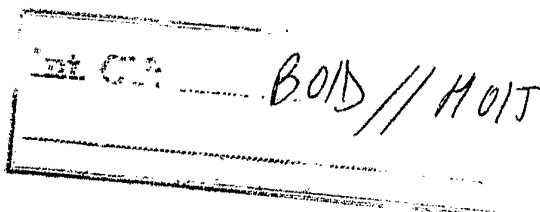




417664



No. 417.664

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: S.A.E.S. GETTERS S.p.A.

Domicilio: Via Gallarate, 215 - MILANO - Italia.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN DISPOSITIVO ELIMINADOR DE GASES INDESEABLES.

Prioridad: De la solicitud de patente italiana
No. 28053 A/73 del 10 de Agosto de 1972



417664

Extracto

5 Un dispositivo eliminador no evaporador y composición y procedimiento para producirlo, optativamente calentable, que emplea un material eliminador compuesto al menos por un metal eliminador no evaporable con preferencia seleccionado a partir del grupo consistente en Zr, Ta, Hf, Nb, Ti, Th y U en íntima mezcla con una aleación de circonio-aluminio.

Antecedentes del invento

10 El invento se refiere a un dispositivo eliminador y una composición para descarga eléctrica, recipientes de vacío y llenos de gases raros, que emplea un metal eliminador no evaporable que preferentemente contiene al menos un metal seleccionado a partir de un grupo consistente en Zr, Ta, Hf, Nb, Ti, Th y U, el cual es optativamente calentable durante el funcionamiento del recipiente. En el pasado, tales dispositivos eliminadores se construían en forma de un recipiente metálico abierto configurado a modo de taza o puchero que estaba asociado con una bobina calentadora aislada del tipo de un cátodo calentado indirectamente, estando compuesto tal recipiente metálico de un metal eliminador o disponiendo al menos de un revestimiento superficial de dicho metal.

15 Los dispositivos eliminadores que emplean circonio, en particular capas respectivas correspondientemente gruesas producidas por prensado y sinterización de polvo de circonio proporcionan una velocidad de sorción de gas considerablemente mayor y una capacidad de sorción de gas a temperaturas superiores a los 600°C, pero a temperaturas intermedias e inferiores se limita considerablemente dicha capacidad de sorción debido a que la difusión del gas en el interior del circonio se encuentra reducida, por lo cual la acción de eliminación se debe principalmente

20

25

30



417664

5

a la ligera sorción superficial del circonio. No obstante, es absolutamente necesario un aumento en la capacidad de sorción del gas del eliminador a temperatura ambiente para asegurar el mantenimiento de la necesaria atmósfera de vacío o gas raro de los tubos electrónicos y otros recipientes en condiciones de almacenamiento.

10

Puede lograrse un aumento en la capacidad de sorción del gas a temperatura ambiente con un cuerpo de circonio poroso no prensado, y en un esfuerzo para conseguir mayor porosidad en cuerpos sinterizados de polvo de circonio para fines eliminadores, se ha mezclado molibdeno o polvo de tungsteno con el circonio en polvo. Esta disposición, sin embargo, presenta los inconvenientes, entre otros, de que el circonio y el molibdeno forman una aleación a 1500°C (2732°F) como resultado de la cual las temperaturas de sinterización y desgasificación de tales electrodos funcionales se hallan considerablemente limitadas en el extremo superior.

15

20

Perdijk y otros, en la patente de EE.UU. No. 2,855,368, sugieren la adición de diversos materiales en polvo que reaccionan en forma química o física con el circonio en polvo de tal manera que reducen la temperatura a la cual tiene lugar la activación del circonio, reduciéndose por ende la probabilidad de una sinterización excesiva. Entre estas adiciones se sugieren aluminio, silicio, berilio, tungsteno, cerio y lantano. No obstante, tales reacciones no se controlan bien y se obtiene un producto de características inciertas. De hecho, en la misma referencia se sugiere agregar un polvo metálico refractario tal como tungsteno para reducir la sinterización del circonio. También se sugiere TlAl_3 como agente antisinterizador.

25

30

También han sido sugeridos agentes antisinterizadores



417664

5 no metálicos, como por Wooten en la patente de EE.UU. 2,368.060,
quien agrega sílice en polvo. En otra tentativa para superar los
problemas de sinterización del Zr en polvo como eliminadores no
evaporables, Wintzer, en la patente de EE.UU. 3,584.253, propone
10 el uso de grafito en polvo como agente antisinterizante a fin de
mantener la amplia area superficial del material de sorción de
gas activo. Debe entenderse que estos llamados "agentes antisinte-
rizantes" no impiden la sinterización, que es deseable en el pre-
sente invento, sino solamente la retardan a un grado que la hace
15 más fácilmente controlable.

