

P. 6817.-

RGR 2752.-  
Diffenderfer -6/28/47.



- 8 JUN. 1948

- 8 JUN. 1948

184022

184022

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E            D E            I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RADIO CORPORATION OF AMERICA, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA MANUFACTURA DE ELEMENTOS DE METAL CARBONIZADO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a metal revestido de carbono para usarlo cuando se desea buena emitan-  
cia térmica o buena potencia radiante de calor, por ejemplo, en dispositivos evacuados, tales como los de descarga eléctrica en que las partes metálicas o elementos irradian calor



184322

5 en el vacío durante el funcionamiento del dispositivo. En dispositivos de descarga electrónica como los tubos de radio, este metal carbonizado es particularmente útil para elementos de tubo, tales como ánodos o placas carbonizados, para radiadores de calor sujetos a elementos de tubo, tales como rejillas, y para usos similares. Se refiere además el invento a material de metal o placa carbonizado para electrodos, destinados a dispositivos de descarga eléctrica, a métodos de hacer dicho material y a electrodos carbonizados perfeccionados tales como placas o ánodos para su uso en dispositivos de descarga termiónicas.

10 En los dispositivos de descarga electrónica las partes metálicas, salvo los elementos emisores de electrones se mantienen por lo general lo más fríos que sea posible. A este fin, en dispositivos de descarga termiónica, 15 tales como tubos de radio, estos otros electrodos más fríos, tales como rejillas, placas, y otros que reciben la corriente electrónica o están sometidos a ella durante el funcionamiento, se ennegrecen para aumentar su emitancia térmica o su poder de irradiar calor, usualmente mediante una capa 20 de alguna forma de carbono. Por razones de economía en la fabricación en gran escala se carbonizan usualmente tiras largas de metal de electrodos en hojas por un procedimiento continuo, y luego se hacen los electrodos de la tira carbonizada. Se ha empleado ampliamente níquel como metal para 25 los electrodos. Los metales ferrosos, tales como acero o hierro dulce o aleaciones de hierro, son mucho más baratos que el níquel y podrían usarse si se carbonizaran satisfac-



184022

toriamente, pero no pueden carbonizarse con buenos resultados. El procedimiento corriente de carbonizar por gas en el cual el metal se calienta en una atmósfera hidrocarburada a una temperatura a la cual el hidrocarburo se descompone y  
5 deposita carbón en el metal no es satisfactorio cuando se aplica a metales ferrosos. La temperatura que es necesaria para obtener de la atmósfera hidrocarburada la clase de carbono debida es tan alta que hay cierta carburación o temple superficial del metal ferroso, que es indeseable por  
10 varias razones prácticas. La carbonización por gas templea el acero, incluso cuando éste tiene una delgada capa de níquel, y menoscaba la fuerza del metal. Como los electrodos deben hacerse con gran precisión, la formación a estampa es difícil, a no ser que la tira carbonizada sea completa-  
15 mente dúctil y prácticamente inelástica. Cualquier carburación de una tira de metal ferroso disminuye su ductividad y lo templea tanto que es excesivo el desgaste de las estampas que forman los electrodos.

El obtener por métodos comercialmente aceptables una capa bien adherente de carbono sobre una superficie metálica es difícil, porque aparentemente no puede alcanzarse por tratamiento térmico un verdadero enlace del carbono con el metal. Se han empleado varios expedientes, tales como el chorro de arena o acero, la corrosión y otros  
20 para asperizar la superficie del metal en el esfuerzo por mejorar la adherencia de la capa de carbono. La experiencia ha demostrado que la adherencia de dicha capa al metal y la emitancia térmica del electrodo revestido de carbono es  
25



1 84 022

función de la contextura de la superficie del metal y depende de ella más que de su aspereza.

El principal objeto del invento es proveer el metal, tal como un material de placas o electrodos, de una superficie de nueva contextura a la cual un revestimiento tal como de carbono se adhiere más firmemente que a las superficies obtenidas por los métodos ordinarios, y que, cuando se reviste de carbono, especialmente carbono total o parcialmente en forma de graafito coloidal, tenga una emitancia térmica o poder radiante de calor considerablemente mayor que el del mejor material carbonizado usado comercialmente de la clase corriente, y se aproxima mucho al de un cuerpo negro.

Otro objeto del invento es ofrecer un metal ferroso recoocido tal como acero dulce, una capa de carbono firmemente aplicada de manera que el carbono no afecta a las propiedades del metal ni las modifica en modo alguno.

Otro objeto del invento es ofrecer un electrodo satisfactoriamente carbonizado y comercialmente útil de metal ferroso u otro que puede, si se quiere, tener una emitancia térmica mayor del 90% de la de un cuerpo negro.

Otro objeto del invento es ofrecer un material de electrodos que comprende una tira u hoja de metal ferroso u otro, que prácticamente es del todo blando, se configura fácilmente a estampa formando electrodos de dimensiones precisas, tiene una superficie relativamente blanda compleible en las estampas formadoras, y con preferencia tiene una capa de pintura de carbono tan firmemente adherente



184022

que resiste la elaboración del material en las estampas de formar electrodos.

Otro objeto de este invento es ofrecer un procedimiento sencillo, rápido y continuo para tratar una tira de acero o metal similar para formar en su superficie una capa o matriz esponjosa y porosa de nueva contextura a la cual se adhiere muy firmemente un revestimiento, tal como de carbono, y con la cual una capa de carbono forma metal carbonizado de emisividad térmica muy próxima a la de un cuerpo negro.

Con arreglo al presente invento, una base de metal en hojas, con preferencia aunque no necesariamente un metal ferroso tal como acero dulce, aunque puede también usarse otro metal, por ejemplo níquel, se reviste superficialmente uniendo a una de sus superficies, o a las dos, una capa o matriz porosa muy adherente unida con la base y compuesta de finas partículas metálicas concrecionadas entre sí para dejar vacíos que forman poros finos. En la realización preferida las partículas metálicas son esponjas metálicas que tienen poros y grietas microscópicos, y que se concrecionan entre sí y con la masa metálica para formar una masa coherente unida molecularmente a la base y que tiene una nueva contextura y porosidad o esponjosidad por la porosidad debida a los diminutos poros o huecos entre las partículas concrecionadas con la base y entre sí, y también con la porosidad microscópica de las partículas individuales o esponjas metálicas. La matriz puede componerse de partículas que sean casi todas del mismo tamaño

- 8 JU



184022

aproximadamente, o componerse de una mezcla de partículas de tamaños distintos. La superficie de la matriz de la base a cubrir es usualmente áspera e irregular con una multitud de pequeños hoyos y depresiones, y también de huecos microscópicos en la superficie de las esponjas porosas o partículas de metal. La capa o matriz de partículas porosas pequeñas concrecionadas o esponjas de metal, tiene nueva textura y estructura, y se prefiere porque se ha comprobado que retiene una capa, por ejemplo de carbono, mucho más firmemente que la matriz porosa compuesta de partículas sólidas finas de metal concrecionadas entre sí y unidas a la base de metal.

