

419169

CONCEDIDA

P.- 55.147

PHN6562
Spain
VE/EV

7 OCT 1973

Int. Cl.²: H01j

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UN TUBO DE IMAGEN"

(Clase Internacional H01j)

La invención se refiere a un dispositivo de absorción de gases para un tubo de imagen, que comprende una aleación de bario-aluminio ($BaAl_4$), medios para el desprendimiento rápido de ésta, del bario y del aglutinante químico del aluminio, y una fuente de nitrógeno que comprende un compuesto de nitrógeno que se descompone durante la evaporación del bario.

Dicho getter se conoce de la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 1.086.489. En este dispositivo, el bario se evapora en presencia de gas nitrógeno durante la fabricación del tubo de imagen con la intención de influenciar la dirección de evaporación de bario de tal manera que la deposición de él se restringe en la pantalla de imagen y se estimula en la parte cónica del tubo de imagen. Una importante ventaja de este método es el hecho conocido per se de la Memoria Descriptiva de la Patente Británica 496.856 de que de esta manera se obtiene una capa porosa de bario la cual es absorbente sobre una gran área. En la Memoria Descriptiva de la Patente Británica mencionada primero, una cantidad dada de gas nitrógeno se introduce en el tubo mediante la descomposición del nitruro de hierro (Fe_4N) el cual se ha añadido a los otros constituyentes del dispositivo de absorción de gases. El nitrógeno se libera durante el calentamiento del dispositivo de absorción de gases an-

tes de que el bario comience a evaporarse. Aunque como resultado de esto se ejerce directamente una influencia dispersante sobre el bario evaporado en el primer momento, una desventaja es que dicha influencia dispersante es considerablemente menor en la segunda fase de evaporación como resultado de la absorción de nitrógeno que ha tenido lugar mientras tanto. El resultado de esto es que inicialmente la capa porosa de bario en esta fase se cubre con una capa que tiene una estructura considerablemente menos porosa.

Otra desventaja es que la temperatura de formación comparativamente baja del nitruro de hierro puede dar como resultado una descomposición anticipada de dicho compuesto durante el proceso de desgasificación del tubo y de los componentes del tubo.

Con el fin de evitar dichas desventajas, la D O S 2.145.159 propone una fuente de nitrógeno que consiste de un compuesto de hierro, germanio y nitrógeno. El compuesto de nitruro de Fe_2Ge y nitruro de FeGe_2 mencionado en ella por nombre, sin embargo, comienza a descomponerse a aproximadamente 600°C . En comparación con el nitruro de hierro que comienza a descomponerse a los 500°C , solamente se obtiene una pequeña mejora en este respecto. No se obtiene ninguna mejora en absoluto a partir de dichos compuestos ternarios, si, con el fin de obtener

dispositivos de absorción de gases pobres en argón o libres de argón, éste último tiene que ser previamente desgasificado a una alta temperatura. Como es sabido, el argón que se desprende entre otros durante el calentamiento del dispositivo de absorción de gases en el tubo, no se absorbe por el bario. Particularmente en tubos de imagen que tienen una gran densidad de corriente, el argón presente en el tubo es fácilmente ionizado y los cátodos se pueden dañar inadmisiblemente por el bombardeo del

5

10

hierro.

Dicho daño puede ocurrir también cuando el metano (CH_4) está presente en el tubo. Como el argón, el metano no es o es difícilmente absorbido por el bario. Con el fin de restringir la cantidad de argón y metano en el tubo de imagen es necesario desgasificar a fondo el dispositivo de absorción de gases. Sin embargo, esto es posible solamente si el dispositivo de absorción de gases se puede mantener en el vacío a una alta temperatura durante algún tiempo sin que tenga lugar una descomposición anticipada de la fuente de nitrógeno. Los compuestos de nitrógeno conocidos, tales como el nitruro de hierro y dichos compuestos ternarios, tienen una temperatura de descomposición demasiado baja para permitir dicha desgasificación previa del dispositivo de absorción de gases.

15

20

25 Es un objeto de la invención proporcionar un dis-

positivo de absorción de gases del tipo descrito en el primer párrafo el cual no muestra dichas desventajas. Para este fin un dispositivo de absorción de gases de acuerdo a la invención se caracteriza porque comprende
5 una fuente de nitrógeno que contiene nitruro de germanio (Ge_3N_4) en estado libre.