Aun cuando la introducción de gases venenosos en el
tubo electrónico u otro dispositivo por parte del grafito se re-
duce mucho en comparación con una transferencia de gas similar
por parte de las adiciones metálicas previamente sugeridas de mo-
libdeno o tungsteno en polvo, debe comprenderse que el grafito
15 puede con todo introducir gases indeseables en el tubo. También
se conocen otros agentes antisinterizantes tales como óxidos me-
tálicos refractarios u otros óxidos tales como sílice que intro-
ducen cantidades considerables de gases venenosos en los tubos
20 electrónicos.

Por otra parte, los materiales antisinterizantes adi-
cionales propuestos no realizan ninguna otra función aparte de
la de distanciar mecánicamente las partículas eliminadoras, de
tal manera que la sinterización se reduce a un mínimo. También
25 ocupan inútilmente espacio aumentando artificialmente el volumen
de la composición eliminadora.

Por consiguiente, un objeto del presente invento es
proporcionar un dispositivo eliminador y composición respectiva
mejorados esencialmente exentos de uno o varios inconvenientes
30 de la industria actual.



417664

Otro objeto es proporcionar una composición eliminadora que posee al menos iguales propiedades de eliminación que las composiciones respectivas tradicionales a temperatura ambiente y mejores a temperaturas más elevadas,

5

Otro objeto es proporcionar un dispositivo eliminador con medios para evitar una sinterización excesiva del metal correspondiente en polvo particulado, desempeñando de por sí dichos medios una función de eliminación.

10

Objetos y ventajas adicionales del presente invento se evidenciarán mediante referencia a la siguiente descripción detallada del mismo y planos correspondientes, en los cuales:

la fig. 1 es una vista superior de un dispositivo eliminador del presente invento;

15

la fig. 2 es una vista en sección tomada a lo largo de la línea 2-2 de la fig. 1;

la fig. 3 es una vista superior de un dispositivo eliminador modificado del presente invento; y

20

la fig. 4 es una vista en sección tomada a lo largo de la línea 4-4 de la fig. 3;

las figs. 5 y 6 representan otros dispositivos eliminadores;

la fig. 7 es otra modificación de un dispositivo eliminador;

25

las figs. 8 y 9 son gráficos logarítmicos que muestran las propiedades de sorción de los eliminadores del presente invento, y las propiedades correspondientes de las composiciones eliminadoras de la industria actual;

30

la fig. 10 es una representación esquemática de una vista en sección de la composición eliminadora del presente invento ampliada aproximadamente 110 veces;



19/5

417664

la fig. 11 es una vista en sección a mayor escala de la porción indicada de la fig. 10, siendo el diámetro de la fig. 11 aproximadamente de 40 micras.

5 Según el presente invento, se proporciona un dispositivo que comprende un sustentáculo que contiene o sustenta un metal eliminador no evaporable que comprende con preferencia al menos un metal seleccionado a partir del grupo consistente en Zr, Ta, Hf, Nb, Ti, Th y U en mezcla íntima con una aleación de circonio-aluminio. Estas aleaciones de circonio-aluminio son de
10 por sí materiales eliminadores no evaporables y se caracterizan por (1) una capacidad de sorción para gases nocivos tales como oxígeno, monóxido de carbono y vapor de agua, y (2) un vapor de agua a 1000°C menor de 10^{-5} torr. Las aleaciones de circonio-aluminio preferidas comprenden de 5 a 30 y con preferencia 13 a
15 18 por ciento en peso de aluminio, y el resto circonio. La aleación de Zr más preferida es una de 16 por ciento aluminio, y resto circonio, que expende la firma SAES Getters S.p.A., Milán, Italia, bajo la marca comercial St. 101. El presente invento se basa en el concepto de la utilización de la aleación de Zr-Al
20 conjuntamente con el metal eliminador no evaporable en el cual se evita la sinterización excesiva de las partículas de este último durante el tratamiento térmico empleando partículas de aleación Zr-Al que se utilizan por ejemplo mezclando aleación Zr-Al en polvo con el primer material eliminador en polvo y aplicando
25 la mezcla a un medio de soporte. Mediante la adición de gránulos de aleación Zr-Al, por ejemplo, pueden obtenerse capas prensadas de mayor porosidad que con molibdeno o tungsteno dúctil, y al propio tiempo la transferencia de gases venenosos es menor que la del grafito. Los dispositivos eliminadores del presente inven-
30 to pueden utilizarse con particular ventaja en aplicaciones en



