

30 marca 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



01j 19/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7032.

Kl. 21 g 13.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Sposób wyrobu katod tlenkowych do rurek wyładowawczych.

Zgłoszono 27 października 1925 r.

Udzielono 25 lutego 1927 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1924 r. (Niderlandy).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania elektrod, znanych pod nazwą katod tlenkowych, do rurek o wyładowaniach elektronowych, np. rurek nadawczych i odbiorczych, stosowanych w radjotelegrafii i telefonii lub do celów podobnych, rurek rentgenowskich i prostowników. Znane dotychczas elektrody tego rodzaju składają się z ciała, np. platynowego, powleczonego warstwą tlenku metalowego, która w temperaturze podniesionej wykazuje silną emisję elektronów, a więc np. tlenku ziem alkalicznych.

Pokazało się, że wytwarzanie podobnych elektrod, opisanych po raz pierwszy przez Wehnelta, nastręcza rozmaite trudności. Tak np. pewne zakłócenia wprowadza odpadanie warstwy tlenkowej i nie-

jednostajne ogrzewanie warstwy podczas stosowania jej w charakterze elektrody.

Celem udoskonalenia własności katod tlenkowych czyniono już rozmaite propozycje. Proponowano np. umieszczać warstwą czynną w postaci węglanu metalu ziem alkalicznych na rdzeniu z platyny i niklu. Przy nagrzewaniu powstaje najprzód tlenek niklu i tlenek ziem alkalicznych, następnie zaś związek, zawierający nikiel i tlenek metalu ziem alkalicznych i rozpadający się znowu na nikiel i tlenek.

Proponowano również ciało metalowe na powierzchni nieco utleniać dla nadania mu szorstkości i zanurzać je następnie w kąpiel roztopionych wodorotlenków ziem alkalicznych.

Trudności znanych sposobów polegają

na tem, że warstewka materiału czynnego rozkłada się częstokroć niejednostajnie i że ze związków metali ziem alkalicznych, stosowanych obecnie, wyzwalają się częstokroć substancje, nadżerające rdzeń metalowy, albo wpływające szkodliwie w inny jakikolwiek sposób na wyładowanie. W wypadku użycia na rdzeń metalu nieszlachetnego zachodzi np. w obecności nadmiaru tlenu obawa, że rdzeń ten zostanie tak nadżarty, iż wkrótce się przepala. Dalsze trudności następczą pewne stadia obróbki, którym katoda tlenkowa podlega, co jeszcze powiększa możliwość uszkodzeń i odpadania warstewki czynnej. Przy posługiwaniu się rdzeniem z metalu nieszlachetnego mogą również z tlenku ziem alkalicznych i materiału rdzenia powstawać związki stałe, nierozpadające się wskutek nagrzewania.

W opisie poniższym przez „rdzeń” rozumie się zarówno drut rdzeniowy, na którym mieści się czynny tlenek, jak również ciało wszelkiej innej formy, na którym ma spoczywać tlenek czynny.

Wynalazek niniejszy ma na celu usunięcie wskazanych powyżej niedogodności, ułatwienie wytwarzania katod tlenkowych i osiągnięcie dobrego przylegania czynnej warstewki tlenkowej do ciała.

Ponadto zmierza on do umożliwienia stosowania metali nieszlachetnych jako podłoża warstewki tlenkowej bez obawy, że podłoże to mogą osłabić szkodliwe składniki użytej warstewki.

W myśl wynalazku niniejszego ciało metalowe utlenia się na powierzchni przynajmniej częściowo i doprowadza się je do zetknięcia z jednym lub kilku metalami ziem alkalicznych w ten sposób, że na powierzchni ciała powstają tlenki tych metali. Pokazało się, że metal ziem alkalicznych, doprowadzony do zetknięcia z utlenionem ciałem metalowym, przekształca się całkowicie lub prawie całkowicie w tlenek, czemu sprzyja zapewne w wysokim stopniu

warstewka tlenkowa ciała, aczkolwiek możliwe jest utlenienie, przynajmniej częściowo, zapomocą tlenu, unoszącego się w sąsiedztwie ciała metalowego. Pokazuje się również, że wytworzona w ten sposób warstewka tlenku ziem alkalicznych silnie przylega do rdzenia, co może być skutkiem oddlenienia warstewki utlenionej, które powierzchnię ciała czyni porowatą, i osiadania tlenku czynnego w owych porach.