El nitruro de germanio es un compuesto químico particularmente resistente que comienza a descomponerse lentamente en el vacío a aproximadamente 825°C , mientras
10 la descomposición se realiza fácilmente solo a aproximadamente 900° . Esta propiedad permite que un dispositivo de absorción de gases de acuerdo a la invención sea previamente desgasificado a temperaturas de hasta 800°C sin que tenga lugar una descomposición anticipada del compues-
15 to de nitrógeno. Con el fin de realizar una desgasificación previa efectiva del dispositivo de absorción de gases dentro de un periodo de tiempo razonable, se usa de acuerdo a la invención una temperatura de desgasificación que excede los 600°C . Un dispositivo de absorción de ga-
20 ses de acuerdo a la invención es preferiblemente desgasificado previamente durante una hora a una temperatura de aproximadamente 700°C . De esta manera, se observa un margen de temperatura seguro hacia el límite superior, mientras que sin embargo una desgasificación completa se
25 realiza en un periodo de tiempo razonable.

La desgasificación previa del dispositivo de absorción de gases a una temperatura tan alta tiene ventajas importantes. Comenzando por el dispositivo de absorción de gases que ha sido previamente desgasificado a 300°C durante 16 horas, se encuentra que cuando se usa un dispositivo de absorción de gases que corresponde en cuanto a dimensiones y composición y que ha sido sometido a una desgasificación extra a 700°C durante una hora, la cantidad de argón en el tubo después de la evaporación del bario ha disminuído por un factor de por lo menos diez y la cantidad de metano ha disminuído por un factor de por lo menos quince.

Se notará que de acuerdo a un análisis de difracción de rayos X, el compuesto ternario de nitruro de FeGe₂ mencionado en la anteriormente citada D O S 2.145.159 consistirá principalmente de β -Ge₃N₄ con una pequeña parte de Fe₄GeN. Sin embargo, el Ge₃N₄ no se encuentra allí en estado libre. Además, dicho compuesto ternario comienza a descomponerse a los 600°C de modo que una desgasificación previa efectiva de un dispositivo de absorción de gases equipado con éste no será posible dentro de un periodo de tiempo razonable.

Además, el nitruro de FeGe₂, como el nitruro de hierro, se puede unir a un soporte o a un substrato fijo mediante una operación de compresión solamente con difi-

cultad, la cual, cuando se usan dichos compuestos de nitrógeno, no favorece las propiedades de compresión de la carga del dispositivo de absorción de gases como tal.

Con el fin de permitir una rápida descomposición
5 de dicha mezcla de bario-aluminio lograda mediante una evaporación rápida del bario, el dispositivo de absorción de gases de acuerdo con la invención comprende preferiblemente una mezcla de bario-aluminio y níquel. Estos dos materiales establecen una reacción exotérmica a
10 aproximadamente 825°C, en la cual el níquel fija al aluminio y el bario que libera empieza a evaporarse. Esto significa que el bario comienza a evaporarse en un amplio periodo de tiempo antes que el nitruro de germanio haya alcanzado su velocidad de descomposición plena. El re-
15 sultado de esto es que en la primera fase de la evaporación difícilmente se ejerce una influencia perturbadora en el bario. La ventaja es, sin embargo, que en la segunda fase de la evaporación dicha influencia perturbadora estará presente realmente, lo cual da como resulta-
20 do una capa de bario que tiene una superficie porosa.

Como ya se ha establecido, el nitruro de germanio (Ge_3N_4) es un compuesto químico particularmente resistente. Esta propiedad se puede usar ventajosamente si el dispositivo de absorción de gases durante la fabricación
25 de un tubo de imagen se expone a aire húmedo de tempera-

tura comparativamente alta. Tales condiciones se dan, por ejemplo, en la fabricación de un tubo de imagen de televisión a color, tal como el que forma el asunto objeto de la anterior D O S 7.206.375 no publicada. En esta Solicitud, el dispositivo de absorción de gases está ya montado en un lugar dentro del tubo antes de que la zona transparente se fije al cono del tubo. Esta unión se lleva a cabo en un horno en el cual se mantiene una temperatura de aproximadamente 450°C durante una hora.