417664

5 las cuales exista una definitiva falta de espacio. De acuerdo con un método del invento para producir dispositivos eliminadores del tipo descrito, un órgano de caldeo, ya provisto de una capa de aislamiento sinterizada, es convenientemente revestido con una
mezcla de metal eliminador en polvo y aleación Al-Zr al 16% en polvo y después tratado térmicamente en alto vacío a 800-1200°C. La mezcla en polvo puede ser en forma de una suspensión alcohólica y puede aplicarse mediante una operación de inmersión o la
mezcla en polvo seco puede prensarse en el interior de un troquel correspondiente, a baja presión, y someter posteriormente el material moldeado al tratamiento térmico deseado. Como alternativa, puede sustentarse el polvo eliminador mezclado como capa de partículas sobre al menos un lado de una banda metálica de soporte mediante un procedimiento que describen della Porta y otros en la
10 patente de EE.UU. 3,652.317 o solicitud de patente de EE.UU. No. 249.772 depositada el 3 de Mayo de 1972. También puede prensarse directamente el polvo dentro de un sustentáculo en forma de anillo bien conocido en la industria o puede pintarse, en forma de una suspensión líquida, directamente sobre una superficie apropiada tal como un electrodo de tubo electrónico.

15 Según otro aspecto del presente invento, se proporciona un dispositivo eliminador que comprende una forma moldeada de la mezcla de metal eliminador en polvo y aleación de circonio-aluminio en polvo. La mezcla en polvo, en forma de suspensión alcohólica, se introduce en un molde de la forma deseada, por ejemplo un cilindro hueco de grafito, y se somete al tratamiento térmico deseado.

25 A continuación se retira del molde la forma moldeada de material eliminador.

30 Los dispositivos eliminadores y composiciones produ-



417664

cidos de acuerdo con las enseñanzas del presente invento muestran mayor velocidad y capacidad de sorción de gas a temperaturas superambiente en comparación con dispositivos eliminadores y composiciones tradicionales que utilizan un agente antisinterizante de grafito, a pesar de que es bien sabido que la aleación preferida de Zr-Al al 16% en peso de Al y el resto circonio sinteriza a las temperaturas de tratamiento térmico del presente invento. Esta sinterización se halla bien descrita por della Porta en la patente de EE.UU. 3,293.901.

10 Los materiales eliminadores no evaporables se caracterizan por (1) una capacidad de sorción para gases nocivos tales como oxígeno, monóxido de carbono, y vapor de agua, (2) una presión de vapor a 1000°C menor de 10^{-5} torr. Los ejemplos de materiales eliminadores no evaporables apropiados incluyen, entre otros, Zr, Ta, Hf, Nb, Ti, Th y U, mezclas respectivas, y
15 aleaciones correspondientes entre sí y con otros metales, cuyas aleaciones poseen propiedades de eliminación satisfactorias. El material eliminador no evaporable preferido es el circonio.

El metal eliminador no evaporable y la aleación de Zr-Al se emplean con preferencia como sólidos particulados finamente divididos en íntima mezcla una con otro. La relación en peso del material eliminador no evaporable con respecto a la aleación de Zr-Al es generalmente entre 19:1 y 2:3 y con preferencia entre 10:1 y 1:1. A relaciones más elevadas, la aleación
20 Zr-Al no se halla presente en cantidad suficiente para evitar una sinterización excesiva del metal eliminador no evaporable. A relaciones más inferiores, el metal eliminador no se halla presente en suficiente cantidad para realizar su función de sorción de gas deseada en especial a bajas temperaturas. La aleación
25 Zr-Al y el metal eliminador no evaporable pueden emplearse
30



417664

como partículas de tamaños muy distintos. Sin embargo, el metal eliminador no evaporable se emplea generalmente en tamaños de partícula que pasan a través de un tamiz de grado de malla 100 por pulg. y con preferencia aquellos que pasan a través de un tamiz de grado de criba 200 por pulg. La aleación Zr-Al se emplea generalmente en tamaños de partícula que pasan a través de un tamiz de grado de criba 32 por pulg. y con preferencia aquellos que pasan a través de un tamiz de grado de criba 60 por pulg.

5

10

El sustentáculo puede presentar cualquier forma física apta para portar la composición eliminadora. En una forma de realización, el sustentáculo es un anillo anular similar al comúnmente empleado para retener metales eliminadores vaporizables, tales como bario. En otra forma de realización, el sustentáculo es un sustrato preferentemente metálico que posee la composición particulada embebida en al menos una de sus superficies.

15

20

Puede utilizarse el mismo sustrato como soporte para otros materiales que puedan resultar útiles en el interior del tubo, tales como materiales liberadores de mercurio.

En otra forma de realización, el sustentáculo presenta la forma de un alambre o varilla en torno al cual se forma una pastilla o píldora de la composición eliminadora.

