

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

NUM. 4756/3

AI

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION  
4.12.78

PATENTE DE INVENCION

|  |                                       |   |
|--|---------------------------------------|---|
| <b>46</b> PRIORIDADES:                                   |                                       |   |
| <b>46</b> (1) NUMERO                                     | <b>46</b> (2) FECHA                   | <b>46</b> (3) PAIS                          |
| 50723/77<br>completa                                     | 6.12.77                               | G. Bretaña                                  |
| <b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD                            | <b>48</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL | <b>49</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|  | H01D                                  |   |
| <b>50</b> TITULO DE LA INVENCION                         |                                       |   |
| "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN CATODO DE OXIDO"  |                                       |   |
| <b>51</b> SOLICITANTE (ES)                               |                                       |   |
| N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN                        |                                       |   |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                                |                                       |   |
| 29-Emmasingel, Eindhoven, Holanda                        |                                       |   |
| <b>52</b> INVENTOR (ES)                                  |                                       |   |
| George Leonard Davis, Klaas Schol y Roelof Egbert Schuil |                                       |   |
| <b>53</b> TITULAR (ES)                                   |                                       |   |
|  |                                       |   |
| <b>54</b> REPRESENTANTE                                  |                                       |   |
| D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ                           |                                       | (P.- 70.345)                                |

La presente invención se refiere a un cátodo de óxido que comprende un soporte de cátodo consistente sustancialmente en níquel pulvi-metalúrgico, el cual níquel comprende un reductor para el revestimiento emisor, el cual revestimiento está dispuesto sobre el soporte y consiste en un compuesto de al menos un metal alcalinotérreo y oxígeno, en el cual soporte se dispone un elemento de calentamiento.

La invención se refiere también a un tubo de descarga eléctrica que tiene tal cátodo de óxido, y a un método para manufacturar níquel pulvi-metalúrgico para el soporte de tal cátodo de óxido.

Tales cátodos de óxido tienen un campo de aplicación muy amplio. Se pueden usar, por ejemplo, en tubos electrónicos, tubos de imagen, tubos de cámara de T.V., tubos transmisores, klystrones, magnetrones, y similares.

Tal cátodo de óxido se conoce por los Philips Research Reports 26, 519-531, 1971. La capa de óxido descrita en dichos informes comprende, entre otras cosas, BaO (óxido de bario). El reductor usado consiste en uno o más de los elementos Al, C, Mg, Si o Zr, elemento que reduce parte del BaO a Ba. La reducción del BaO tiene lugar porque el reductor se difunde desde la banda de soporte de níquel a la capa de BaO en el soporte, bajo la influencia de la energía térmica del elemento calentador, y reduce allí al BaO a Ba libre, que se difunde a la superficie de la capa de BaO y forma allí una capa superficial monoatómica de bajo trabajo de extracción.

La banda de soporte de cátodo, consistente en níquel que contiene un elemento activador tal como Al, C, Mg, Si ó Zr, ha sido preparada por un método de pulvi-metalur-

5           gia en el que una mezcla de los polvos constituyentes se  
comprime para formar un bloque, el bloque comprimido se sin-  
teriza, y el lingote sinterizado se lamina. Este método re-  
quiere una prensa potente, que es cara, y el centro del lin-  
gote es relativamente poroso. Es necesario sinterizar gran-  
des lingotes a temperaturas relativamente altas durante lar-  
go tiempo, por ejemplo a 1300°C durante 48 horas, para redu-  
cir la porosidad del centro del lingote. Sin embargo, tal  
procedimiento no es adecuado sin tomar precauciones moles-  
tas, tales como encapsular el lingote cuando el metal acti-  
vador es magnesio, que es volátil y tiene un punto de ebu-  
llición de 1100°C.

