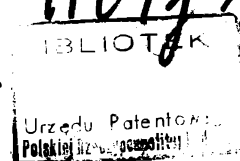


3 grudnia 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6388.

Kl. 21 g 13.

Deutsche Glühfadenfabrik Rich. Kurtz
& Dr. Ing. Paul Schwarzkopf G. m. b. H.
(Berlin-Halensee, Niemcy).

Katoda żarowa do naczyń wyładowawczych i sposób jej wyrobu.

Zgłoszono 12 maja 1925 r.

Udzielono 24 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo; 21 maja 1924 r. (Niemcy).

Katoda żarowa, w szczególności do elektrycznych naczyń wyładowawczych o czystym wyładowaniu elektronowym, np. do prostowania, wykrywania i wzmacniania zmiennych prądów elektrycznych o małej lub wielkiej częstotliwości, wyrabia się bądź ze zwykłego włókna lamp żarowych (ciągnięte włókno wolframowe), bądź ze specjalnego materiału katodowego. W tym ostatnim wypadku katoda może być sporządzona rozmaitemi sposobami. Katodą najdawniejszą, dotychczas używaną i stopniowo ulepszaną jest katoda tlenkowa Wehnelta, w której jest wyzyskana własność tlenków metali ziem rzadkich potęgowania emisji elektronów. Katoda taka tworzy się przez powleczenia powierzchni

przewodnika elektrycznego warstwą tlenków metali ziem rzadkich, którą nagrzewa przewodnik wskutek przepływającego w nim prądu; powodując emisję elektronów. Sporządzenie i nakładanie warstwy komplikuje fabrykację, która jest znacznie prostsza przy wytwarzaniu zwykłego włókna lamp żarowych. Następnie przy umieszczaniu katody w naczyniu wyładowawczym, podczas transportu, a także podczas pracy są możliwe uszkodzenia powierzchni tlenkowej.

W nowym sposobie tworzenia katody jest zachowany wzór zewnętrzny katody Wehnelta w tym sensie, że zastosowana jest czynna warstwa zewnętrzna na powierzchni przewodnika podstawowego,

przyczem materiałem czynnym jest metal ziem rzadkich, a mianowicie tor w stanie chemicznie czystym, lub jego tlenek. Zmieniona jest natomiast metoda wykonania: tlenek toru jest dodany do wolframu jako do materiału wyjściowego i oba razem są przerobione na drut. Tor, zawarty w wolframie drutu, może być przeprowadzony przez dyfuzję na powierzchnię drutu dzięki specjalnemu nagrzewaniu go w próżni, i tworzy wtedy czystą metaliczną powłokę zewnętrzną, otaczającą jądro wolframowe. Wskutek energicznego działania toru w temperaturach niskich w porównaniu z temperaturą białego żaru wolframu, otrzymuje się katodę żarową, która pochłania znacznie mniej energii niż czysta katoda wolframowa przy takiej samej emisji elektronów na jednostkę powierzchni.

Ujemną stroną tej katody jest to, że fabrykowanie zawierającego tor włókna jest znacznie trudniejsze, niż wyrób drutu z czystego wolframu, tego, jak wiadomo, najbardziej trudnego do obróbki metalu; następnie tworzenie wierzchniej warstwy na włóknie, umieszczonem w naczyniu wyładowawczem, zapomocą ogrzewania w próżni pochłania sporo czasu i jest kosztowne; prócz tego nadzwyczaj cienka wierzchnia warstwa jest bardzo czuła na najłżejsze działanie wilgoci i tlenu, jak również na mechaniczne wstrząsy.

Niniejszy wynalazek opiera się na następujących rozważaniach. Włókno z czystego wolframu wymaga, wskutek swej wysokiej temperatury żarzenia, prądu o znacznem natężeniu celem osiągnięcia żądanej emisji elektronów. Najbardziej zbliżony do wolframu molibden, mniej kosztowny jako dający się łatwo odrabiać, nie może tutaj znaleźć zastosowania, bo przy białym żarze łatwo się rozpyla i prędko się zużywa. Byłby on i z tego powodu nieodpowiedni, że jego temperatura białego żaru jest znacznie niższa od odpowiedniej temperatury wolframu, a emisja elektro-

nów jest funkcją temperatury, przeto włókno molibdenowe wymagałoby większej powierzchni niż włókno wolframowe. Większe powierzchnie wymagają jednak większych przekrojów i większych prądów do ogrzewania. Włókna zewnątrz puste byłyby przy stosowanych w danym razie wymiarach prawie nie do wykonania. Włókno wolframowe, zawierające tor, jest oddawna stosowane przy fabrykacji lamp żarowych; włókno molibdenowe zawierające tor, natomiast nie było dotychczas wytwarzane, gdyż nie nadawało się do fabrykacji lamp żarowych, jako łatwo rozpylające się, i nigdy również nie było stosowane w praktyce jako włókno katody żarowej.