10 El níquel presente en el dispositivo de absorción de gases para la rápida liberación del bario se encuentra que no es resistente a dichas condiciones. Se propone en dicha Solicitud de Patente reemplazar el níquel por un material que contiene titanio que es resistente a dichas

15 circunstancias, el cual consiste en FeTi ó NiTi₂ o una mezcla de ellos por lo menos en el 50% en peso, y para el posible porcentaje restante, se compone de Ni₃Ti. Cuando de acuerdo a la invención dicho dispositivo de absorción de gases contiene nitruro de germanio (Ge₃N₄) como

20 fuente de nitrógeno, se obtiene un dispositivo de absorción de gases del cual todos los componentes por sí mismos son resistentes a la humedad a una alta temperatura mientras que mantiene las ventajas ya mencionadas anteriormente.

25 La invención se explicará con referencia a los

dibujos en los cuales:

La Figura 1 muestra una curva de descomposición del nitruro de germanio (Ge_3N_4) en comparación con la del nitruro de hierro, nitruro de Fe_2Ge y nitruro de
5 Ge_2Fe ;

La Figura 2 es una vista de un corte transversal según el eje, de una realización de un dispositivo de absorción de gases de acuerdo a la invención.

La Figura 3 es una vista de un corte transversal
10 a través de un tubo de imagen de televisión fabricado por medio de dicho dispositivo de absorción de gases.

Las curvas de descomposición en la Figura 1 dan la presión del nitrógeno medida en una termobalanza durante la descomposición de un compuesto de nitrógeno en
15 función de la temperatura. La termobalanza consiste de una cámara al vacío de una capacidad de aproximadamente 5 litros en la que un compuesto de nitrógeno se descompuso mediante calentamiento a razón de 24°C por minuto. Durante el experimento dicha cámara se conectó a una bom-
20 ba al vacío que funcionaba a una velocidad de bombeo de 0,4 litros por segundo. La curva 1 muestra la presión en la cámara en función de la temperatura durante la descomposición de 95,6 mg de nitruro de hierro. La curva 2 muestra aquélla durante la descomposición de 95,6 mg de
25 nitruro de Fe_2Ge , la curva 3 muestra la de 95,6 mg de ni-

truro de Ge_2Fe y la curva 4 la de 28,8 mg de Ge_3N_4 . La cantidad de nitruro de germanio se escoge que sea tal, que en comparación con el nitruro de hierro se introduzca la misma cantidad de nitrógeno dentro de la cámara.

5 Es obvio que los compuestos de nitrógeno conocidos para un dispositivo de absorción de gases comiencen a descomponerse por debajo de 600°C , mientras que el nitruro de germanio comience a descomponerse a 825°C solamente. A pesar del hecho de que el nitruro de Ge_2Fe se
10 asegura que contiene principalmente $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$, dicho compuesto ha dado sustancialmente todo su nitrógeno a 870°C , mientras que el Ge_3N_4 puro no se ha descompuesto todavía en un 20% a dicha temperatura. Esta propiedad se usa ventajosamente durante la desgasificación previa a alta temperatura de un dispositivo de absorción de gases de acuerdo
15 a la invención.

La Figura 2 muestra una realización de un dispositivo de absorción de gases de acuerdo a la invención que consiste de una canal anular 1 de acero al cromo-níquel,
20 la anchura b de la cual es 2 mm, la altura h 2 mm y el diámetro externo 18 mm. Una mezcla del 49% en peso de bario-aluminio (BaAl_4), 49% en peso de níquel y 2% en peso de nitruro de germanio (Ge_3N_4) se ha comprimido en la canal 1. El nitruro de germanio se ha elaborado mediante
25 la conducción de gas amoníaco a 750°C a través del

dióxido de germanio pulverizado. Como el Ge_3N_4 se puede fácilmente pulverizar a cualquier tamaño de grano deseado, no es necesario establecer con anterioridad el tamaño de grano deseado en la materia prima, por ejemplo, el
5 germanio o dióxido de germanio. Esto contrasta con el nitruro de hierro Fe_4N el cual no se puede pulverizar a cualquier tamaño de grano.