Las finas partículas de metal de la matriz se obtienen muy bien por la reducción controlada sobre el terreno a base de partículas finas de óxido del metal que constituye las partículas. Por ejemplo, para obtener la forma preferida de matriz compuesta de partículas porosas, se distribuye óxido metálico finamente triturado, con preferencia óxido de níquel, uniformemente sobre la superficie de la base y en contacto con ella como una capa de óxido en polvo con los granos de éste en contacto entre sí y retenidos en la base de fundación por un aglutinante que desaparece cuando se calienta moderadamente. El óxido en polvo se reduce a níquel metálico calentando el metal de la tira con la capa de óxido de níquel encima, en una atmósfera reductora, por ejemplo, hidrógeno, con preferencia a unos 800-1100°C, hasta que los granos de óxido de níquel se reducen sin fusión a diminutas esponjas de níquel que tienen

- 8 JUL



184022

poros y grietas microscópicos. La temperatura a que se reduce el óxido de níquel es lo bastante alta para formar esponjas de níquel conforme se reducen los granos de óxido de níquel en polvo, pero es demasiado baja para fundir el níquel reducido en forma de masa sólida. Estas esponjas de níquel porosas individuales retienen eficazmente su individualidad aunque se concrecionan entre sí y con la base sólida de metal. Como resultado, la base de metal tiene una capa o matriz superficial de níquel metálico que es de contextura nueva, blanda, bien enlazada con la tira de base, y porosa por los diminutos huecos entre las esponjas metálicas y también por los poros microscópicos de las mismas. La base metálica revestida de nuestra nueva matriz constituye una fundación que si se carboniza debidamente, produce un electrodo carbonizado superior a la clase corriente. Un revestimiento tal como de carbono, compuesto con preferencia por gran parte de grafito coloidal, aplicado y cubriendo a dicha matriz resulta ser excepcionalmente adherente. La adherencia de las partículas de carbono a la matriz es mayor que su cohesión entre sí, y de aquí que la capa de carbono no se pueda quitar como hojas o copes, sino únicamente como polvo de carbono cuyas partículas se adhieren muy fuertemente a la fundación. Este electrodo carbonizado retiene la capa de carbón insólitamente bien, y tiene una emitancia térmica o poder radiante de calor que puede ser hasta de un 98% de la de un cuerpo negro.

La tira de fundación se hace con preferencia por un procedimiento continuo, en el cual la tira de base

- 8 JU



184022

5 metálica, revestida de una capa de óxido de níquel pulveriza-  
do, se hace pasar por un horno de hidrógeno en que el óxido  
se reduce, con preferencia a tal temperatura y en condiciones  
tales que el níquel metálico reducido forme partículas poro-  
sas o esponjas de níquel concrecionadas entre sí y enlazadas  
con la base produciendo así una fundación compuesta de una  
hoja de metal revestida de una capa o matriz de la contextura  
y estructura deseadas.

10 El carbono puede aplicarse a la fundación de  
varias maneras, con preferencia como una clase de pintura  
carbonosa compuesta de grafito muy finamente dividido, negro  
de humo u otra forma de carbono suspendida en un aglutinante  
poco denso. La pintura de carbono puede aplicarse de cual-  
quier modo conveniente, por ejemplo, por pulverización, a bro-  
15 cha o por inmersión, pero con preferencia por un procedimien-  
to de revestimiento de arrastre continuo, en el cual la fun-  
dación con la nueva matriz porosa tiene forma de una tira  
que se hace pasar por una suspensión poco densa de grafito  
coloidal en un vehículo tal como alcohol, al cual se puede  
20 añadir algo de nitrocelulosa o aglutinante similar. Si se  
desea un revestimiento muy negro, puede añadirse algo de  
negro de humo muy finamente dividido. La suspensión es de  
viscosidad tan baja que es rápidamente absorbida por la ma-  
triz porosa, lo mismo que la tinta lo es por el papel secan-  
25 te, y esto impregna la matriz con carbono muy finamente di-  
vidido y además cubre la superficie de la matriz con una  
capa de la pintura de carbono. La fundación se seca, dejando  
en ella una fina capa de pintura de carbono o grafito, con



- 8 JUN 1954

184022

una superficie que usualmente tiene en general el mismo contorno que la superficie áspera e irregular de la matriz. Cuando el vehículo de la pintura de carbono se expulsa queda en la fundación un revestimiento de carbono que está prácticamente unido al metal.

Nuestro invento se comprenderá mejor por la siguiente descripción en relación con los dibujos adjuntos en los cuales solo para fines de ilustración se representa una realización del invento en un elemento carbonizado tal como un ánodo o placas de un tubo termiónico y el método preferido de hacer el material de ánodos o placas del cual se hacen estos terminados, y en los cuales:

La figura 1 representa la superficie de la matriz porosa vista en un fotomicrografo con un aumento de mil diámetros.

La figura 2 muestra la estructura de la matriz como se ve en un fotomicrografo con un aumento de mil diámetros en sección transversal.

La figura 3 representa en escala muy aumentada la superficie de la matriz compuesta de esponjas metálicas concrecionadas entre sí dejando vacíos y poros diminutos.

La figura 4 es en escala muy aumentada un corte de la estructura de matriz representada en la figura 3.

La figura 5 representa una porción de la base revestida de óxido de níquel según se ve en corte en un fotomicrografo.

La figura 6 representa en corte la base con una matriz formada de revestimiento de óxido de níquel de



184022

la figura 5 y vista como en un fotomicrografo sobre el cual se representa meramente para que se vea el revestimiento de carbono del elemento terminado.

5 La figura 7 es una vista de una parte de placa carbonizada que tiene dos salientes profundos y cuatro curvas en ángulo recto y construída con éxito en gran escala según nuestro invento.