25

30

El presente invento es aplicable a una amplia variedad de tubos electrónicos, cuyos ejemplos incluyen, entre otros, tubos receptores y transmisores de radio, tubos de rayos X, cinescopios de televisión y radar, olistrones, tubos de ondas móviles, tubos de descarga de mercurio que incluyen lámparas fluorescentes. También es aplicable en purificadores de gases raros, purificadores de hidrógeno, y en bombas de vacío.



417664

5 Refiriéndonos ahora a los planos y en particular a las figs. 1 y 2, se representa un dispositivo 10 del presente invento. En el dispositivo eliminador 10 el sustentáculo presenta la forma de un anillo anular 11 que posee una cavidad 12, y una composición eliminadora no evaporable 13 dentro de la cavidad 12.

10 Con referencia a las figs. 3 y 4, se muestra un dispositivo eliminador' 30 acoplado a un dispositivo eliminador similar 30' que a su vez va unido a otro dispositivo eliminador similar 30". Los dispositivos eliminadores 30, 30', 30", etc. forman un trecho corrido continuo de dispositivos. En el dispositivo 30, el sustentáculo presenta la forma de un substrato 31 que posee la composición eliminadora 32 en forma particulada parcialmente embebida en las superficies planas superior e inferior del substrato 31. En el curso del funcionamiento, el dispositivo eliminador 30', por ejemplo, es separado de los dispositivos 30 y 30" dividiendo el substrato 31 en las proximidades de los pequeños acoplamientos de unión 33, 34, 35 y 36.

20 La fig. 5 muestra un dispositivo eliminador 50 en forma de una pastilla en la cual el sustentáculo presenta la forma de una barra 51 que posee la composición eliminadora 52 comprimida en torno a y sustentada por dicha barra.

25 La fig. 6 muestra un dispositivo eliminador no evaporante 60 en forma de una pastilla en la cual el sustentáculo 61 es un alambre aislante de elevada resistencia ohmica en forma de una bobina de caldeo 62 en torno al cual se forma la composición eliminadora 63.

30 La fig. 7 muestra un dispositivo eliminador no evaporante 70 en el cual el sustentáculo consiste en un alambre espiral susceptible de caldeo por una corriente eléctrica y cu-



417664

bierto con un revestimiento eléctricamente aislante 72. Una cubierta de material eliminador 73 es aplicada por un método ya descrito o por otros métodos bien conocidos en la industria.

5 Refiriéndonos ahora a la fig. 10, se muestra una composición eliminadora 80 del presente invento. La composición 80 comprende partículas 81, 81' de un metal eliminador no evaporable particulado sinterizado. La composición también comprende partículas 82, 82' de una aleación circonio-aluminio. Como puede verse mediante referencia a la fig. 10, las partículas 10 82, 82' de la aleación Zr-Al son de mayor tamaño que las partículas 81, 81' del metal eliminador. También puede observarse que las partículas 82, 82' de la aleación Zr-Al se hallan distribuidas por todas las partículas del metal eliminador 81, 81'. Por otra parte, las partículas de la aleación Ar-Al 82, 82' se 15 encuentran generalmente espaciadas fuera de contacto entre sí.

Refiriéndonos ahora a la fig. 11, se representa una vista a mayor escala de una porción de las partículas 81, 81' de la fig. 10. Según se muestra en la fig. 11, las partículas 83, 83' correspondientes a las partículas 81, 81' se hallan en contacto entre sí y están recíprocamente sinterizadas. De acuerdo 20 con el presente invento, las partículas 83, 83' poseen un área superficial tras la sinterización que es sustancialmente igual a su área superficial antes de la misma. Las medidas de área superficial se realizan por la técnica B.E.T. -ver volumen LX de The Journal of the American Chemical Society, Feb. 1938, p. 25 309-319. Ver asimismo Methods for the Determination of Specific Surface of Powders, Part I Nitrogen Adsorption (B.E.T. método) British Standards Institution (BS 4359:Part 1:1969). Por otra parte, se conduce la sinterización bastante tiempo a fin de 30 dotar a la composición de una resistencia a la compresión de al



978

417664

menos 50 y con preferencia al menos 300 kg/cm².

5 El invento se ilustra aún más por medio de los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique en otro sentido. Estos ejemplos no limitativos son ilustrativos de ciertas formas de realización destinadas a enseñar a los expertos en la materia cómo practicar el invento y representan la mejor manera prevista para llevarlo a cabo.

Ejemplo 1

10 Las pruebas de este ejemplo fueron realizadas para mostrar el comportamiento de un dispositivo eliminador de la industria anterior. Circonio particulado fue mezclado con grafito particulado en una relación en peso de 4:1, como indica Wintzer en la patente de EE.UU. No. 3,584.253 y después formado
15 en una pasta bastante fluida en forma de suspensión alcohólica. Una cantidad de pasta que contenía 100 mg de la mezcla en polvo fue colocada en un sustentáculo anular para formar un dispositivo eliminador 10 como se ilustra en las figs. 1 y 2.

