irraggiamento laser, o scaldando per induzione il supporto metallico del composto erogatore di Hg. Particolarmente vantaggioso risulta l'impiego del composto  $Ti_3Hg$ , prodotto e venduto dalla Richiedente sotto il nome di fabbrica St505; in particolare, il composto St505 viene venduto in forma di polvere compressa in un contenitore ad anello o di polvere compressa in pillole o tavolette, sotto il marchio "STAHSORB", oppure sotto forma di polveri laminate su di un nastro metallico, sotto il marchio "GEMEDIS".

Questi materiali offrono vari vantaggi rispetto all'arte nota:

- come detto, evitano i rischi di evaporazione di mercurio durante il ciclo produttivo dei tubi, in cui si possono raggiungere temperature di circa 350-400°C;
- come descritto nel brevetto citato US-3.657.589, al composto erogatore di mercurio può essere

agevolmente aggiunto un materiale getter, con lo scopo di chemisorbire gas quali CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, che interferirebbero col funzionamento del tubo; il getter viene attivato durante lo stesso trattamento termico di erogazione del mercurio;

- la quantità di mercurio erogata è facilmente controllabile e riproducibile.

Nonostante le loro buone caratteristiche chimico-fisiche e la loro notevole facilità d'impiego, questi materiali presentano l'inconveniente che il mercurio contenuto non viene rilasciato totalmente durante il trattamento di attivazione. Infatti, i processi di produzione di tubi elettronici contenenti mercurio prevedono un'operazione di chiusura del tubo realizzata tramite fusione del vetro (un esempio è la sigillatura delle lampade fluorescenti) o per frittaggio, cioè per saldatura di due parti in vetro preformate per mezzo di una pasta di un vetro bassofondente. Durante queste operazioni il dispositivo erogatore di mercurio può subire un riscaldamento indiretto fino a circa 350-400°C; in questa fase il dispositivo è esposto a gas e vapori emessi dal vetro fuso e, nella quasi totalità dei processi industriali, all'aria. In queste condizioni il materiale erogatore di mercurio

rio subisce un'ossidazione superficiale, il cui risultato ultimo è una resa durante il processo di attivazione di circa il 40% del contenuto totale di mercurio.

Il mercurio non rilasciato durante l'operazione di attivazione viene poi liberato lentamente durante la vita del tubo elettronico.

Questa caratteristica, unitamente al fatto che il tubo deve naturalmente funzionare fin dall'inizio del ciclo di vita, portano alla necessità di introdurre nel dispositivo una quantità di mercurio circa doppia di quella che sarebbe teoricamente necessaria.

Per ovviare a questi problemi viene proposta nella domanda di brevetto EP-A-091.297 l'aggiunta ai composti  $Ti_3Hg$  o  $Zr_3Hg$  di polveri di Ni o Cu. Secondo questo documento, l'aggiunta di Ni e Cu ai composti erogatori di mercurio provoca la fusione della combinazione di materiali così ottenuta, favorendo il rilascio della quasi totalità del mercurio in pochi secondi. La fusione avviene alle temperature eutettiche dei sistemi Ni-Ti, Ni-Zr, Cu-Ti e Cu-Zr, variabili tra circa 880°C per la composizione Cu 66% - Ti 34% e 1280°C per la composizione Ni 81% - Ti 19% (percentuali atomiche), anche se

nel documento viene erroneamente indicata una temperatura di fusione di 770°C per la composizione Ni 4% - Ti 96%. Nel documento si riconosce che il composto contenente mercurio viene alterato durante i trattamenti di lavorazione dei tubi, e necessita di una protezione; allo scopo viene proposto di chiudere il contenitore delle polveri con un foglio di acciaio, rame o nichel, che viene rotto durante l'attivazione dalla pressione del vapore di mercurio generatosi nel contenitore. Questa soluzione non è del tutto soddisfacente: infatti, come accade nei metodi che prevedono l'uso di capsule, la fuoriuscita del mercurio è violenta e può causare danni a parti del tubo; la costruzione del contenitore è alquanto complessa, richiedendo saldature su parti metalliche di piccole dimensioni. Inoltre, questo documento non riporta dati sperimentali a supporto delle dichiarate buone caratteristiche di rilascio del mercurio da parte delle combinazioni indicate.

Scopo della presente invenzione è pertanto quello di fornire una migliorata combinazione di materiali per l'erogazione di mercurio nei tubi elettronici, che permetta di superare uno o più inconvenienti della tecnica nota.

In particolare, scopo della presente invenzione è in primo luogo quello di fornire una migliorata combinazione di materiali per l'erogazione di mercurio che sia in grado di rilasciare quantità di mercurio superiori al 60% durante la fase di attivazione, anche dopo parziale ossidazione, per poter limitare la quantità totale di mercurio impiegata.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire dispositivi erogatori di mercurio che contengano la combinazione di materiali dell'invenzione.