10 La figura 8 es un corte fragmentario de la tira al dejar el aparato con una capa de carbono pintada en la misma.

La figura 9 muestra en parte esquemáticamente un ejemplo del aparato adecuado para practicar nuestro procedimiento continuo y

15 La figura 10 es un detalle del dispositivo.

Una realización específica del invento se ve en una placa o ánodo carbonizado que tiene, como se indica en el dibujo, una fundación de metal que comprende una base de metal no poroso 10, con preferencia una hoja de metal ferroso, como acero dulce o laminado en frío de unas cinco 20 mils. de grueso, revestida de una matriz metálica porosa 11 compuesta predominantemente de esponjas de níquel o partículas porosas de níquel 12 con poros microscópicos 13 y unidas firme y molecularmente a la base 10 y también concrecionadas entre sí. Los fotomicrografos muestran que los poros 25 13 son usualmente de un tamaño medio como de una décima de micra. Las esponjas de níquel o partículas porosas de níquel conservan en general su individualidad y se concrecionan entre sí con huecos 14 entre ellas que forman diminutos



1 84 022

poros capilares 15 muchos de los cuales se extienden al través de la matriz hasta la base 10. Estos poros 15 son en general de muchas veces el tamaño de los poros microscópicos 13 de las esponjas de níquel, y a menudo pueden ser del tamaño  
5 aproximado de las partículas de níquel. Hemos descubierto que podemos aplicar a la matriz un revestimiento de carbono con preferencia pero no necesariamente tan delgado que la superficie exterior sea en general del mismo contorno que la  
10 cara interna entre la matriz y la capa de carbono y por tanto del mismo contorno general que la superficie de la matriz porosa 11, consiguiendo así un electrodo carbonizado con emitancia térmica o poder radiante de calor del 90 al 98% del de un cuerpo negro, con la capa de carbono de tal carácter y tan firmemente adherida que prácticamente no hay descascarillado,  
15 formación de copos o pérdida importante de carbono en el uso.

Las partículas de níquel microscópicamente porosas o esponjas de níquel 12 concrecionadas entre sí forman una matriz de nueva textura que está unida a la base y se ha comprobado que usa un revestimiento tal como de carbono  
20 más firmemente a la base metálica de lo que se conseguía en la práctica comercial previamente conocida usando superficies asperizadas en la forma ordinaria. La adherencia del carbono al metal no depende sólo del grado o medida de la aspereza de la superficie metálica. Son mucho más importantes el carácter de la aspereza y la textura de la superficie. La asperización mecánica de una superficie metálica por un solo chorro  
25 de arena o de acero deteriora el metal y disminuye su ductilidad en el trabajo en frío, y produce una superficie



184022

sólo una mitad aproximadamente de áspera que la superficie de la matriz ll, y de una contextura que no une el carbono con el metal tan bien como la matriz porosa ll. El chorro aumenta el desgaste, porque las partículas muy finas del material de chorro se adhieren a menudo al metal del electrodo. El chorro repetido de arena o acero para aumentar la aspereza de la superficie deteriora al metal aún más, no mejora la contextura para retener el carbono, y no es factible a causa de coste y de otros inconvenientes. Una tira oxidada de níquel o de acero chapado de níquel tiene sólo una superficie muy ligeramente áspera que no posee la debida contextura para retener el carbono tan firmemente como la matriz de nuestro invento. La repetida oxidación y reducción del níquel aumenta en cierta medida la aspereza de la superficie pero no mejora la contextura para retener el carbono, hace quebradizo el níquel y no es factible comercialmente en gran parte debido al coste.

La matriz ll de esponjas de níquel microscópicamente porosas se forma del mejor modo aplicando a la base una capa no compacta de óxido de níquel en polvo en un aglutinante, como se indica en la figura 5, y reduciendo el óxido de níquel en condiciones y temperatura tales que el óxido se reduzca sin fusión para formar las esponjas de níquel en su sitio sobre la base y al propio tiempo para unir las molecularmente a la base y concrecionarlas entre sí dejando entre ellas diminutos huecos. La capa de óxido de níquel puede formarse sobre la base de diversos modos, con preferencia por medio de un lodo o suspensión del óxido en polvo en un



184022

aglutinante, y puede aplicarse de varias maneras, como a brocha, por pulverización o sumergiendo la base en la suspensión. Una pulverización seca da por resultado una matriz de superficie muy áspera y una pulverización húmeda produce una superficie más lisa. La forma preferida de aplicar el óxido es por el procedimiento de revestimiento de inmersión o arrastre, en el cual la base se reviste haciéndola pasar por un baño de la suspensión y luego secando la capa. El óxido de níquel comercial adecuado para la práctica del invento puede obtenerse en el comercio como una mezcla de óxidos níqueloso y níquelico,  $NiO$  y  $Ni_2O_3$ , y se cree que está preparada de un mineral natural por refino para eliminar azufre y otras impurezas. El óxido se tritura con preferencia en el molino de bolas hasta un polvo tan fino que la mayoría de los granos son de unas dos micras de diámetro y menos de 5% de los granos son más grandes de 5 micras aunque una pequeña parte del polvo puede en algunos casos contener granos mucho mayores. Una hornada típica de óxido de níquel pulverizado en el molino de bolas se componía de 80 a 85% aproximadamente de granos o partículas de unas 2 micras de diámetro, 5% o más de partículas entre 2 y 5 micras, y el resto de partículas que variaban de diámetro desde 5 o 6 micras hasta 16 micras. Estos granos o partículas de óxido de níquel se reducen a esponjas de níquel que usualmente son aproximadamente del mismo tamaño que las partículas de óxido de níquel de que se forman. Estas esponjas concrecionadas producen una matriz de superficie de granos finos muy uniformes que se ve mejor en la figura 1, de color gris claro y como



184022

dos veces más áspera que una superficie de níquel insuflada con arena sola. Es evidente que puede tenerse una superficie más áspera empleando granos de óxido mayores. Para el revestimiento de inmersión o arrastre de la base con óxido de níquel se han obtenido buenos resultados con un lodo de óxido de níquel en polvo suspendido en un aglutinante volátil compuesto de acetato butílico o amílico altamente volátil y algo de nitrocelulosa. Proporciones adecuadas son de unos 1500 gramos del polvo de óxido de níquel por unos 700 g. de acetato amílico y 35 g. de nitrocelulosa de 40 segundos. Puede añadirse algo de metanol, por ejemplo 250 g. para obtener la debida viscosidad del aglutinante. Este lodo reviste la base por igual cuando se seca deja una capa adecuada de óxido de níquel adherido a la base. Hemos descubierto que se obtienen buenos resultados cuando este aglutinante tiene una viscosidad de unos 30 a 35 c.p.s. a 23°C, o con una pipeta normal de 145 a 170 segundos por 100 cm<sup>3</sup> de aglutinante a 23°C.

El óxido de níquel se reduce con preferencia calentando la base revestida de óxido que se ve mejor en la figura 5, en una atmósfera reductora con preferencia de hidrógeno a temperaturas y tiempos que oscilan entre unos 800°C durante unos 10 minutos a 1100°C por medio minuto aproximadamente, lo cual ordinariamente reducirá las partículas de óxido de níquel a esponjas de níquel. Un procedimiento deseable y conveniente es calentar a unos 900°C durante cosa de un minuto. La cantidad preferida de níquel reducido que constituye la matriz es de unos 5,5 miligramos por cm<sup>2</sup> de la superficie cubierta por la matriz, lo cual produce una matriz.