10           Una desventaja de los cátodos de óxido conocidos  
que usan la banda de níquel conocido como soporte del cáto-  
do es que la cantidad de bario libre disponible cuando se  
15           hace funcionar por primera vez el cátodo es reducida consi-  
derablemente por los residuos de gas en el tubo electrónico  
en que se usa el cátodo, los cuales residuos forman compues-  
tos con el bario libre. Esto se denomina envenenamiento del  
20           cátodo. Tales residuos de gas envenenador no solo se forman  
como resultado de un vacío insuficiente o de fugas en el  
tubo electrónico (un vacío bueno, de  $10^{-7}$  mm Hg, aún signi-  
fica  $10^{+9}$  moléculas de gas por  $\text{cm}^3$ ), sino también como re-  
sultado del calentamiento y desprendimiento de gases a par-  
tir de los componentes del tubo. Además, los gases envenena-  
25           dores del cátodo se pueden formar por impacto de electrones  
con materiales, y el gas se puede desprender de la pared de  
cristal del tubo electrónico. Como ya se ha dicho, el enve-  
nenamiento del cátodo tiene lugar en particular al princi-  
pio del funcionamiento del cátodo, de manera que el tubo en  
30

que se usa inicialmente dicho cátodo muestra un funcionamiento deficiente, como resultado de una emisión catódica deficiente.

5 Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un cátodo de óxido que, al principio del funcionamiento de dicho cátodo, es considerablemente menos sensible al envenenamiento, y que cuando se usa en un tubo consigue rápidamente una emisión buena.

10 Según la invención, tal cátodo de la clase descrita en el primer párrafo está caracterizado porque el reductor está distribuido de manera no homogénea por todo el níquel del soporte, y forma islotes que tienen alta concentración de reductor en la superficie del soporte.

15 El elemento activador se difunde desde el interior del soporte de cátodo, como resultado del establecimiento de un gradiente de concentración del elemento activador entre la superficie que lleva óxido, del soporte de cátodo, y el interior del soporte de cátodo, como resultado de una reacción entre óxido de bario y el elemento activador en la superficie del soporte de cátodo. Así se reemplaza el bario libre que se perdía por reacción con residuos de gas en el tubo electrónico. La difusión tiene lugar a velocidades aceptables como resultado de la alta temperatura del soporte de cátodo durante el funcionamiento del cátodo. El revestimiento de níquel que rodea a las partículas de una aleación de níquel y un elemento activador hace posible la sinterización de la banda compactada a altas velocidades y temperaturas bajas, y hace más fácil de controlar al procedimiento de sinterización.

30 Cuando se usa magnesio como elemento activador, se

introduce en la mezcla de polvo en forma de partículas de control de níquel de una aleación de níquel-magnesio, por ejemplo que contenga 15% en peso de magnesio revestido con un espesor de níquel tal que el contenido de magnesio de las partículas revestidas sea 2% en peso. Introduciendo de esta manera el magnesio, la aleación de níquel-magnesio es protegida de la oxidación por trazas de oxígeno que están inevitablemente presentes en la atmósfera de sinterización. Es conveniente incorporar aluminio, cuando se usa en la mezcla, en forma de una aleación de níquel-aluminio que contiene, por ejemplo, 52% en peso de aluminio. Cuando el elemento activador es magnesio, el contenido de magnesio en la banda de níquel puede ser de 0,03 a 0,15% en peso. Cuando la banda de níquel comprende aluminio, el contenido de aluminio en la banda de níquel puede ser de 0,01 a 0,10% en peso. El polvo de níquel carbonilo de que se dispone en el comercio consiste en más de 99% en peso de níquel, junto con trazas de impurezas. Se pueden incluir en la mezcla pequeñas cantidades de otros elementos, tales como wolframio, para mejorar las propiedades mecánicas de la banda de níquel.

Las partículas, revestidas de níquel, de la aleación de níquel con un elemento activador se mezclan a fondo con polvo de níquel carbonilo y cualesquiera otros ingredientes de la mezcla. Luego se lamina una banda de la mezcla, estando regido el espesor de la banda compactada por el aparato de que se disponga. Luego se sinteriza la banda compactada, y la banda sinterizada se lamina luego para reducir el espesor de la banda al valor deseado. La banda laminada se puede reconocer, si se desea.

A continuación se describirá una realización de la

invención con referencia al dibujo, en el que:

La Figura 1 es un alzado en sección de un cátodo de óxido,

La Figura 2 es un alzado en sección de un soporte de cátodo conocido, que lleva una capa de óxido de bario-calcio-estroncio,

La Figura 3 es un alzado en sección de una banda de níquel para soporte de cátodo, preparada por un método según la invención, que lleva una capa de óxido de bario-calcio-estroncio.

La Figura 4 es una vista en planta de un disco de una banda de níquel para soporte de cátodo, preparada por un método según la invención,

La Figura 5 es un alzado lateral esquemático de un aparato usado para preparar una banda compactada sinterizada, por un método según la invención, y

La Figura 6 es una vista en planta de los rodillos del aparato que se muestra en la Figura 5.