Najpraktyczniej jest użyć na rdzeń metalu nieszlachetnego o punkcie topliwości niezbyt niskim, jak np. wolframu, molibdenu, niklu lub t. p., albo stopu podobnych metali. W szczególności wolfram jest bardzo odpowiedni. Drut wolframowy stosowany jest w przemyśle w różnych grubościach i bywa nadzwyczaj cienki. Wykazuje on wielką wytrzymałość na rozciąganie, co posiada szczególniejszą doniosłość dla drutów cienkich. Nawet w wypadku, gdy ciało metalowe nie ma kształtu drutu, wolfram wykazuje pewne dogodności. Tak np. łatwo się on utlenia, a powstały tlenek niełatwo się ulla. Ponieważ wolfram posiada wysoki punkt topliwości, jest on przeto mało wrażliwy na nadżeranie, które mogłaby wywoływać warstewka czynna w temperaturze pracy katody tlenkowej.

Metale ziem alkalicznych można doprowadzać do zetknięcia z ciałem utlenionem w sposób najrozmaitszy. Można np. umieszczać na jego powierzchni łatwo rozkładający się związek metalu ziem alkalicznych, który nie zawiera tlenu i wyzwala ten metal przy nagrzewaniu.

Można więc np. umieścić na rdzeniu związek azotowy metalu ziem alkalicznych, np. trójazotek barowy (BaN_3), który przechodzi przy nagrzewaniu w azotek barowy, bar i azot. Uwolniony w ten sposób bar zapewne utlenia i utrzymuje warstewka utleniona rdzenia.

Stwierdzono jednak, iż jest rzeczą korzystniejszą otoczyć ciało metalowe, po

utlenieniu go, parą metalu ziem alkalicznych. Stosowanie ostatniego sposobu wykazało, że metal w postaci pary jest bardzo czynny i łatwo jest pochłaniany przez rdzeń, na którym osiada w postaci tlenku.

Dalszą zaletę sposobu stanowi jednostajność otrzymanej warstewki ciała czynnego, tudzież czystość tejże oraz brak wszelkich domieszek, co jest warunkiem dobrego działania katody tlenkowej.

W myśl jednej z odmian wynalazku metal ziem alkalicznych doprowadza się do zetknięcia z ciałem utlenionem podczas wypróżniania rurki; jest to o tyle dogodne, że wyzwalające się zanieczyszczenia zostają natychmiast odpompowane i że w razie zastosowania metalu w postaci pary stykanie się go z rdzeniem może się odbywać w samej rurce bez potrzeby uciekania się do odrębnej przestrzeni wypróżnionej.

Metal ziem alkalicznych można wprowadzać do rurki w postaci łatwo rozkładającego się związku. Związek ten można ogrzewać podczas wypróżniania rurki w ten sposób, że rozkłada się on i wyzwolony metal doprowadza się w postaci pary do ciała utlenionego. W tym celu materiał rozkładany można umieścić na jednej lub kilku elektrodach, a rozkład i odparowywanie skutecznie zapomocą nagrzewania tychże podczas odgazowywania.

Aczkolwiek specjalne nagrzewanie ciała metalowego nie jest niezbędne, to jednak pewne niezbyt wysokie podniesienie temperatury rdzenia jest pożądane. Prawdopodobnie ułatwia ono reakcję pomiędzy metalem ziem alkalicznych i utlenioną powierzchnią rdzenia.

Katoda tlenkowa, wytworzona w myśl wynalazku niniejszego, posiada pewne zalety. Stykanie się metalu ziem alkalicznych z warstwą spodnią zapobiega możliwości oddziaływania na tę warstwę materiałów szkodliwych, np. nadmiaru tlenu. Warstewka czynna przywiera nadzwyczaj silnie do powierzchni, zapewniając wielką

zdolność emisyjną i trwałość katodom tlenkowym, wytworzonym według wynalazku.

Dla uzyskania korzystnego działania katody tlenkowej zaleca się poddawanie drutu procesowi „dojrzwiania”. Uskutecznia się on np. w ten sposób, że drut doprowadza się stopniowo do wysokiej temperatury i w temperaturze tej pozostawia czas niejaki. Obróbka ta znacznie podnosi zdolność emisyjną katody.