Ancora un altro scopo è quello di provvedere un processo per l'introduzione di mercurio nei tubi elettronici in cui questo elemento è richiesto per mezzo dei dispositivi dell'invenzione.

Secondo la presente invenzione, questi ed altri scopi vengono raggiunti impiegando una combinazione di materiali erogatrice di mercurio costituita da:

- un composto intermetallico A dispensatore di mercurio comprendente mercurio ed un secondo metallo scelto tra titanio, zirconio e loro miscele;
- una lega o un composto intermetallico B comprendenti rame, un secondo metallo scelto tra stagno, indio, argento o loro combinazioni, ed eventualmen-

te un terzo metallo scelto tra gli elementi di transizione.

Ulteriori scopi e vantaggi della presente invenzione risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata seguente che fa riferimento ai disegni annessi in cui:

la Figura 1 è una vista prospettica di un dispositivo erogatore di mercurio della presente invenzione secondo una sua possibile forma realizzativa;

le Figure 2 e 2a sono, rispettivamente, una vista dall'alto ed una vista in sezione lungo II-II di un dispositivo dell'invenzione secondo un'altra possibile forma realizzativa;

le Figure 3, 3a e 3b sono, rispettivamente, una vista dall'alto e due viste in sezione lungo III-III di un dispositivo dell'invenzione secondo un'ulteriore forma realizzativa, in due possibili varianti.

Il componente A della combinazione della presente invenzione, nel seguito definito anche dispensatore di mercurio, è un composto intermetallico corrispondente alla formula  $Ti_xZr_yHg_z$ , come descritto nel brevetto US-3.657.589 citato, a cui si rimanda per ulteriori dettagli. Dei materiali cor-

rispondenti a detta formula, preferiti sono  $Zr_3Hg$  e, particolarmente,  $Ti_3Hg$ .

Il componente B della combinazione della presente invenzione ha la funzione di favorire il rilascio di mercurio da parte del componente A, e verrà nel seguito definito anche promotore. Questo componente è una lega o un composto intermetallico comprendenti rame, un secondo metallo scelto tra stagno, indio, argento o loro combinazioni, ed eventualmente un terzo metallo scelto tra gli elementi di transizione.

I rapporti atomici tra gli elementi delle composizioni binarie o ternarie che costituiscono il componente B delle combinazioni della presente invenzione variano a seconda degli elementi costituenti.

Nel caso di leghe binarie di rame con stagno o indio, gli intervalli ottimali sono i seguenti:

- Cu-Sn: da circa il 3% a circa il 63% in peso di rame
- Cu-In: da circa il 40% a circa il 60% in peso di rame.

E' anche possibile impiegare leghe di tre o più metalli ottenute dalle precedenti sostituendo fino al 10% di rame con un elemento scelto tra i metalli di transizione.

Nel caso delle leghe binarie Cu-Ag, il rappor-

to tra i due componenti può variare tra circa il 10% e circa l'80% in peso di Cu, e preferibilmente tra il 20% e il 50% in peso di Cu.

Particolarmente preferite tra le composizioni sopra indicate sono quelle comprendenti Sn-Cu, per la facilità di preparazione e le buone caratteristiche meccaniche, ed in special modo la composizione contenente dal 54,5% al 56,5% atomico di rame, che corrisponde al composto non stechiometrico  $Cu_6Sn_5$ .

Il rapporto in peso tra i componenti A e B della combinazione dell'invenzione può variare entro ampi margini, ma generalmente è compreso tra 20:1 e 1:20, e preferibilmente tra 10:1 e 1:5.

I componenti A e B della combinazione dell'invenzione possono essere impiegati sotto varie forme fisiche, non necessariamente uguali per i due componenti. Per esempio, il componente B può essere presente in forma di rivestimento del supporto metallico, ed il componente A in polvere fatta aderire al componente B per laminazione. I risultati migliori si ottengono tuttavia quando entrambi i componenti sono sotto forma di polvere fine, con granulometria inferiore a 250  $\mu m$  e preferibilmente compresa tra 10 e 125  $\mu m$ .

SIB  
MI

- 14 -

In un suo secondo aspetto, la presente invenzione riguarda i dispositivi erogatori di mercurio che utilizzano le combinazioni di materiali A e B sopra descritte.

Come detto, uno dei vantaggi delle combinazioni di materiali dell'invenzione rispetto ai sistemi dell'arte nota è di non necessitare di protezione meccanica dall'ambiente, non ponendo quindi il vincolo di un contenitore chiuso. Come conseguenza, i dispositivi erogatori di mercurio della presente invenzione possono essere realizzati nelle forme geometriche più varie, ed i materiali A e B della combinazione possono essere impiegati senza supporto o su di un supporto, generalmente metallico.

Alcune classi di tubi elettronici a cui i dispensatori di mercurio sono destinati richiedono inoltre, per il loro corretto funzionamento, la presenza di un materiale getter C che rimuova tracce di gas come CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o vapore d'acqua: è il caso per esempio delle lampade fluorescenti. Per queste applicazioni, il getter può venire convenientemente introdotto tramite lo stesso dispositivo erogatore di mercurio, secondo le modalità illustrate nel brevetto US-3.657.589 citato.