- 8 JUN 1948

184022

5 como de un mil de grueso a cada lado de la base. Se forman  
buenas esponjas de metal a unos 900°C que están por debajo  
de la temperatura de transformación del acero dulce de la  
base II. Donde la base de acero es una tira de acero dulce,  
10 por ejemplo, de unos 5 mils de grueso, se puede hacer pasar  
por un horno reductor del tipo corriente de unos 1.75 metros  
de largo y velocidad de unos 2.25 metros por minuto, mante-  
niéndose toda la longitud del tubo a temperatura que calien-  
ta la tira a la temperatura recomendada. En estas condiciones  
15 el metal de la base, particularmente si es de acero dulce,  
queda reducido prácticamente del todo y casi del todo blando,  
y usualmente tiene una elasticidad despreciable, como de unos  
18 a 20 grados en comparación con una elasticidad de unos  
50 a 60 grados de la tira de acero revestida de níquel carbo-  
nizada con gas. El ensayo de elasticidad es bien conocido,  
y un ensayo aceptado se describe en una publicación de la  
American Society of Testing Materials, ensayo B-155.

Dentro de un campo de temperatura de 800 a  
1000°C, el óxido de níquel se reduce sin fusión para pro-  
20 ducir las esponjas de níquel que se concrecionan entre sí  
y están enlazadas molecularmente con la base por cualquier  
aleación de níquel y hierro que se forma en las caras inter-  
nas de las esponjas de níquel y la base de acero. a tempera-  
turas superiores al punto de transformación de la mayoría de  
25 los aceros dulces, que es de unos 930°C, puede ocurrir cierta  
distorsión de la tira de acero y modificación de las propieda-  
des del mismo, por ejemplo, la ductilidad. a estas temperatu-  
ras más altas los granos del óxido de níquel pueden reducirse



184022

a partículas metálicas sólidas, produciendo así una matriz que es porosa por los huecos de las partículas sólidas y retiene muy bien la capa de carbono, pero no tan bien como una matriz compuesta de esponjas de níquel. También puede 5 obtenerse una matriz de partículas sólidas reduciendo el óxido de níquel a temperatura más baja, por ejemplo, 750°C, durante tiempo mucho más largo, como media hora, lo cual usualmente no es factible comercialmente por razón del coste. Durante la reducción hay alguna pérdida de volumen en la 10 capa de óxido de níquel/cuando pierde su oxígeno y aglutinante y las partículas de níquel se concrecionan entre sí dando por resultado la formación de una matriz porosa a modo de tejido con diminutos poros y huecos.

La matriz de partículas porosas concrecionadas es más: bien blanda y compresible en cosa de un 50%, y 15 no contiene partículas abrasivas duras. Esta matriz porosa de níquel puede deformarse y pulirse con un bruñidor de cobre, níquel, latón o aún de madera blanda, y puede comprimirse en medida considerable por la presión de las estampas 20 formadoras de placas, de manera que el desgaste de estas últimas al configurar la fundación en electrodos, es ligero.

Una base metálica revestida de una matriz porosa según nuestro invento y sin revestimiento es un material útil para muchos fines, especialmente en dispositivos de des- 25 carga electrónica. Como el material está bien recocido y bien desgasificado, es adecuado para hilos y otros elementos de dispositivos termiónicos, y como retiene el revestimiento muy firmemente, es adecuado para elementos revestidos tales



184022

como rejillas revestidas de carbono y si la base es níquel para cátodos filamentosos y manguitos catódicos revestidos de óxido.

5 La capa de carbono 17 puede aplicarse a la base de varias maneras conocidas. La fundación con una base de níquel 10 puede carbonizarse por gas con buenos resultados. Si la base 10 es un metal ferroso, como el acero o el hierro duros, solos o con delgado chapeado de níquel, la capa de carbono debe aplicarse sin someter la base a tratamiento térmico en presencia de carbono. Con preferencia, éste se aplica 10 tratando la matriz con una suspensión o lodo poco densos de carbono muy finamente dividido, tal como grafito coloidal, en el cual, como se ve en fotomicrografos, las partículas oscilan de tamaño entre una micra aproximadamente y una pequeña fracción mucho menor de una décima de micra, y por 15 tanto gran número de ellas son menores que los poros microscópicos 13 de las esponjas de níquel. Hemos conseguido buenos resultados revistiendo por inmersión o arrastre la fundación con una clase de pintura de carbono compuesta de un lodo de 20 alcohol-dag, que es una suspensión de grafito coloidal en alcohol, y una pequeña cantidad de aglutinantes de nitrocelulosa, que desaparece al calentar a temperaturas moderadas, por ejemplo, 200°C. Un ejemplo ilustrativo de un lodo de carbono adecuado es de unos 200 g. de alcohol-dag, que 25 es 160 g. de metanol y 40 g. de grafito coloidal mezclados con unos 200 cm<sup>3</sup> de un aglutinante secador medio compuesto como de una parte de peso en húmedo de aproximadamente partes iguales de nitrocelulosa de 1/2 y 40 segundos, y unas



1948

184022

12 1/2 partes de peso de acetato amílico y diluidos con unos  
250 cm<sup>3</sup> de acetato butílico y 200 cm<sup>3</sup> de metanol. La matriz  
tiene un grado y clase de porosidad tales que absorbe la poca  
densa suspensión de alcohol-dag casi lo mismo que el secante  
5 absorbe la tinta. Con este lodo puede hacerse un electrodo  
carbonizado con una capa de carbono negro-grisáceo que es  
muy eficaz. Para un revestimiento de carbono más negro para  
dar la óptima radiación de calor, en lugar de los 200 g.  
alcohol-dag puede emplearse una mezcla de 100 g. del mismo  
10 y 100 g. de negro de humo. La fundación se humedece a fondo  
con el lodo y se seca, dejando como se ve en la figura 8,  
la fundación cubierta de una delgada capa muy adherente de  
de pintura de carbono compuesta de un carbono finamente di-  
vidido y de una pequeña cantidad de aglutinante.

15 Los elementos tubulares, , tales como placas,  
se hacen de la fundación revestida, con preferencia dándoles  
forma en estampas de la manera ordinaria. La capa seca de  
de pintura de carbono es tan adherente que no se deteriora  
en las estampas y en general estas no necesitan lubrican-  
20 te. Cuando el electrodo terminado es de forma complicada,  
por ejemplo el de la figura 7, con porciones dobladas muy  
hondo y vueltas bruscas, puede ser aconsejable cierta lubri-  
ficación de las estampas y en tal caso puede ser conveniente  
usar un lubricante tal como un aceite de máquina que no se  
25 ablanda a la nitrocelulosa.