Wynalazcy wytworzyli włókno wolframowe, zawierające tor, i włókno molibdenowe, zawierające tor, przez dodanie tlenku toru do odpowiednich kwasów i doszli do następujących zadziwiających rezultatów. We włóknie wolframowym, zawierającym tor, okazały się, jak tego można było się spodziewać i o czem oddawna wiadomo, stosunkowo bardzo małe kryształki w porównaniu z niezawierającym toru czystym włókniem wolframowym. Według znanego objaśnienia tego zjawiska, tlenek toru nie rozpuszcza się w wolframie, tkwi natomiast jako ciało obce między kryształami wolframu i przeciwdziała rozrastaniu się lub zrastaniu się kryształów przy ogrzewaniu ich podczas fabrykacji włókien. W gotowem włóknie, zawierającym tor, znajduje się więc tylko tlenek toru i to w nieznacznym ilościach (ułamki procentu) wskutek znacznych trudności, jakie przedstawia obróbka wolframu z większą przymieszką tlenku toru. Z tego również powodu wierzchnia warstwa włókna zawiera niezmierne małą ilość nieczynnego tlenku toru, tak że celem osiągnięcia czynnej warstwy wierzchniej jest konieczna dalsza obróbka włókna w wysokiej temperaturze i dużej próżni według znanej metody dyfuzji.

Włókno molibdenowe, zawierające tor, wykazało niespodziewanie zupełnie inną strukturę. Wiadomo, że wolfram i molibden uważano za materiały, posiadające jednakowe własności, i to, co stwierdzono dla wolframu, przyjmowano również jako własność molibdenu, a to z tego powodu, że tylko wolfram jako nadający się do fabrykacji lamp żarowych był badany. Więc też przypuszczano, że domieszka toru utrudnia przekształcenie molibdenu, podobnie jak wolframu. To też tem bardziej niespodziewany był fakt, że kryształy molibdenu, zawierającego tor, były prawie tej samej wielkości, co kryształy czystego molibdenu, przyczem nie wykryto wcale wkropionego tlenku toru. To doprowadziło do wniosku, że tor, względnie jego związki, w szczególności tlenek toru, nie rozpuszczają się w wolframie, ale doskonale się rozpuszczają w molibdenie, i że najprawdopodobniej tlenek toru redukuje się przez molibden już przy wytwarzaniu drutu w wysokiej temperaturze na czysty tor metaliczny, który łączy się z molibdenem.

Według wynalazku niniejszego za katodę żarową używa się właśnie włókna, które również na powierzchni zawiera tor całkowicie lub przeważnie metaliczny, rozpuszczony w molibdenie. Celem wytworzenia czynnej warstwy wierzchniej nie potrzeba żadnej dalszej obróbki. Wskutek rozpuszczenia się toru w molibdenie oraz pełnego połączenia i wzajemnego przenikania się obu metali powierzchnia drutu działa dość energicznie i nawet w niskich temperaturach, w których torowane włókno molibdenowe zaledwie się żarzy i w każdym bądź razie pozostaje poniżej temperatury rozpylania, występuje emisja wielokrotnie większa, niż przy czystym molibdenie w tej samej lub wyższej temperaturze. Dzięki temu wystarcza tu prąd o małym natężeniu, jak w przypadku torowanego włókna wolframowego o wyjątkowo czynnej warstwie wierzchniej. Dodatnie strony katody,

wytworzonej według wynalazku niniejszego, polegają nie tylko na tem, że staje się zbędnem poddawanie torowanego włókna działaniu wysokiej temperatury i próżni, dzięki czemu wytwarzanie włókna katody żarowej jest łatwiejsze i tańsze. Wbrew wiadomościom, spotykanym w literaturze patentowej, nie można zawartości tlenu toru w ciążonym włóknie wolframowym podnieść do kilku procentów, jeżeli nie chce się fabrykacji włókna nadzwyczaj utrudnić lub zupełnie uniemożliwić. Torowane włókno molibdenowe natomiast może być łatwo wytworzone z dużą zawartością toru, i to jest również dowodem, że tlenek toru nie gromadzi się na ściankach kryształów molibdenowych, a najprawdopodobniej redukuje się na tor metaliczny oraz jako tlenek lub zredukowany tor metaliczny rozpuszcza się w molibdenie. Dlatego gdy podczas użycia katody tor z wierzchniej warstwy się ulatnia, następuje dyfuzja ku powierzchni toru obficie zawartego we wnętrzu i katoda trwale zachowuje swe własności.

Przy większej zawartości procentowej toru stop na powierzchni jest tak bogaty w czynny tor, że jest zbędne tworzenie specjalnej warstwy wierzchniej. Oczywiście, można i takie warstwy wytwarzać i to przy znacznie niższych temperaturach (1200—1400°C), niż przy obróbce torowanego włókna wolframowego.

Katoda żarowa może być wytworzona według wynalazku niniejszego w sposób następujący.