Esempi di materiali getteranti includono fra gli altri metalli quali titanio, zirconio, tantalio, niobio, vanadio e loro miscele, o leghe di questi con altri metalli come nichel, ferro, alluminio, come la lega di composizione percentuale in peso Zr 84% - Al 16%, prodotta dalla Richiedente con il nome St101, o i composti intermetallici  $Zr_2Fe$  e  $Zr_2Ni$ , prodotti dalla Richiedente rispettivamente con il nome St198 e St199. Il getter viene attivato durante lo stesso trattamento termico mediante il quale il mercurio viene rilasciato all'interno del tubo.

Il materiale getter C può essere presente sotto varie forme fisiche, ma viene preferibilmente impiegato in forma di polvere fine, con granulometria inferiore a  $250 \mu m$  e preferibilmente compresa tra  $10$  e  $125 \mu m$ .

Il rapporto tra il peso complessivo dei materiali A e B e quello del materiale getter C può variare generalmente tra circa 10:1 e 1:10, e preferibilmente tra 5:1 e 1:2.

Alcune possibili forme realizzative dei dispositivi dell'invenzione vengono illustrate di seguito facendo riferimento alle Figure.

In una prima possibile forma realizzativa i

dispositivi dell'invenzione possono risultare costituiti semplicemente da una pastiglia di polveri dei materiali A e B (ed eventualmente C) compresse (10) e non supportate, che per comodità di preparazione ha generalmente forma cilindrica o di parallelepipedo; quest'ultima possibilità è esemplificata in Figura 1.

Nel caso di materiali supportati, il dispositivo può avere la forma di un anello 20 come mostrato in Figura 2, che rappresenta una vista dall'alto del dispositivo, ed in Figura 2a che rappresenta una sezione lungo II-II del dispositivo 20 stesso. In questo caso il dispositivo risulta costituito da un supporto 21 avente la forma di canale toroidale che contiene i materiali A e B (ed eventualmente C). Il supporto è generalmente metallico, e preferibilmente di acciaio nichelato.

Alternativamente, il dispositivo può essere realizzato in forma di nastro 30, come mostrato in Figura 3, che rappresenta una vista dall'alto del dispositivo, e nelle Figure 3a e 3b in cui è rappresentata una sezione lungo III-III del dispositivo 30. In questo caso il supporto 31 è costituito da un nastro, preferibilmente realizzato in acciaio nichelato, su cui i materiali A e B (ed eventual-

mente C) sono fatti aderire per compressione a freddo (laminazione). In questo caso, quando sia richiesta la presenza del materiale getter C, i materiali A, B e C possono essere mescolati tra loro e laminati su una o entrambe le facce del nastro (Figura 3a), ma in una forma di realizzazione preferita i materiali A e B vengono disposti su una superficie del nastro e il materiale C sulla superficie opposta, come esemplificato in Figura 3b.

In un suo ulteriore aspetto, l'invenzione riguarda un metodo per l'introduzione di mercurio nei tubi elettronici tramite l'uso dei dispositivi sopra descritti.

Il metodo comprende la fase di inserire nel tubo le combinazioni di materiali erogatrici di mercurio sopra descritte e preferibilmente in uno dei dispositivi 10, 20 o 30 sopra descritti, e quindi la fase di riscaldamento della combinazione per liberare il mercurio. La fase di riscaldamento può essere eseguita con qualsiasi mezzo adatto come per esempio mediante irraggiamento, mediante riscaldamento per induzione ad alta frequenza oppure facendo passare una corrente attraverso il supporto quando questo è costruito con un materiale ad elevata resistenza elettrica. Il riscaldamento viene

effettuato ad una temperatura che provoca la liberazione di mercurio dalla combinazione erogatrice di mercurio, compresa tra 500 e 900°C per un tempo compreso tra circa 10 secondi ed un minuto. A temperature inferiori a 500°C il mercurio non viene praticamente erogato mentre a temperature superiori a 900°C esiste il pericolo dello sviluppo di gas nocivi per degasaggio dalle parti del tubo elettronico adiacenti il dispositivo o della formazione di evaporati metallici.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dai seguenti esempi. Questi esempi non limitativi illustrano alcune forme realizzative destinate ad insegnare agli esperti del ramo come mettere in pratica l'invenzione ed a rappresentare il modo migliore considerato per la realizzazione dell'invenzione. Gli esempi da 1 a 9 sono relativi alla preparazione dei materiali dispensatori e promotori, mentre gli esempi da 10 a 23 sono relativi alle prove di emissione di mercurio dopo il trattamento termico di simulazione dell'operazione di sigillatura. Tutti i metalli usati per la preparazione di leghe e composti delle prove che seguono hanno una purezza minima del 99,5%. Nelle composizioni degli esempi tutte le percentuali sono in peso se non di-

versamente specificato.