El elemento revestido queda terminado y pron-  
to para usarlo al quitar el aglutinante de la capa seca de  
pintura de carbono, con preferencia calentando en un medio



184022

neutro o no oxidante. El aglutinante desaparece al calentar a temperatura moderada, tal como 200°C, dejando en el elemento tubular una capa de carbono delgada y muy bien adherida. Este calentamiento del elemento puede hacerse durante la evacuación del tubo en que se monta pero con preferencia se hace antes de montar el elemento tubular en el conjunto de electrodos.

En la práctica preferida, los elementos configurados y revestidos se queman en general a unos 800°C en hidrógeno durante unos 10 minutos para prepararlos para el uso. Esta combustión quita primero el aglutinante de la capa seca de pintura de carbono, y luego limpia y acaba el elemento. A esta temperatura y en estas condiciones, hay una carburización o modificación despreciables de la base por el carbono. El resultado es un elemento carbonizado, tal como una placa con un revestimiento de carbono cuya adherencia a la fundación es mayor que su cohesión. Esta capa no se descascarilla ni se desconcha ni se desprende en copos. Si se cepilla puede desprenderse como carbono en polvo pero no en forma de copos u hojas, como a menudo ocurre con los electrodos carbonizados corrientes.

El revestimiento de carbono del electrodo terminado es con preferencia lo más delgado posible para producir una buena superficie negra. Por ejemplo, se ha comprobado que un buen revestimiento pesa unos 2 mg por cm<sup>2</sup> de superficie de la fundación. aunque esta capa cubre completamente la matriz en profundidad apreciable, está unida muy firmemente a la base de la misma, y puede ser tan delgada



184022

que su superficie tenga prácticamente el mismo contorno que la superficie de la matriz metálica de la fundación. La capa de carbono es tan adherente que no puede rasparse mecánicamente de nuestro ánodo carbonizado sin desfigurar la matriz de metal poroso. Puede quitarse sin alteración importante de la estructura de la matriz quemando el ánodo carbonizado a unos 1000°C durante unos 10 minutos en hidrógeno, tal como hidrógeno de tubería, que contiene algo de vapor de agua. De este modo la matriz es virtualmente inalterada de los ánodos carbonizados puede descubrirse.

Los ánodos revestidos de carbono, por ejemplo hechos como arriba se describe, han resultado, en mediciones comparativas, tener emitancia térmica mucho más alta que los ánodos carbonizados corrientes. La emitancia térmica de un ánodo de carbono que incorpora nuestro invento es de un 90% y usualmente de un 95 a 96% de la de un cuerpo negro, al paso que la emitancia térmica de ánodos carbonizados comerciales ordinarios similares oscila entre 60% a algo menos de un 90% de la de un cuerpo negro. Estas mediciones comparativas, hechas en aire a 200°C para evitar posible oxidación son válidas hasta las temperaturas usualmente obtenidas por los ánodos durante el funcionamiento del tubo.

aunque hemos descrito la realización preferida de nuestro invento en la cual la base es una hoja de acero dulce, la matriz es de esponjas metálicas y la capa de carbono es una mezcla de grafito coloidal y negro de humo, debe entenderse que podemos usar otros metales para la base o la matriz, siempre que las partículas de metal de la matriz



- 8 JUN. 1948

184022

5 puedan reducirse del óxido en su lugar de la base y se unan  
molecularamente a la base y concrecionen entre sí con huecos  
capilares entre ellas, y que pueden usarse otras clases de  
revestimiento de carbono. Por ejemplo la base puede ser de  
níquel o de hierro chapeado de níquel y el óxido de hierro  
puede reemplazar a una parte del óxido de níquel cuando no se  
considera esencial que todas las partículas metálicas sean  
de estructura esponjosa.

10 Nuestro invento tiene notables ventajas comer-  
ciales, entre ellas una marcada reducción del precio. Con  
solo un calentamiento en hidrógeno el óxido metálico de la  
matriz se reduce en su sitio y las partículas metálicas re-  
ducidas concrecionan entre sí y con la base; puede usarse  
un metal de base poco costoso como hierro o acero y el revest-  
15 timiento de carbono puede aplicarse más rápidamente y a pre-  
cio más bajo que en la carbonización por gas, por ejemplo,  
en gran parte, porque la porosidad peculiar de la matriz le  
permite absorber muy rápidamente el lecho de carbono, como  
absorbe la tinta el papel secante, produciendo así en el  
20 elemento terminado una delgada capa de carbono muy adheren-  
te que cubre por completo la matriz. Por tanto, no puede  
carbonizarse satisfactoriamente el hierro sin un tratamiento  
térmico en presencia de carbono con la inevitable carbura-  
ción resultante y empeoramiento del metal. Por el invento  
25 el hierro no resulta empeorado mientras se carboniza, y en  
algunos aspectos queda mejorado por la desgasificación y  
recocido que sufre durante la reducción del óxido de níquel.

Entre los detalles estructurales y otros que



184022

distinguen un electrodo de metal carbonizado que incorpora nuestro invento de los electrodos de metal carbonizados de la técnica anterior, figuran una base de un metal recocido prácticamente del todo que, si es metal ferroso, tal como acero dulce, es prácticamente blando del todo y tiene una elasticidad de la mitad o al menos de la mitad de la de una base de un acero revestido de níquel carbonizado por gas, una matriz metálica porosa de nueva contextura sobre la base y que comprende partículas de metal concrecionadas entre sí y unidas molecularmente a la base, y en la matriz un revestimiento de carbono insólitamente adherente que no se descascarilla ni forma copos. Este electrodo carbonizado tiene una emitan-  
5  
10  
15  
20

cia térmica insólitamente alta, que puede ser, y es usualmente, de 90 a 98% de la de un cuerpo negro. El funcionamiento en tubos termiónicos de nuestras placas carbonizadas es tanto mejor que la de las placas carbonizadas corrientes, que algunos tipos deseables de tubos que no pueden hacerse con placas carbonizadas corrientes se pueden hacer con éxito con nuestras placas carbonizadas y no se pueden hacer comercialmente sin ellos.

El procedimiento preferido de poner en práctica nuestro invento es continuo, y en él en general una tira de acero se reviste por arrastre o inmersión de un lodo de óxido de níquel y la tira revestida se hace pasar por un  
25

horno reductor donde el óxido de níquel se reduce en su sitio sobre la tira para formar la matriz sobre ella y producir así la fundación que luego se reviste por arrastre o inmersión de la pintura o lodo de carbono para hacer el material



184022

de electrodos del cual se hacen rápida y económicamente con preferencia por moldeo en estampas, elementos de tubo tales como ánodos.