20 El dispositivo eliminador fue colocado después en un vacío de aproximadamente 10^{-5} a 10^{-6} torr. La temperatura fue aumentada de temperatura ambiente a entre 900 y 1100°C durante un período de 25 minutos. La temperatura entre 900 y 1100°C se mantuvo durante otros 5 minutos. Se dejó enfriar el dispositivo eliminador tratado a temperatura ambiente y después se retiró
25 del horno de vacío.

El anillo eliminador 11 fue acoplado a un soporte de termopar y después montado en un sistema de vacío, de diseño bien conocido en la industria y capaz de alcanzar presiones inferiores a 10^{-8} torr. para medir las características de eliminación del dispositivo. Todo el sistema fue a continuación desgasifi-
30



417664

5 ficado mediante caldeo nocturno a 350°C . Cuando la presión del sistema era del orden de 10^{-8} torr, se activó el dispositivo eliminador calentando el anillo 11 por medio de caldeo de alta frecuencia a 900°C durante 10 minutos. Cuando el sistema estuvo de nuevo a una presión del orden de 10^{-8} torr y el anillo eliminador 11 se hubo enfriado a temperatura ambiente se dejó fluir monóxido de carbono al interior del sistema a través de una conductancia, C, de valor 40cc/seg (para CO) de tal modo que la presión de gas CO por encima del dispositivo eliminador, P_g , fue mantenida a un valor constante de 3×10^{-6} torr. A diversos intervalos de tiempo (t) fue medida la presión de gas CO (P_m) en la entrada de la conductancia, necesaria para mantener P_g al valor constante.

10
15 A partir de los valores de C, P_m , P_g y t obtenidos puede construirse una curva de régimen de sorción de gas CO como función de la cantidad total de gas sorbida por el material eliminador. Estos resultados se representan en forma gráfica en la fig. 8 como curva 1.

Ejemplo 2

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 en todos los respectos excepto que durante la fase de sorción de CO se mantuvo el anillo eliminador a 400°C por medio de caldeo a elevada frecuencia.

25 Los resultados se representan en la fig. 8 como curva 2.

Ejemplo 3

Las pruebas de este ejemplo fueron realizadas para mostrar el comportamiento de los dispositivos eliminadores del presente invento.

30 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 en todos



417664

los respectos excepto que el grafito fue reemplazado por un volumen igual de una aleación circonio-aluminio de composición 16 por ciento en peso de aluminio, y el resto circonio. En este ejemplo, la relación en peso de Zr respecto a la aleación Zr-Al es de 3:2.

5

Los resultados se representan en la fig. 8 como curva 3.

Ejemplo 4

Las pruebas de este ejemplo fueron realizadas para mostrar el comportamiento de un dispositivo eliminador del presente invento.

10

Se siguió el procedimiento del ejemplo 3 en todos los respectos excepto que durante la fase de sorción de CO se mantuvo el anillo eliminador a 400°C por medio de caldeo de alta frecuencia.

15

Los resultados se representan en la fig. 8 como curva 4.

Se observa a partir de la fig. 8, comparando la curva 2 con la curva 4 y comparando la curva 1 con la curva 3, que a 400°C los materiales eliminadores del presente invento poseen una mayor velocidad de sorción de gas, a una determinada cantidad de gas ya sorbido, que la de los eliminadores tradicionales y que las propiedades de eliminación a temperatura ambiente son al menos iguales.

20

25

Los resultados representados en la fig. 8 han sido confirmados por nueva experimentación, cuyos resultados medios se muestran en la fig. 9 en la cual la curva 1' corresponde a la curva 1 de la fig. 8, etc.

30

Aun cuando el invento ha sido descrito en considerable detalle con referencia a ciertas formas de realización respec-



417664

tivas, se comprenderá que pueden efectuarse modificaciones y variaciones dentro del espíritu y alcance del mismo según se describe anteriormente y se define en las reivindicaciones anexas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
5 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un dispositivo eliminador de gases indeseables, caracterizado por formar un sustentáculo autoportante e incorporar al mismo una composición eliminadora que comprende:
10

A. al menos un metal particulado seleccionado a partir del grupo consistente en Zr, Ta, Hf, Nb, Ti, Th, y U:

B. una aleación circonio-aluminio particulada, en la cual la mezcla particulada se aplica a un sustentáculo en forma de una suspensión líquida o un polvo seco y se somete a una temperatura de 800°C a 1200 °C en vacío.
15