La Figura 1 muestra un cátodo de óxido consistente en un soporte 1 hecho de la banda preparada por el método descrito con referencia a las Figuras 5 y 6, fijado a un cuerpo 2 de cátodo. Un elemento 3 calentador está situado debajo del soporte 1. El soporte 1 lleva una capa 4 de  $(BaCaSr)O$ . Esta capa 4 se obtiene pulverizando una suspensión de carbonato de bario-calcio-estroncio sobre el soporte 1, y convirtiendo luego el carbonato en  $(BaCaSr)O$ , por calentamiento.

La Figura 2 muestra parte de un soporte 1 de la técnica anterior, que lleva una capa 4 emisora. Este soporte de la técnica anterior se produjo a partir de una pieza

de colada de un metal o una aleación, de pulvi-metalurgia sinterizado a alta temperatura, de níquel y un elemento 5 activador, que se muestra como puntos, homogéneamente distribuido en el níquel del soporte, y el elemento activador se difunde a la capa 4 emisora durante el funcionamiento del cátodo. Cuando la capa 4 emisora se ha envenenado, el BaO de este cátodo no se reduce con la suficiente rapidez para que la emisión del cátodo continúe a un nivel más bajo que el que había antes del envenenamiento.

10 La Figura 3 muestra una parte del soporte 1 según la invención, que lleva la capa 4 emisora. Los elementos 6 activadores, Mg y Al, están presentes en el níquel del soporte y en la superficie del soporte en una forma concentrada localmente, de manera que el soporte consistente en níquel metalúrgico en polvo comprende, p.ej., 0,05 a 0,09% en peso de Mg y de 0,01 a 0,05% en peso de Al. Como resultado de que éste se halle concentrado localmente, inicialmente se difunde con rapidez considerablemente mayor a la capa 4 emisora, y puede reponer rápidamente el Ba que se ha perdido como resultado del envenenamiento.

20 La Figura 4 es una vista en planta del soporte 1 según la invención, en el que están situados los islotes 6 que tienen alta concentración de elemento activador. Será evidente que el níquel del cátodo se puede usar también en otras construcciones de cátodo, y que se pueden usar elementos activadores y óxidos de metal alcalino distintos de los descritos.

25 Ahora se describirá un método para manufacturar níquel metalúrgico para tal cátodo.

30 Una aleación de magnesio-níquel que contiene 15%

5 en peso de magnesio, en forma de terrones, se machacó, mollió y tamizó, recogién dose el material que pasaba por un tamiz de 42 micras de abertura, Este material menor de 42 micras se revistió con un espesor de níquel tal que el contenido de magnesio en las partículas revestidas era 2% en peso. Las partículas se revistieron con níquel en un autoclave, por reducción de una solución acuosa amoniaca l que contenía sulfato de níquel y sulfato amónico, calentada a 175° C, conteniendo el autoclave una sobrepresión de 25 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno.

10 Se preparó una mezcla concentrada consistente en pesos iguales de polvo de wolframio y polvo de níquel carbonilo, que tenían tamaños medios de partícula de 3 μm. Se tamizó un polvo de aluminio-níquel (52/48 en peso) por un tamiz de 37 micras de abertura, y se usó la fracción menor de 37 micras.

Se preparó una mezcla consistente en:

80 g de las partículas de aleación de magnesio-níquel revestidas de níquel

20 1,6 g del polvo de aleación de aluminio-níquel menor de 37 micras

80 g de la mezcla concentrada de wolframio y níquel carbonilo

1840 g de polvo de níquel carbonilo.

25 Esta mezcla contiene 0,08% de Mg, 0,04% en peso de Al y 2% en peso de W.

30 Haciendo referencia a las Figuras 5 y 6 de los dibujos, una mezcla 10 en polvo se introdujo en una tolva 11, desde la que el polvo pasaba a una línea 12 de contacto de 0,6 mm de anchura, entre dos rodillos 13 y 14 de 150 mm

de diámetro, con movimiento en el plano horizontal. La banda 15 compactada pasaba sobre unos rodillos 16,17 y 18 de soporte, antes de entrar en un tubo 19 de mufla de un horno 20 de mufla, en el que la banda 15 se sinterizaba, Se pasaba hidrógeno puro seco por el tubo 19 de mufla, y la banda se pasaba por el horno a tal velocidad que se aplicaba un máximo de temperatura de 1050°C durante 3 minutos. La banda 21 sinterizada que emerge del tubo 19 de mufla se arrollaba sobre una bobina 22 de 600 mm de diámetro. La banda sinterizada tenía 0,7 mm de espesor, y subsiguientemente se lamino para dar un espesor final de 100  $\mu$ m. Esta banda de 100  $\mu$ m se usó para fabricar los soportes de cátodo de óxido.