Este procedimiento continuo se comprenderá mejor por la siguiente descripción más detallada en relación con el dibujo especialmente las figuras 9 y 10. Este procedimiento base 10 en forma de una tira de acero dulce, como la que se conoce en el comercio por el número 1010, y para mayor comodidad de unas 5 mils de grueso, se saca de un carrete de suministro 20, se lleva alrededor de una polea 23, y se hace pasar por una cámara de lodo de óxido 24 que contiene el lodo de óxido de níquel arriba recomendado para el revestimiento por arrastre. Para aplicar el lodo en una capa delgada y uniforme, la tira 10 se hace pasar alrededor de una polea 25 de la cámara 24 y luego fuera de la cámara al través de un aplicador 26 que, como se ve mejor en la figura 10, puede ser un tubo con dos ranuras diametralmente opuestas ligeramente más grandes que la tira 10 que pasa por las ranuras con ligera holgura. El lodo de óxido de la cámara 24 se hace circular continuamente por el tubo mediante la bomba 27 y rebosa por las dos ranuras de nuevo a la cámara 24. Para obtener una capa de óxido uniforme a lo largo de la tira, las partículas de óxido deben mantenerse uniformemente dispersadas en la suspensión por la bomba, y el lodo debe mantenerse a viscosidad constante, lo cual puede hacerse convenientemente añadiendo desde un depósito 28 y por una válvula de aguja 29 una cantidad regulada de metanol u otro agente volátil al contenido de la cámara 24.



184022

La tira revestida de lodo de óxido sale del aplicador 26 y pasa verticalmente al horno secador vertical 30 que puede mantenerse a unos 200°C y en el cual se evaporan los componentes volátiles del aglutinante, y así mantiene la capa de óxido de níquel y la tira tan frías que la nitrocelulosa no desaparece. La tira, revestida de una capa secada de lodo de óxido de níquel, pasa del horno secador al horno reductor vertical 31 por una ranura o abertura del fondo ligeramente más grande que la tira y que solo deja la holgura bastante para impedir que se raspe el revestimiento seco de la tira. El horno reductor tiene una atmósfera de hidrógeno u otro gas reductor suministrado por una entrada 31a a presión ligeramente superior a la atmosférica, y se hace funcionar a una temperatura que mantiene la tira en el horno a la temperatura elegida dentro del campo de 800°C a 1100°C, causando así la descomposición de la nitrocelulosa y la reducción del óxido de níquel. a la temperatura elegida, las partículas de níquel resultante de la reducción concrecionan bien entre sí y se unen molecularmente a la tira de acero. La temperatura de la tira en el horno y su velocidad son tales que al paso que se consiguen buena adherencia del níquel reducido al acero por la fusión incipiente de aleación de níquel y hierro en las caras que se miran, el grueso del níquel reducido tiene la forma de una matriz porosa de esponjas de níquel porosas microscópicamente. El horno 31 es de tipo usual, de unos 1,75 metros de largo, y se mantiene aproximadamente a la misma temperatura de extremo a extremo. La tira puede hacerse pasar por el horno a velocidad de unos



184022

2.25 m. por minuto. La tira fría que entra en el horno caliente a esta velocidad está sometida a un aumento de temperatura bastante grande y súbito. Esta brusca pendiente de temperatura es ventajosa para producir la estructura deseada de la matriz de níquel. Un subproducto de la reducción es vapor de agua que tiende a ejercer una acción descarburadora y ablandadora sobre el acero.

La tira 10 sale del horno 31 como una fundación con un revestimiento de matriz de níquel metálico concrecionado que es blando, altamente poroso y unido a la tira de metal. La extrema porosidad puede mostrarse fácilmente marcando con tinta, que es absorbida casi completamente como por el papel secante. Con las tiras anteriores que conocemos las marcas de tinta se secan en la superficie y permanecen siempre visibles como si estuvieran en papel. Al dejar el horno la tira con superficie de níquel pasa por una cámara enfriadora 32, alrededor de la polea 33 encerrada en una caja hermética al gas, y baja por otra cámara enfriadora 34 de la cual sale por una ranura de fondo a la temperatura virtualmente de la habitación. Las dos cámaras enfriadoras y la caja para la polea 33 se mantienen llenas de hidrógeno del horno porque la cámara fría 32 se abre al horno y también a la caja que rodea a la polea 33.

Cuando la tira de fundación sale de la cámara enfriadora 34 está pronta para la aplicación de una capa por ejemplo de carbono. Puede almacenarse si se quiere y aplicarse la capa más tarde como operación separada. Nosotros preferimos hacer pasar la tira de fundación directamente hacia



184022

abajo a una cámara de aplicador de carbono 35 alrededor de la polea 36 de la cámara y arriba por otro aplicador 37 similar al 26, y por el cual fluye el lodo de carbono, mantenido a la viscosidad debida por un pequeño depósito de metanol 38 para suministrar metanol por una válvula de aguja 39 y se hace circular por el aplicador 37 mediante una bomba 40. La tira de fundación con una capa uniforme de pintura o lodo de carbono que ha entrado en los poros y grietas de la matriz y níquel como entra la tinta en el papel secante entra después en el horno secador 31 similar al horno 30 y mantenido a unos 200°C para producir una capa secada 18 de pintura de carbono sobre la matriz y cubriéndola. El aglutinante de lodo de carbono une entre sí las partículas de carbono en la superficie en los poros y en las grietas de la matriz de níquel. El carbono puede ser amorfo o grafitico según la naturaleza del carbono añadido a la suspensión en la cámara de aplicador 35. La tira de fundación con una capa secada de pintura de carbono 18, como se ve en la figura 8, sale del horno 21 y por la polea 22 va a un carrete, no representado y luego puede almacenarse como material del cual se pueden hacer electrodos y elementos de tubo. De este modo el carbono puede aplicarse a la tira con la superficie de matriz mucho más rápidamente que por procedimientos de carbonización por gas en los cuales el carbono se aplica depositando gases hidrocarburos. Una velocidad de unos 2.25 m. por minuto que es diez veces más rápida que el procedimiento de carbonización por gas se ha obtenido en nuestro invento.

Con una tira de acero de 5 mils el revestimien-



184022

to de matriz de níquel y pintura de carbono en las dos superficies aumenta el grueso de la tira de fundación a lo sumo 7,5 mils. No se encontrarán, pues, dificultades al hacer placas de tubo de vacío con estampas destinadas a tiras de 5 mils, porque la tira de fundación hecha por nuestro procedimiento con una capa de pintura de carbono es fácilmente comprimida en las estampas. Sin embargo, si se desea esta tira puede hacerse pasar por rodillos y comprimirse. De este modo hemos reducido la capa en cada superficie de cada tira en un grueso de menos de 1 mil sin afectar materialmente a las características de radiación de calor del electrodo terminado. Del metal revestido por nuestro método perfeccionado comprimido o no, pueden hacerse electrodos carbonizados que tienen potencia de radiación de calor o emitancia térmica que se acerca más a la de un cuerpo negro que el metal carbonizado por cualquier otro procedimiento.