#### ESEMPIO 1

Questo esempio illustra la sintesi del materiale erogatore di mercurio  $Ti_3Hg$ .

143,7 g di titanio vengono posti in un crogiolo di acciaio e degasati con un trattamento in forno ad una temperatura di circa  $700^\circ C$  ed una pressione di  $10^{-6}$  mbar per 30 minuti. Dopo raffreddamento della polvere di titanio in atmosfera di gas inerte si introducono nel crogiolo 200,6 g di mercurio mediante un tubo di quarzo. Il crogiolo viene quindi chiuso e riscaldato a circa  $750^\circ C$  per 3 ore. Dopo raffreddamento, il prodotto viene macinato fino all'ottenimento di una polvere che passa attraverso un setaccio standard avente una luce netta di  $120 \mu m$ .

Il materiale risultante è costituito essenzialmente da  $Ti_3Hg$ , come risulta da una prova diffrattometrica effettuata sulla polvere.

#### ESEMPI 2-10

Questi esempi si riferiscono alla preparazione delle leghe promotrici che entrano nelle combinazioni dell'invenzione. Le leghe vengono preparate caricando quantità pesate dei metalli di partenza in crogioli di allumina che vengono poi introdotti

in un forno da vuoto ad induzione. Le miscele di metalli vengono riscaldate ad una temperatura di circa 100°C superiore alla temperatura di fusione della lega corrispondente, mantenute a tale temperatura per 5 minuti per favorirne l'omogeneità, ed infine colate in una lingottiera di acciaio. Ogni lingotto viene macinato con un mulino a coltelli e la polvere setacciata come nell'esempio 1. La quantità in grammi dei metalli usati per produrre le leghe e la temperatura di trattamento sono indicate in tabella 1. Nella tabella con MT si indica un metallo di transizione.

Tabella 1

ESEMPIO N°	Cu	Sn	In	Ag	MT
2	41	59	0	0	0
3	62	38	0	0	0
4	56	0	44	0	0
5	41	43	10	0	0
6	31	39	0	0	10 (Mn)
7	31	39	0	0	10 (Ti)
8	31	39	0	0	10 (Ni)
9	31	39	0	0	10 (Fe)
10	28	0	0	72	0

ESEMPI 11-26

Gli esempi da 11 a 26 sono relativi a prove di rilascio del mercurio dalle miscele dopo un trattamento termico in aria che simula le condizioni a cui il dispositivo è sottoposto durante la chiusura dei tubi (nel seguito indicato generalmente come sigillatura).

Per la simulazione della sigillatura, 150 g di ogni miscela di polveri sono stati caricati in un contenitore ad anello come in Fig. 1 e sottoposti al seguente ciclo termico in aria:

- riscaldamento da temperatura ambiente a 400°C in circa 5 secondi;
- isoterma a 400°C per 30 secondi;
- raffreddamento da 400°C a 350°C, che richiede circa 1 secondo;
- isoterma a 350°C per 30 secondi;
- raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente, che richiede circa 2 minuti.

Sui campioni così condizionati sono state poi effettuate le prove di rilascio del mercurio, scaldandole per induzione a 850°C per 30 secondi all'interno di una camera a vuoto e misurando il mercurio rimasto nel dispositivo erogatore con il metodo della titolazione complessometrica secondo

Volhart.

I risultati delle prove sono riassunti in Tabella 2, in cui si riportano il composto A dispensatore di mercurio, il materiale promotore B (per gli esempi 17-24 tra parentesi è indicata la preparazione, in riferimento agli esempi 2-10), il rapporto in peso tra i componenti A e B e la resa di mercurio.

Gli esempi di confronto sono contrassegnati da un asterisco.

Tabella 2

ESEMPIO N°	A	B	A/B	Hg %
11 *	Ti <sub>3</sub> Hg	-	-	35,2
12 *	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu	5/1	45,7
13 *	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu	7/3	34,0
14 *	Ti <sub>3</sub> Hg	Sn	5/1	25,0
15 *	Ti <sub>3</sub> Hg	In	5/1	27,0
16 *	Ti <sub>3</sub> Hg	Ag	5/1	49,1
17	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn (2)	7/3	85,2
18	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn (2)	1/1	83,6
19	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn (3)	7/3	81,7
20	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-In (4)	7/3	83,4
21	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn-In (5)	7/3	83,8
22	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn-Mn (6)	7/3	67,8

23	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn-Ti (7)	7/3	60,4
24	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn-Ni (8)	7/3	64,1
25	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Sn-Fe (9)	7/3	71,2
26	Ti <sub>3</sub> Hg	Cu-Ag (10)	7/3	65,3

Come si nota dai dati riportati in Tabella 2, le combinazioni con promotore dell'invenzione consentono di avere rese di mercurio superiori al 60% durante la fase di attivazione, permettendo così di ridurre la quantità di mercurio totale introdotta nei tubi elettronici.