Con el fin de eliminar el argón y otros gases tanto como sea posible del dispositivo de absorción de gases,
10 ses, el mismo ya se ha desgasificado previamente a 700°C durante una hora, como resultado de lo cual se obtienen las ventajas ya mencionadas más arriba.

El tubo de imagen de televisión mostrado en la Figura 3, comprende una envolvente de vidrio 1, que consiste de una pantalla 2, una porción cónica 3 y un cuello
15 4. En dicho cuello está presente un cañón de electrones 5 al cual está fijado un soporte de getter 7 en forma de canal por medio de bandas metálicas de soporte 6. Dicho soporte de getter que contiene inicialmente una mezcla
20 cla del 49% en peso de BaAl_4 , 49% en peso de Ni y 2% en peso de Ge_3N_4 , se ha desgasificado previamente a una temperatura de 700°C durante una hora antes de su conexión al cañón de manera que se obtenga un getter particularmente pobre en argón.

25 El tubo comprende además una capa fosforescente

9 la cual está situada en el interior de la pantalla y
que genera la imagen luminosa deseada al ser explorada
por el haz de electrones que se origina en el cañón. Con
el fin de obtener y mantener en el tubo el vacío requere-
5 rido en él para un buen funcionamiento, el mismo contie-
ne una capa de absorción 8 que consiste en bario. Dicha
capa se obtiene mediante calentamiento a alta frecuencia
del soporte de getter en el cual el bario se evapora
del bario-aluminio. La reacción exotérmica que ocurre
10 entre el aluminio y el níquel presente en forma de pol-
vo asegura un aumento de temperatura extra de manera que
se efectúe una rápida evaporación del bario. El nitróge-
no que se libera del nitruro de germanio durante el ca-
lentamiento ejerce un efecto dispersante en el bario que
15 se evapora, como resultado de lo cual se evita que el ba-
rio se deposite principalmente en la porción central de
la pantalla. En realidad, si éste fuera el caso, se for-
maría una mancha oscura en la parte central del tubo du-
rante el funcionamiento del tubo. Con el fin de obtener,
20 sin embargo, una distribución uniforme del bario sobre
la superficie de la pantalla una cantidad suficiente de
nitrógeno debe también estar presente en el tubo durante
la última fase de evaporación de él. En este caso se ha-
ce uso ventajosamente para dicho fin de la mayor tempera-
25 tura de descomposición del Ge_3N_4 en relación a las partes

de nitrógeno conocido. El nitrógeno que se libera en una última etapa del calentamiento por consiguiente garantiza también el efecto de dispersión necesario también en la última fase de la evaporación del bario.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 30 de Septiembre de 1972, bajo el Nº 7213275, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de fabricación de un tubo de imagen que comprende una capa situada internamente de un material de absorción de gases, comprendiendo dicho método las etapas de colocación de un so-

porte de getter en el tubo el cual contiene una mezcla de bario-aluminio ($BaAl_4$), un compuesto de nitrógeno y medios para el aglutinado químico del aluminio, la evacuación del tubo y el calentamiento de
5 dicho soporte de getter, la descomposición del compuesto de nitrógeno, la evaporación del bario de dicha mezcla y su diseminación mediante el gas nitrógeno liberado del compuesto de nitrógeno de tal forma que dicho bario se deposita en forma de una capa
10 porosa de material de absorción de gases de espesor uniforme en las paredes del tubo, caracterizado porque dicho compuesto de nitrógeno contiene nitruro de germanio Ge_3N_4 en estado libre.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª,
15 caracterizado porque los medios para la fijación química del aluminio consisten sustancialmente de níquel en polvo.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª,
20 caracterizado porque los medios para el aglutinado químico del aluminio consisten de un material que contiene titanio el cual contiene por lo menos el 50% en peso de $FeTi$ ó $NiTi_2$ o una mezcla de ellos, mientras que el posible porcentaje restante consiste en Ni_3Ti .

25 4ª.- Un método según las reivindicaciones

1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque antes de la colocación del absorbedor de gases en el tubo, el mismo es previamente desgasificado a una temperatura de 600°C a 800°C.

5 5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el absorbedor es previamente desgasificado a una temperatura de 700°C durante aproximadamente una hora.