Rurkę elektronową w myśl wynalazku niniejszego, znamionuje katoda tlenkowa, wytworzona stosownie do opisanego wyżej sposobu. Jeżeli warstewka czynna wytwarza się na rdzeniu katody w ten sposób, że do zetknięcia z tym rdzeniem doprowadza się para metalu ziem alkalicznych podczas wypróżniania rurki, to metal ziem alkalicznych osadza się nie tylko na rdzeniu, ale i na innych częściach wewnętrznych rurki, np. na drutach biegunowych i na ściankach. Pokazuje się jednak, że osad ten nie wprowadza w większości zastosowań żadnych zakłóceń, lecz owszem może on nawet oddziaływać korzystnie jako materiał, oczyszczający próżnię lub gazy, wypełniające rurkę.

Wynalazek niniejszy wyjaśnia przykład poniższy, do którego jednak nie ogranicza się zakres zastosowania wynalazku.

W rurce elektronowej umieszcza się w charakterze rdzenia katody drut wolframowy, który ogrzewa się do temperatury około 600° C w powietrzu i w ten sposób utlenia, przyczem utlenianie można skutecznie jednak i innymi sposobami. Inna elektroda, np. anoda, zaopatruje się na stronie, zwróconej do katody, w drobną ilość związku metalu ziem alkalicznych, np. trójazotku barowego. Rurkę wypróżnia się następnie, przyczem anoda doprowadza się do temperatury około 1100 — 1200° C dla usunięcia pochłoniętych przez nią gazów. Umieszczony na tej elektrodzie związek metalu ziem alkalicznych rozpada się pod wpływem nagrzewania. Trójazotek barowy

rozkłada się np. w temperaturze około 150 — 250° C, a już w temperaturze 500° C ulatnia się zwolniony bar. Wskutek powyższego nagrzewania podczas wypróżniania rurki drut, służący za rdzeń katody, nagrzewa się już o tyle (około 450 — 500° C przy środkowym położeniu katody wewnątrz anody), że odrębne nagrzewanie katody staje się zbyt ciężkim. Bar osiada na rdzeniu i przetwarza się w tlenek, przy czem prawdopodobnie zachodzi znaczne oddlenienie utlenionego metalu. Para baru osiada również na ściankach, drutach biegunowych, a zapewne i na katodzie. Podczas pracy rurki bar metaliczny, znajdujący się ewentualnie na katodzie, ulatnia się lub, z pomocą utleniowej warstewki na powierzchni ciała metalowego, szybko przetwarza się w tlenek baru.

Inna metoda osadzania tlenku ziem alkalicznych na katodzie polega na tem, że umocowane na tak zwanej nóżce rurki elektronowej elektrody zanurzają się w łatwo rozkładający się związek, np. trójazotek barowy. Po wlutowaniu nóżki w rurkę bar doprowadza się do zetknięcia z katodą w trakcie wypróżniania rurki, zarówno wskutek rozkładu trójazotku, znajdującego się na katodzie, jak również wskutek parowania z jednej lub kilku pozostałych elektrod.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania katod tlenkowych do rurek wyładowawczych, znamien-

ny tem, że ciało metalowe utlenia się na powierzchni przynajmniej częściowo, poczem do zetknięcia z niem doprowadza się jeden lub kilka metali ziem alkalicznych tak, że na powierzchni ciała powstaje tlenek metalu ziem alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że na ciało metalowe stosuje się wolfram.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że ciało metalowe otacza się po utlenieniu parą metalu ziem alkalicznych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tem, że metal ziem alkalicznych doprowadza się do zetknięcia z ciałem utlenionem podczas wypróżniania rurki.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że w rurce umieszcza się łatwo rozkładający się związek metalu ziem alkalicznych i nagrzewa się go podczas wypróżniania rurki w ten sposób, że związek ten rozkłada się, przy czem wyzwolony metal ziem alkalicznych styka się wskutek wyparowania z metalowem ciałem utlenionem.

6. Sposób według zastrz. 3 — 5, znamien-ny tem, że metalowe ciało utlenione poddaje się podczas zetknięcia z metalem ziem alkalicznych nagrzewaniu.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.