Le combinazioni con promotore della presente invenzione offrono inoltre un altro importante vantaggio, rappresentato dalla possibilità di effettuare l'operazione di attivazione a temperature o con tempi inferiori a quanto permesso con i materiali della tecnica nota. Infatti, per avere tempi di attivazione industrialmente accettabili, il Ti<sub>3</sub>Hg da solo richiede una temperatura di attivazione di circa 900°C, mentre le presenti combinazioni consentono di ridurre questa temperatura a circa 850°C a parità di tempi, o in alternativa, di ridurre i tempi dell'operazione a parità di temperatura; in entrambi i casi si realizza il doppio vantaggio di causare minori inquinamenti all'inter-

- 24 -

no del tubo ad opera del degasamento da parte di tutti i materiali presenti nel tubo stesso e di ridurre la quantità di energia richiesta per l'attivazione.

S. I. B.  
M. I.

- 25 -

### RIVENDICAZIONI

1. Combinazione erogatrice di mercurio costituita da:

- un composto intermetallico A dispensatore di mercurio comprendente mercurio ed un secondo metallo scelto tra titanio, zirconio e loro miscele;
- una lega o un composto intermetallico B promotore comprendenti rame, ed un secondo metallo scelto tra stagno, indio o argento o loro combinazioni.

2. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il composto promotore B comprende rame, un secondo metallo scelto tra stagno o indio o loro combinazioni, ed un terzo metallo scelto tra gli elementi di transizione, ed in cui il metallo di transizione è presente in una quantità non superiore al 10% del peso totale del componente B.

3. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il composto intermetallico A è  $Ti_3Hg$ .

4. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il composto promotore è una lega Cu-Sn contenente dal 3% al 63% in peso di Cu.

5. Combinazione erogatrice di mercurio secondo

la rivendicazione 4 in cui il composto promotore è la fase non stechiometrica  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

6. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il composto promotore è una lega Cu-In contenente da circa il 40% a circa il 60% in peso di Cu.

7. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 6 in cui il composto promotore è una lega Cu-In contenente il 44% in peso di Cu.

8. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il composto promotore è una lega Cu-Ag contenente da circa il 10% a circa l'80% in peso di Cu.

9. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 1 in cui il rapporto in peso tra i componenti A e B varia tra 20:1 e 1:20.

10. Combinazione erogatrice di mercurio secondo la rivendicazione 9 in cui il rapporto in peso tra i componenti A e B varia tra 10:1 e 1:5.

11. Dispositivo erogatore di mercurio che contiene una combinazione dei materiali A e B della rivendicazione 1.

12. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 11 contenente inoltre un materiale getter C.

13. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 12 in cui il materiale getter C è scelto tra titanio, zirconio, tantalio, niobio, vanadio e loro miscele, o leghe di questi metalli con nichel, ferro o alluminio.

14. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 13 in cui il dispensatore di mercurio A è  $Ti_3Hg$ , il promotore B è la fase non stechiometrica  $Cu_6Sn_5$  e il materiale getter C è una lega di composizione Zr 84% - Al 16% in peso.

15. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 12 in cui il dispensatore di mercurio A, il promotore B ed il getter C sono in forma di polvere.

16. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 15 costituito da una pastiglia (10) di polveri compresse dei materiali A, B e C.

17. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 15 in cui i materiali A, B e C sono contenuti in un supporto metallico (21) avente la forma di un anello.

18. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 15 in cui la combinazione di materiali A e B è laminata su una superficie di supporto a forma di nastro (31), ed il materiale C è

SIB  
MI

- 28 -

laminato sulla superficie opposta dello stesso nastro (31).

19. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 12 in cui il rapporto tra il peso complessivo dei materiali A e B ed il peso del materiale getter C è compreso tra 10:1 e 1:10.

20. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 19 in cui il rapporto tra il peso complessivo dei materiali A e B ed il peso del materiale getter C è compreso tra 2:1 e 1:5.

21. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 12 in cui il materiale dispensatore di mercurio, il promotore ed il getter sono in forma di polveri di granulometria inferiore a 250  $\mu\text{m}$ .

22. Dispositivo erogatore di mercurio secondo la rivendicazione 12 in cui il materiale dispensatore di mercurio, il promotore ed il getter sono in forma di polveri di granulometria compresa tra 10 e 125  $\mu\text{m}$ .

23. Procedimento per l'introduzione di mercurio all'interno di tubi elettronici consistente nell'inserire nel tubo aperto uno dei dispositivi delle rivendicazioni da 11 a 22, e riscaldare il dispositivo per liberare il mercurio ad


- 29 -

una temperatura compresa tra 550°C e 900°C per un tempo compreso tra circa 10 secondi e un minuto dopo la chiusura del tubo.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 23, in cui il tubo elettronico è costituito da una lam-pada fluorescente.

pp. SAES GETTERS S.p.A.