10 6ª.- Un método de fabricación de un tubo de imagen.

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.

15 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN. 1974
P.A.

Atestado de Eizaburu
por [firma]

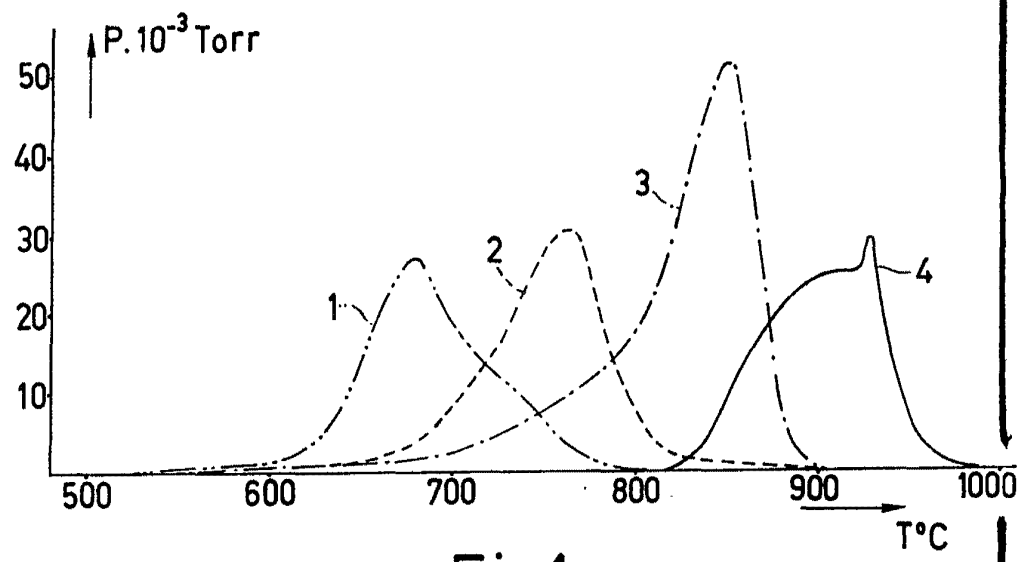


Fig.1

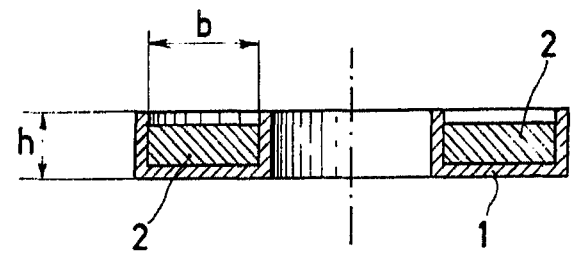


Fig.2

Arise

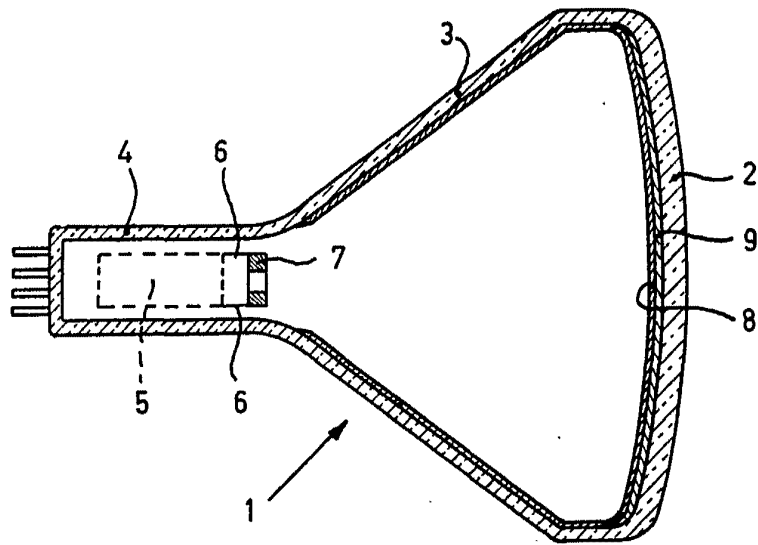


Fig. 3

A. V. FELDHOFF'S PATENT OFFICE
Fig. 3

Arch