Kwas molibdenowy miesza się w sposób znany z tlenkiem toru, względnie azotanem toru, i otrzymaną mieszaninę redukuje się w wodorze, co znów daje mieszaninę metalicznego zredukowanego molibdenu z niezredukowanym tlenkiem toru. Otrzymaną proszkową mieszaninę prasuje się w sztaby i według znanej metody świeżenia przerabia się na sztabę, dającą się obrabiać mechanicznie. Przy świeżeniu

najprawdopodobniej domieszany tlenek toru redukuje się co najmniej częściowo przez molibden na tor metaliczny, który się rozpuszcza w oddzielnych kryształach molibdenu. W ten sposób wytworzoną sztabę, jako produkt początkowy, przerabia się w sposób znany przez kucie i ciągnięcie (obróbka mechaniczna), tak samo jak czysty molibden, na katodę żarową w formie włókna o żądanej grubości.

Metalograficzne badania półproduktu (sztab o przekroju 13 mm x 13 mm przed mechaniczną obróbką), podczas których porównywano trawione i nietrawione zespoje sztab o różnej zawartości tlenu toru z takimi samymi zespojami sztab z czystego molibdenu metalicznego, doprowadziły do następujących wyników. Badaniu podlegały w szczególności sztaby molibdenowe, które zawierały 0,75%, 1,5%, 3% i 6% tlenu toru (w stosunku do czystego molibdenu). Przy domieszce 0,75% i 1,5% tlenu toru nie widać na sztabach nietrawionych żadnych pobocznych zawartości, na trawionych zaś zaledwie godne zaznaczenia zmniejszenie ziarna w porównaniu z czystym molibdenem. Przy domieszce 3% i 6% okazuje się, że bardzo mała część dodanego tlenu toru pozostaje jeszcze w stanie wtrąconym na granicy kryształów. Tutaj również rozpoczyna się, w porównaniu z czystym molibdenem, wprowadzie nieznaczne, ale widoczne zmniejszenie ziarna. Przy domieszce 3% i 6% tlenu toru prawdopodobnie bądź przekroczono granice rozpuszczalności tlenu toru, bądź proces świeżenia trwał niedostatecznie długo, żeby żądana redukcja tlenu toru na tor metaliczny mogła się odbyć.

Temperatura świeżenia dla molibdenu wynosi około 2000°C.

Dla porównania z wolframem sporządzono sztaby wolframowe z domieszką tlenu toru. Kwas wolframowy zmieszano w zupełnie taki sam sposób, jak kwas molibdenowy, z azotanem toru, zredukowano

go, otrzymaną proszkową mieszaninę sprasowano i sztaby następnie poddano świeżeniu. Zespoje otrzymanych sztab wykazały przy badaniu co następuje: już przy domieszce 0,375% tlenu toru (w stosunku do wolframu metalicznego) sztaby nietrawione posiadają obfite zawartości tlenu toru, i można twierdzić prawie z pewnością, że większa część tlenu toru pomimo wyższej temperatury procesu świeżenia (około 3000°C) pozostała niezmienioną na powierzchni ziaren. Sztaby trawione pokazują bardzo znaczne zmniejszenie kryształów w porównaniu z czystym wolframem i powierzchnia kryształu wynosi prawie piątą część powierzchni kryształu czystego wolframu. Przy domieszce 0,75% tlenu toru, znacznie się powiększa ilość wtrąconego tlenu toru; wielkość ziarna w trawionych sztabach jest 12 razy mniejsza w porównaniu z czystym wolframem. Wynalazcom nie udało się wytworzyć sztab wolframowych, nadających się do obróbki mechanicznej, o większej domieszce od wyżej podanych, a nawet mechaniczna obróbka sztab wolframowych o zawartości 0,375% i 0,75% tlenu toru mogła być dokonana dopiero po przezwyciężeniu znacznych trudności, natomiast zawartość tlenu toru w molibdenie może być powiększona poza 6%, np. do 8% i 10%.

Wynalazek nie ogranicza się do wytwarzania ciągniętych torowanych włókien molibdenowych, a obejmuje również wytwarzanie katod żarowych z torowanego molibdenu w jakibądź inny sposób, np. przez wstrzykiwanie, zapomocą którego również osiąga się ciało molibdenowe o własnościach wyżej podanych, nadające się na katody żarowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Katoda żarowa do rur wyładowawczych o żarzeniu przyćmionem, znamieną tem, że jest wykonana z molibdenu, zawie-

rającego pewną ilość czystego metalicznego toru.

2. Katoda według zastrz. 1, znamienna tem, że jest wykonana z materiału, będącego roztworem toru albo toru i jego związków w molibdenie.

3. Katoda według zastrz. 1 lub 2, znamienna tem, że ilość toru w materiale katody wynosi od 0,75% do 10%.

4. Katoda według zastrz. 1, znamienna tem, że jest wykonana ze stopu czystego toru metalicznego i molibdenu.

5. Sposób wytwarzania katody według

zastrz. 1, znamienny tem, że proszkowa mieszanina molibdenu z tlenkiem toru po sprasowaniu poddaje się świeżeniu, przy czem molibden podczas świeżenia służy jako czynnik redukujący, a następnie poddaje się obróbce mechanicznej.

Deutsche Glühfadenfabrik
Rich. Kurtz & Dr. Ing. Paul

Schwarzkopf G. m. b. H.

Zastępca: I. Myszczyński,

rzecznik patentowy.