Il Mandatario: \_\_\_\_\_

  
Ing. Silvano ADORNO  
N° Iscr. Albo 178

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)  
MI/010926/IN  
AD/dp

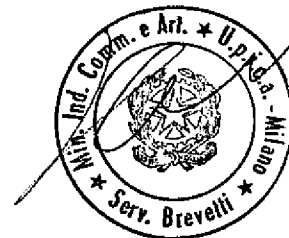


Fig. 1

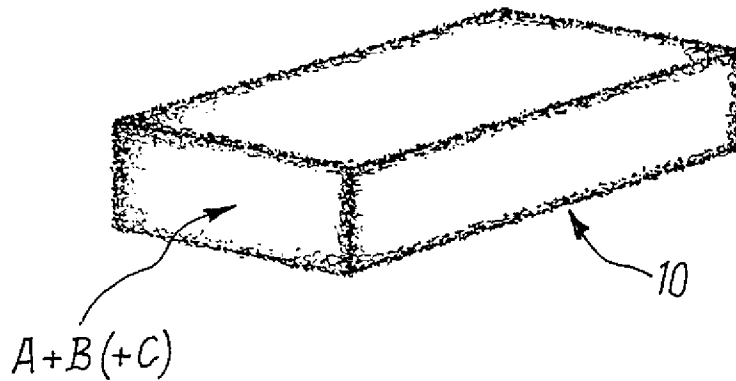


Fig. 2

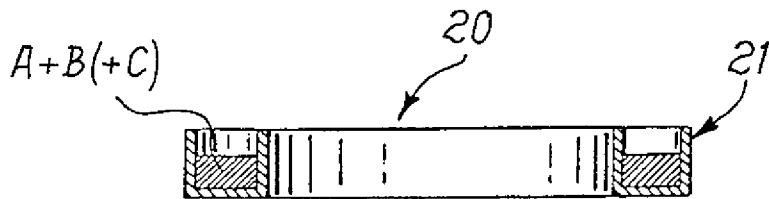
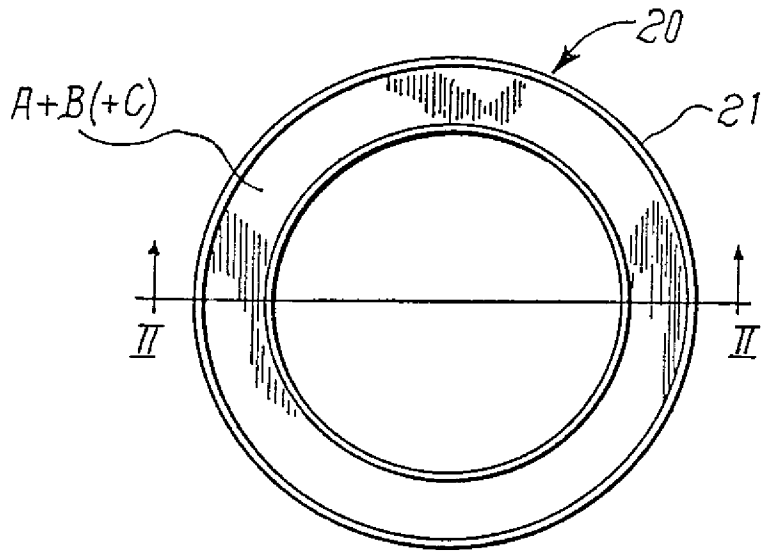
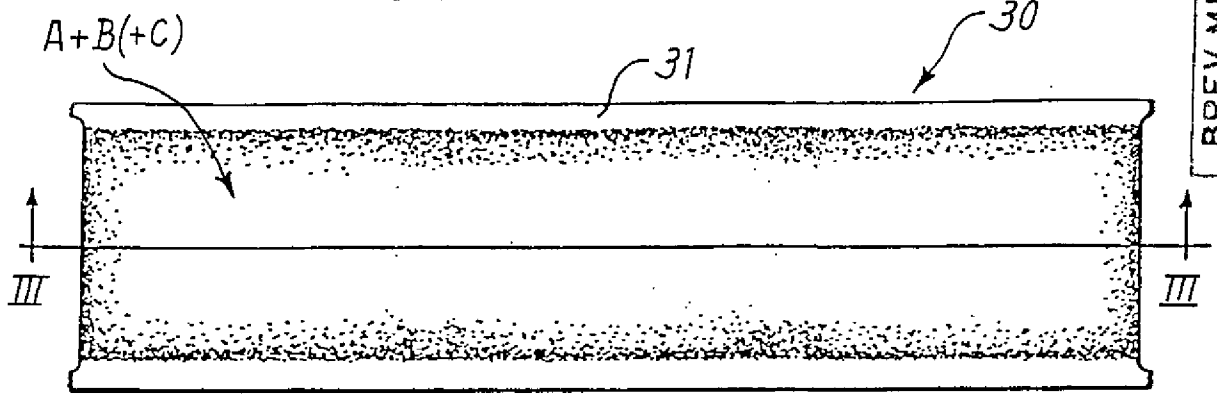