Otra ventaja de nuestro método es que la tira de acero procedente de fábrica puede almacenarse y luego usarse sin limpiarla porque el orín de la tira de acero se reduce en la cámara reductora y también puede tolerarse una película de aceite en la tira.

La capa de pintura de carbono sobre la tira revestida de matriz de níquel se adhiere muy firmemente al níquel y no se agarra a las matrices cuando se forman las partes de tubo. Las partes de tubo hechas de ella, pueden quemarse en hidrógeno a unos 600°C durante 10 minutos como de costumbre sin que se agote el carbono. Otra ventaja del material de electrodos o placas hecho según nuestro invento



184022

**184022**

es que la combustión relativamente fuerte tiende a desgasi-  
ficar y purificar el material.

Nuestro método de revestir metal con carbono  
puede emplearse con varios metales. Se encontrará muy adecua-  
do para revestir tiras de níquel así como tiras de metal fe-  
5 rroso. También puede usarse para obtener superficies metálicas  
de dos metales diferentes concrecionados entre sí y compuestos  
por metales que no se pueden aplicar uno a otro por chapeado  
electrolítico ni por ningún otro procedimiento. Por ejemplo,  
10 el níquel y el cobre, que no se codepositan electrolíticamente  
se aplican uno a otro con facilidad. También es posible incluir  
sustancias no metálicas con los metales mezclándolas en el  
lodo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada  
15 en los Estados Unidos de América el 28 de junio de 1947, bajo  
el número 757.752, se acoge a los beneficios del artículo 51  
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-  
20 ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.º. - Mejoras introducidas en los elementos  
de metal carbonizado para fabricar dispositivos de descarga  
electrónica o similares, caracterizadas por una base de hoja



184022

5 metálica no porosa, una capa o matriz de unión metálica porosa, compuesta de partículas contiguas de metal concrecionadas entre sí sobre dicha base y la capa unida a la base, y un revestimiento firmemente adherente de carbono finamente dividido sobre dicha capa que cubre y llena los poros de la capa de unión.

10 2º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 1º para descarga electrónica, caracterizadas porque las partículas de metal que forman la capa de unión concrecionan entre sí con huecos o poros entre ellas, formando una matriz a modo de esponja.

15 3º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 2º, caracterizadas por diminutos poros en las partículas de metal que forman la capa de unión.

20 4º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en los puntos 1º, 2º o 3º, caracterizadas porque la capa de unión o matriz se forma sobre dicha base por reducción sin fusión de una capa no compacta de óxido pulverizado del metal de matriz.

25 5º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en los puntos 1º, 2º, 3º o 4º, caracterizadas por una capa de carbono que no forma copos que cubre dicha matriz y llena los poros de la misma, siendo la adherencia del carbono de la capa a la matriz mayor que la adherencia de las partículas de la capa entre sí.



184022

5 6º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque la base comprende metal ferroso en hojas recocido y las partículas de metal que forman la matriz son partículas de níquel.

7º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 6º, caracterizadas porque la base comprende acero dulce en hojas recocido con una elasticidad de 15º a 25º.

10 8º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque la capa de carbono comprende grafito coloidal.

15 9º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 8º, caracterizadas porque la capa de carbono se compone de grafito coloidal y negro de humo muy finamente dividido.

20 10º. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 4º, caracterizadas por formar la base que tiene la capa de unión revistiendo una tira de acero dulce con una capa no compacta adherente de óxido de níquel finamente pulverizado en un aglutinante volátil a temperatura inferior a la de reducción del óxido de níquel, por hacer pasar la tira revestida por un horno con una atmósfera reductora y someterla  
25 en el horno a temperatura inferior a la de transformación del acero, y lo bastante alta para reducir el óxido de níquel a partículas de níquel en su sitio sobre la tira, y a



184022

concrecionar simultáneamente las partículas de níquel entre sí en una capa esponjosa y unir esta capa a la tira.

5 11<sup>o</sup>. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 10<sup>o</sup>, caracterizadas porque la capa de carbono se forma haciendo pasar la tira por un lecho de carbono muy finamente dividido suspendido en un aglutinante líquido poco denso para que el lecho pueda ser absorbido por la capa esponjosa y cubriría de un revestimiento continuo de carbono.

10 12<sup>o</sup>. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en los puntos 10<sup>o</sup> u 11<sup>o</sup>, caracterizadas porque la tira de acero dulce revestida con el óxido de níquel finamente pulverizado se calienta en una atmósfera reductora a temperatura comprendida entre 800<sup>o</sup>C y 1100<sup>o</sup>C hasta que el polvo de níquel se reduce a partículas de níquel concrecionadas entre sí en la matriz porosa unida a la base, siendo en general las partículas de níquel de casi las mismas dimensiones que las partículas de óxido de níquel de que se han reducido.

15 20 13<sup>o</sup>. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 12<sup>o</sup> caracterizadas porque la tira de acero y la capa se calienta en atmósfera de hidrógeno a temperaturas y tiempos comprendidos entre 800<sup>o</sup>C para diez minutos y 1100<sup>o</sup>C para 25 1/2 minuto.

14<sup>o</sup>. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 12<sup>o</sup>, caracterizadas porque la tira de acero y la capa

- 8 JU



184022

se hacen pasar a velocidad de unos 225 m. por minuto por una zona de temperatura de unos 900°C, en la cual permanecen expuestas a una atmósfera de hidrógeno durante cosa de un minuto.

5                                    15°. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 4°, caracterizadas porque una capa de óxido de níquel finamente pulverizado se distribuye uniformemente sobre una base que tiene la forma de una tira, fluyendo simultáneamente en sentido vertical hacia arriba y hacia abajo sobre la superficie de dicha tira un lodo poco denso de óxido de níquel finamente pulverizado en una suspensión volátil que contiene un aglutinante volátil a temperatura comprendida entre 200 y 500°C.

15                                    16°. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado según se reivindican en el punto 11°, caracterizadas porque el lodo de carbono suspendido se aplica a la base que tiene la matriz de aglutinante haciendo fluir el lodo simultáneamente en sentido vertical hacia arriba y hacia abajo sobre la superficie de dicha matriz.

20                                    17°. - Mejoras introducidas en la manufactura de elementos de metal carbonizado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Me-



moria consta de treinta y dos hojas y la presente escritas  
por una sola cara.