2. Un procedimiento para fabricar un dispositivo eliminador según la reivindicación 1, en el cual la mezcla particulada es introducida en un molde en forma de una suspensión líquida o un polvo seco y es sometida a una temperatura de 800°C a 1200°C en vacío.
20

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el sustentáculo adopta forma de anillo anular.
25

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN DISPOSITIVO ELIMINADOR DE GASES INDESEABLES.
30

MG



417664

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 8 de Agosto de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25



417664

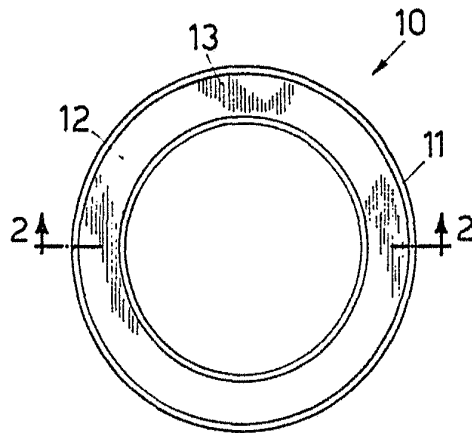


Fig. 1

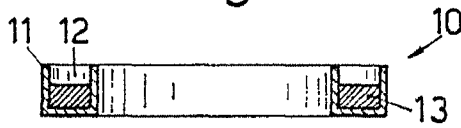


Fig. 2

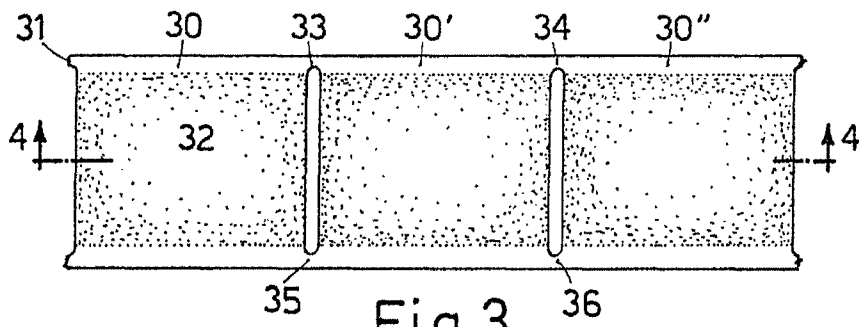


Fig. 3

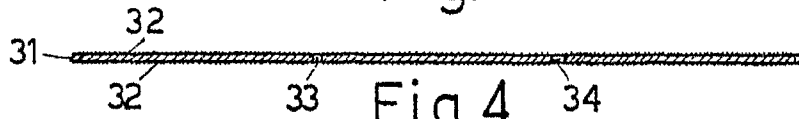


Fig. 4

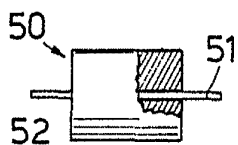


Fig. 5

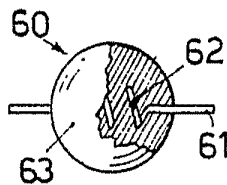


Fig. 6

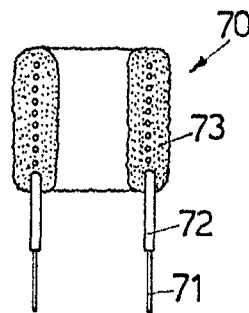
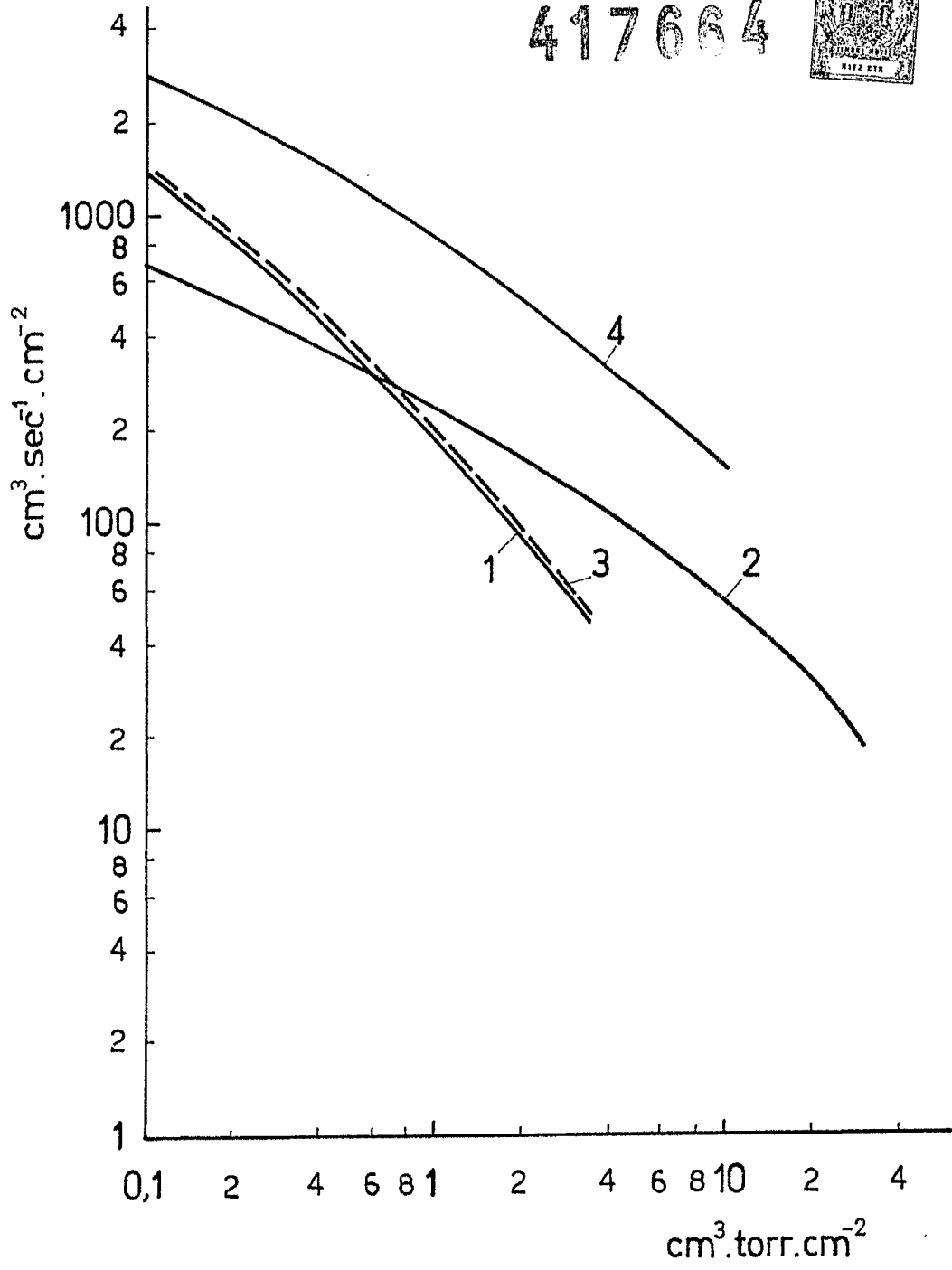


Fig. 7

ESCALA VARIABLE
Madrid, 8 de Agosto de 1.973

BERNARDO UNGRIA
p.p.

417664



ESCALA VARIABLE
Madrid, 8 de Agosto de 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.P.