Fig. 2 a

Il Mandatario:

Fig. 3



BREV. MI-R  
#00709

Fig. 3a

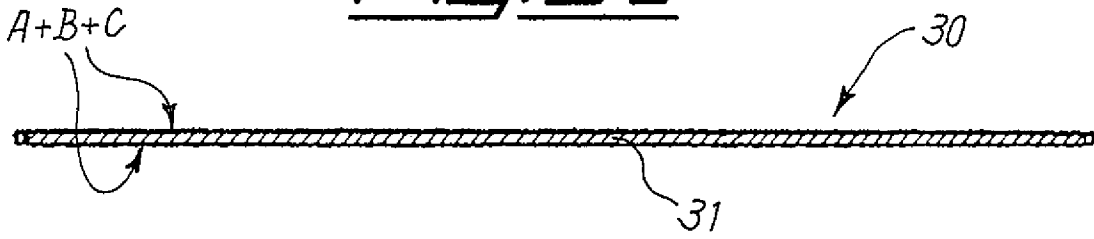
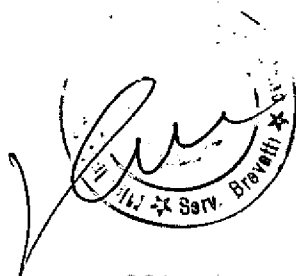
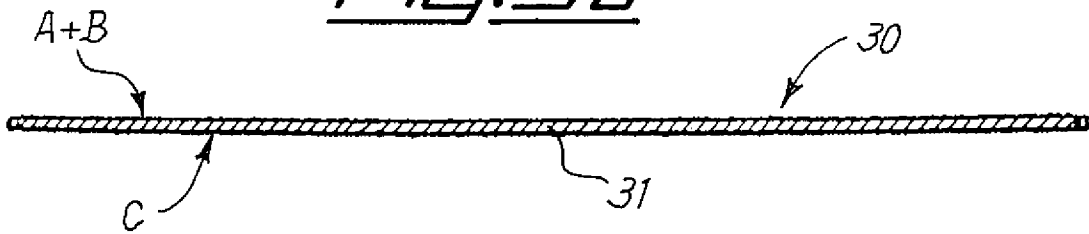


Fig. 3b



Il Mandatario: *Luciano AIMI*

ATTI

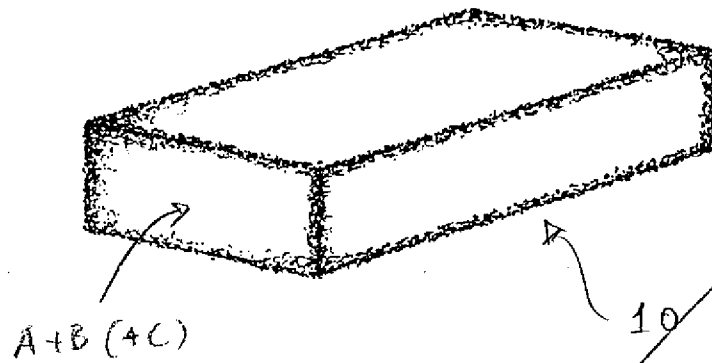


Fig. 1

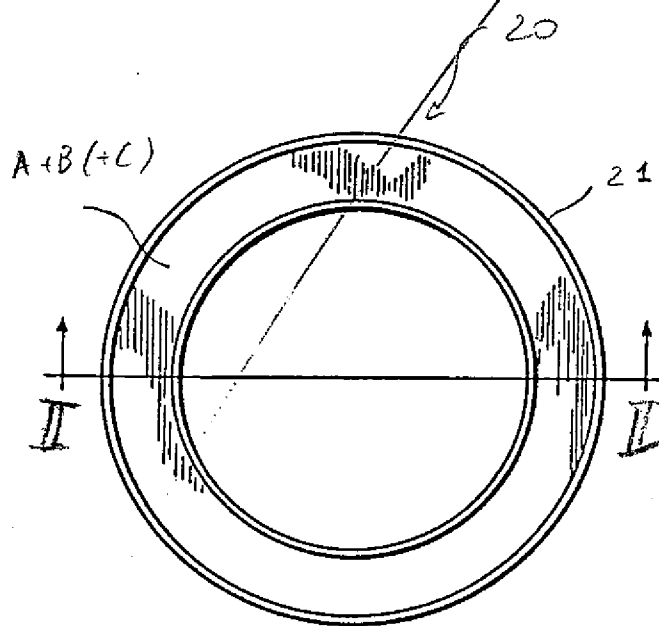


Fig. 2

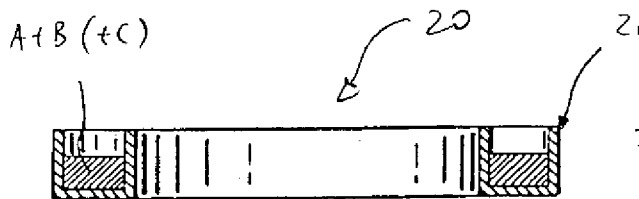
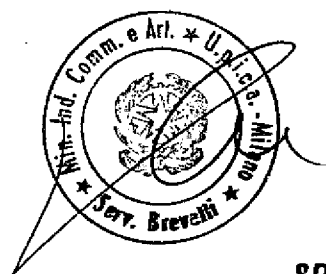