Madrid, - 8 JUN. 1948

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Roder

184022

PC817  
I/II.-

Fig. 1

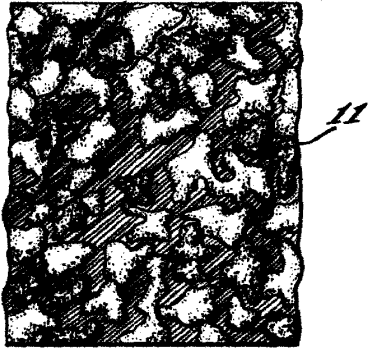


Fig. 2

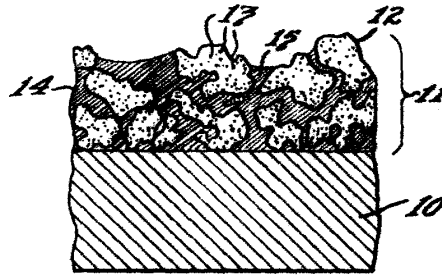


Fig. 3

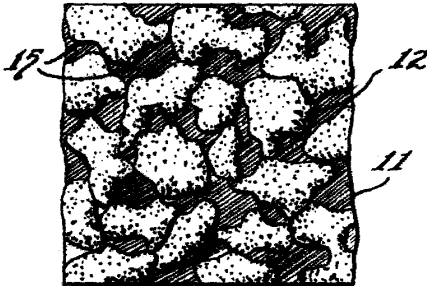


Fig. 4

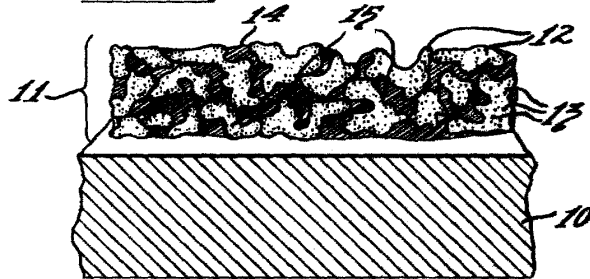
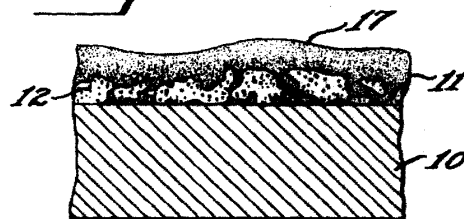


Fig. 5



Fig. 6



184022

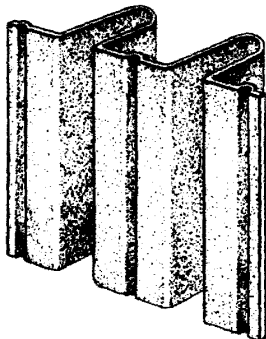
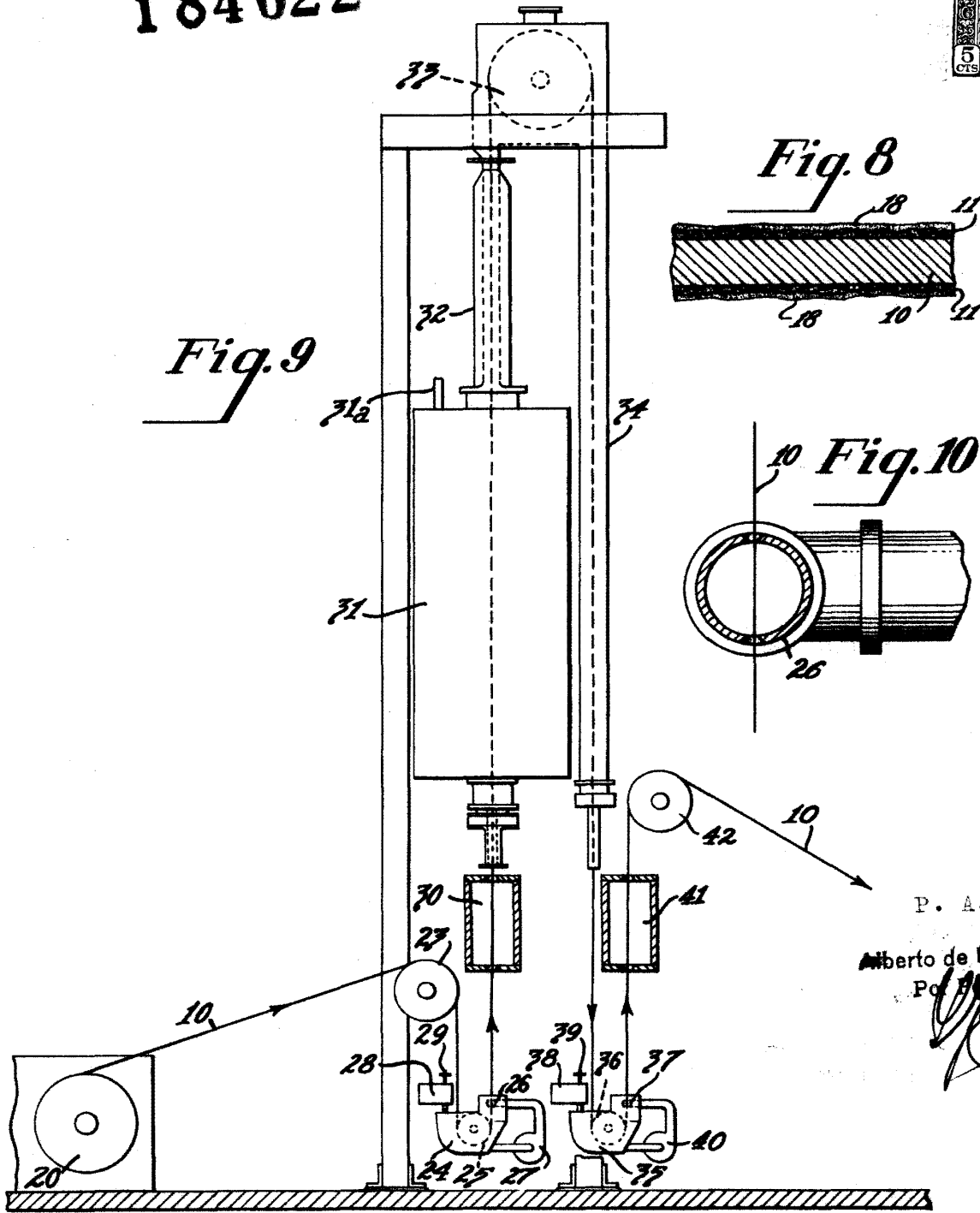


Fig. 7

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Pat. Pending

184022



P. A.

Alberto de Elizaburu  
Pat. Eng.