5

10

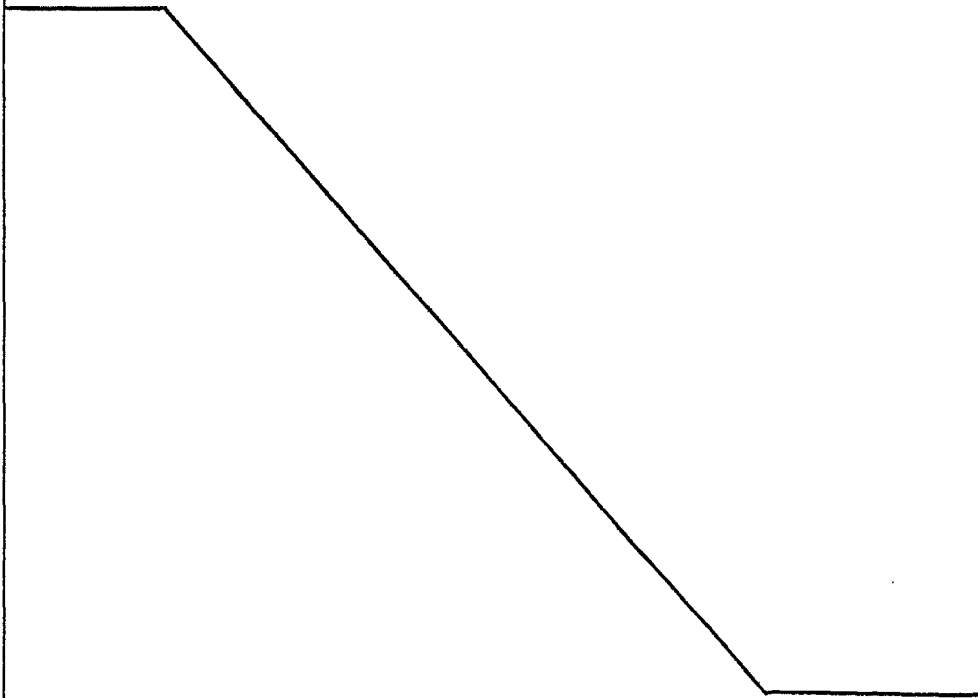
15

20

25

30

24118



REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un cátodo de óxido, que comprende un soporte de cátodo que consiste sustancialmente en níquel pulvimetalúrgico, el cual níquel comprende un reductor para el revestimiento emisor, el cual revestimiento está dispuesto sobre el soporte y consiste en un compuesto de al menos un metal alcalinotérreo y oxígeno, en el cual soporte está dispuesto un elemento calentador, caracterizados porque el reductor está distribuido de manera no homogénea por el níquel del soporte, y forma islotes que tienen alta concentración de reductor en la superficie del soporte.

20 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el reductor es al menos uno de los elementos Mg, Li, Ca y Al.

25 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2ª, caracterizados porque el soporte consistente en níquel pulvimetalúrgico comprende de 0,05 a 0,09% en peso de Mg y de 0,01 a 0,05% en peso de Al.

4ª.- Perfeccionamientos introducidos en un cátodo de óxido.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa-

-ra los fines que se han especificado.

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

Madrid, 02.MAR.1979

P.A.

Alberto de Elizaburu

Per.º.º.º.