Fig. 2A

MI 94 A / 00341



Il Mandatario: 

Ing. Silvano ADORNO

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

N° Iscr. Albo 178

# ATTI

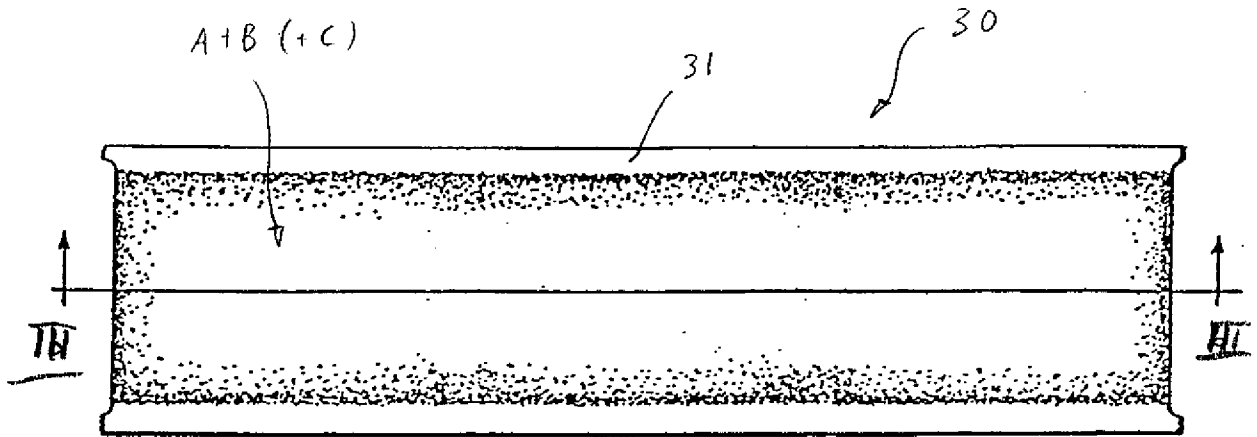


Fig. 3.

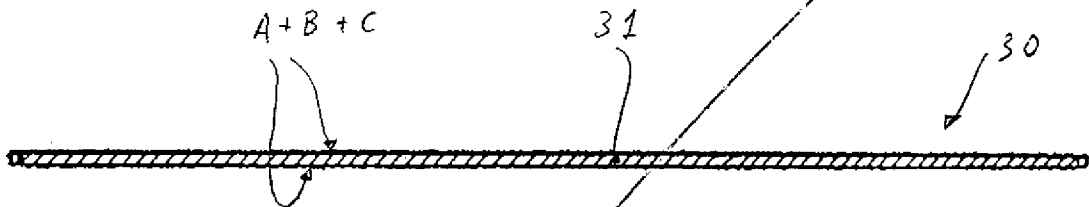


Fig. 3a

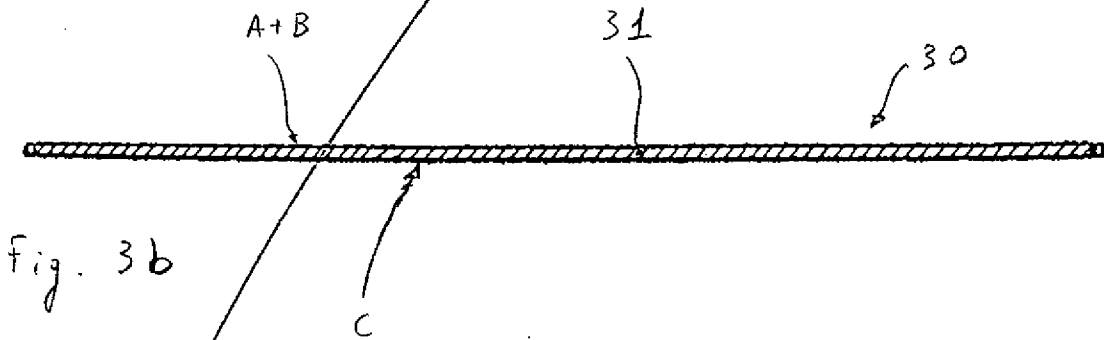
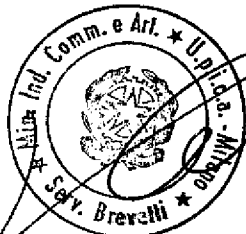


Fig. 3b

MI 94 A / 00341



Il Mandatario: 

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI s.p.a.

Ing. Silvano ADORNO  
№ Iscr. Albo 178