Fig. 8

417664

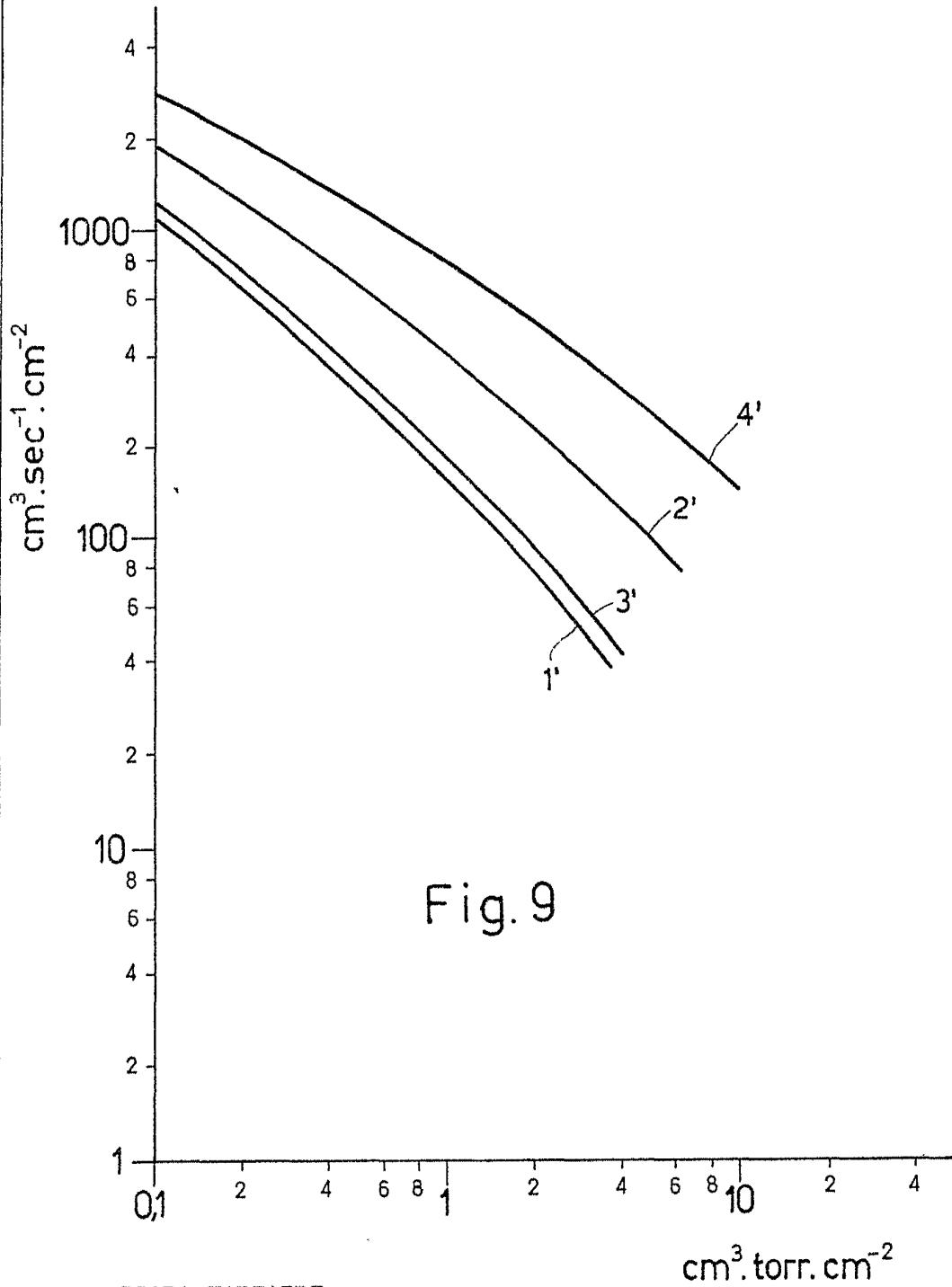


Fig. 9

ESCALA VARIABLE
Madrid, 8 de Agosto de 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.P.

417664

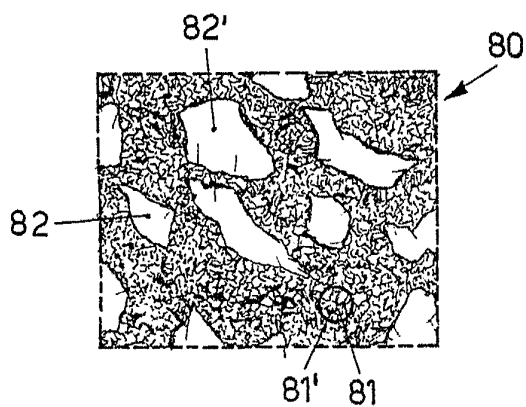


Fig. 10

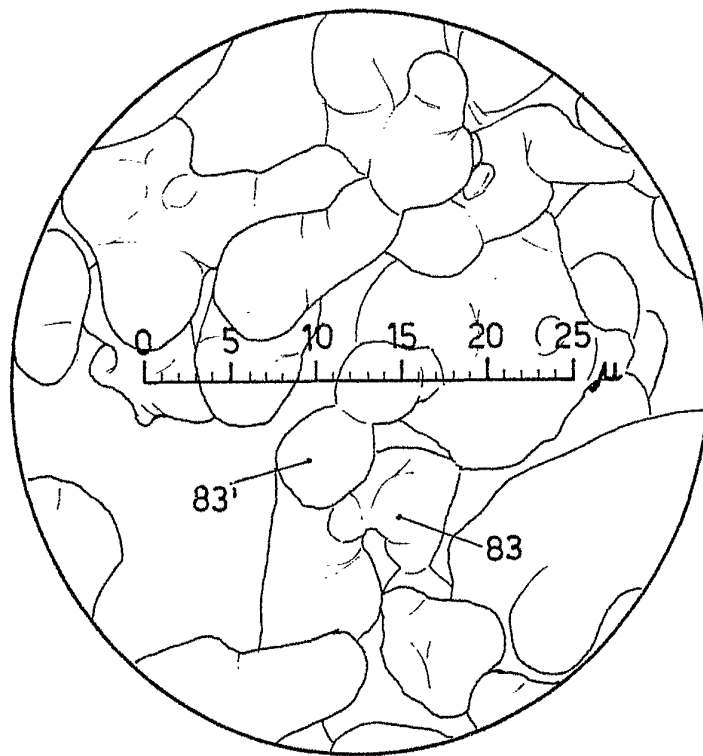


Fig. 11

ESCALA VARIABLE
Madrid, 8 de Agosto de 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.P.