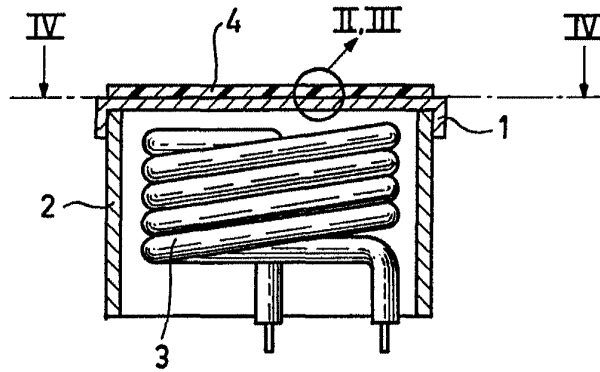


Fig. 1

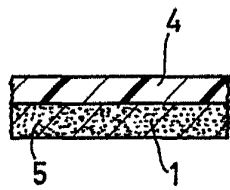


Fig. 2

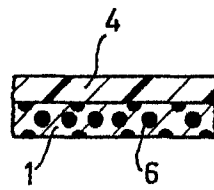


Fig. 3

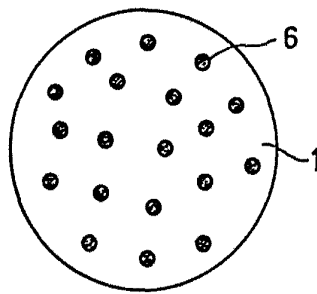


Fig. 4

Alberto de Groot  
Por Poder,  
*Alberto de Groot*

1-II-PHQ 77-012

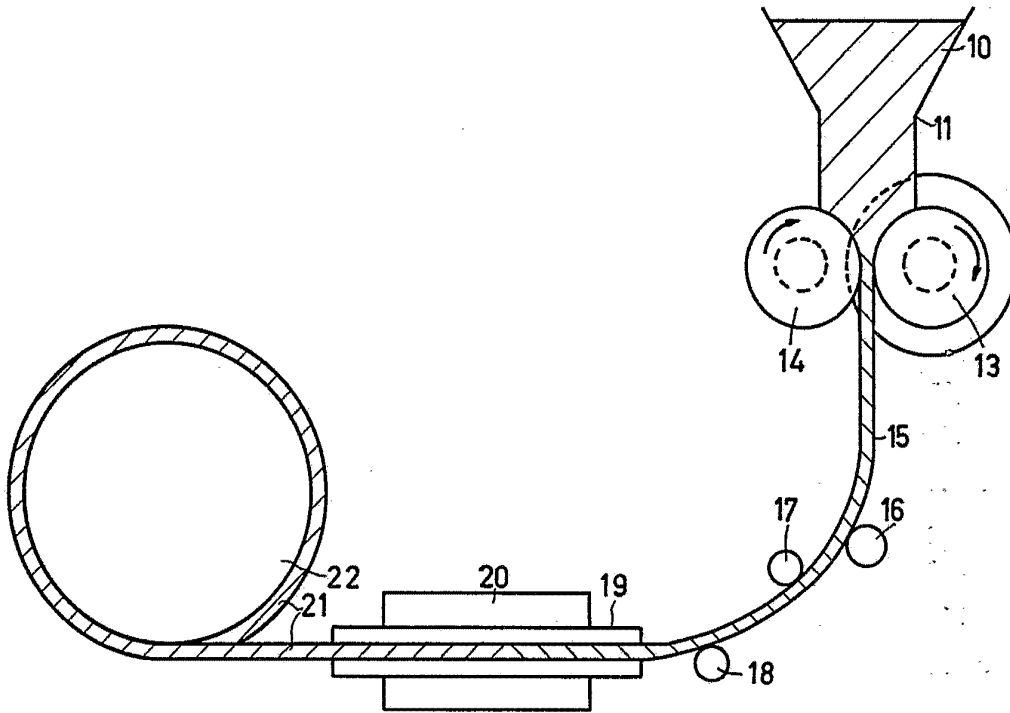


Fig.5

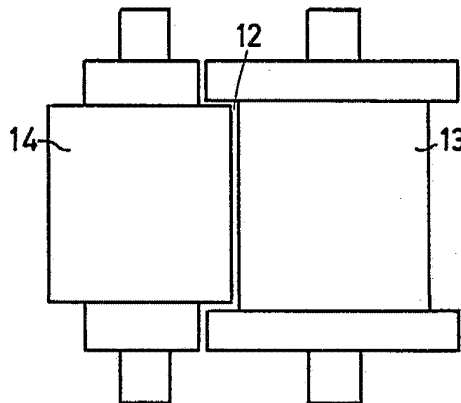


Fig.6

*Alberca de Rizol*  
P. S. S. S.