



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 017 875**  
**A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 80101823.5

Int. Cl.<sup>3</sup>: H 01 T 1/20, H 01 J 17/06

Anmeldetag: 03.04.80

Priorität: 11.04.79 DE 2914836

Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin  
und München, Postfach 22 02 61,  
D-8000 München 22 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80  
Patentblatt 80/22

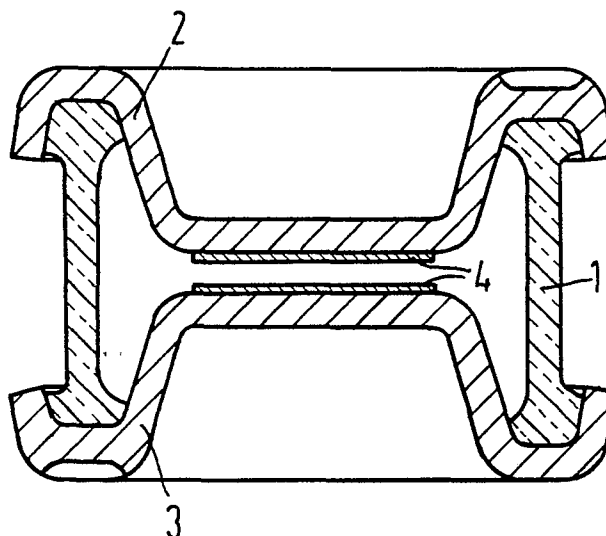
Benannte Vertragsstaaten: CH FR GB LI SE

Erfinder: Hahndorff, Axel, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., Im  
Heidewinkel 13, D-1000 Berlin 13 (DE)

**Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre.**

Für die Elektrodenaktivierungsmaße einer Gasentladungsröhre wird vorgeschlagen, statt radioaktivem Thoriumoxid ein Titanoxid zu nehmen. Als Ausgangsbasis dient vorzugsweise  $\text{TiO}_2$  mit einem Reduktionsmittel wie  $\text{BaAl}_4$ .

Anwendung bei Überspannungsableitern und insbesondere bei triggerbaren Gasentladungsröhren und Blitzröhren. sig. Fig. 1.



**EP 0 017 875 A1**

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 79 P 1063 EUR

5 Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre.

Die Erfindung betrifft eine Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre, enthaltend ein Metalloxid aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems.

10 Eine solche Elektrodenaktivierungsmasse ist zur Verwendung bei Überspannungsableitern beispielsweise aus der DE-OS 19 35 734 bekannt, wonach als Metalloxid der vierten Nebengruppe Thoriumoxid vorgeschlagen worden ist.

15 Elektrodenaktivierungsmassen sind allgemein bei Gasentladungsröhren gebräuchlich und je nach Anwendungszweck zum wesentlichen Beeinflussen der jeweils wichtigen elektrischen Kenngrößen zusammengesetzt. Ob nun die Gasentla-  
20 dungsröhre als Überspannungsableiter eingesetzt ist oder steuerbar als Schaltröhre (sog. Kaltkathodenthyratron) oder als Blitzröhre: eine wichtige Forderung ist auf einen niedrigen Glimm-Bogen-Übergang gerichtet. Dieser ist definiert als der Stromaugenblickswert, bei dem die  
25 gezündete Gasentladung aus der Glimmentladung in die Bogenentladung übergeht. Niedrige Werte ergeben dabei ein gutes Zündverhalten, vor allem bei Zündung über eine

dritte Elektrode mit geringen Zündströmen, und durch gute Stromtragfähigkeit lange Lebensdauer. Darüber hinaus ist die minimale Betriebsspannung vorteilhaft klein.

- 5 Ein niedriger Glimm-Bogen-Übergang läßt sich mit einer Elektrodenaktivierungsmasse erreichen, die unter anderem radioaktives Thoriumoxid als wirksamen Bestandteil enthält. Die wegen der Radioaktivität und damit Umweltge-  
10 erheblichen Abfallbeseitigungskosten bedeuten aber einen gravierenden Nachteil. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das radioaktive Thoriumoxid durch ein Material zu ersetzen, das nicht radioaktiv ist, aber auch nicht teuer und insbesondere nicht die Vortei-  
15 le eines niedrigen Glimm-Bogen-Übergangs wieder mit Nachteilen verbindet, etwa durch allzu leichte Zerstäubbarkeit oder Verdampfbarkeit, wodurch auf der Innenwand des Gasentladungsgefäßes leitende Beläge und damit Kurzschlüsse entstehen könnten.

20

Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei einer Elektrodenaktivierungsmasse der eingangs genannten Art erfindungsge-  
mäß vorgeschlagen, daß das Metalloxid ein Titanoxid ist.

- 25 Dabei soll mit "ein Titanoxid" ausgedrückt werden, daß je nach dem Anwendungszweck, d.h. je nach den in Verbindung mit anderen Faktoren wie Elektrodenfläche, Elektrodenabstand, Gasdruck, Fremdzündung oder Eigenzündung gewünschten elektrischen Kenngrößen das Titan in dem Oxid  
30 vierwertig oder niedrigerwertig ist und auch nichtstöchiometrisch in der Wertigkeit zusammengesetzt sein kann. Wesentlich ist, daß Titanoxid ein ungiftiger und billiger Stoff ist und daß sich mit diesem Bestandteil  
35 Strömen und niedrigen Spannungen ruhig stehende Bogenent-

ladungen unterhalten lassen. Titanoxid verbindet ein gutes Elektronenemissionsvermögen mit einer verhältnismäßig schlechten Wärmeleitfähigkeit.

- 5 Um das gewünschte Titanoxid in der Elektrodenaktivierungsmasse zu erhalten, hat man grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Die Masse wird im allgemeinen als pastenförmiges Gemisch auf eine Elektrode oder auf die Elektroden aufgebracht und in einem Formierprozeß zu der im Betrieb  
10 aktiven Masse formiert. Die eine Möglichkeit besteht nun darin, von vierwertigem Titandioxid auszugehen und im Formierprozeß ein niedrigerwertiges Titanoxid zu erzeugen, die andere, von Titan oder Titanhydrid auszugehen und im Formierprozeß ein höherwertiges Titanoxid zu er-  
15 zeugen.

- Dementsprechend wird nach einer Ausgestaltung der Erfindung vorgeschlagen, daß die Elektrodenaktivierungsmasse beim Aufbringen auf die Elektroden Titan und/oder Titan-  
20 hydrid und ein Oxidationsmittel enthält, womit in einem Formierprozeß zumindest teilweise ein Titanoxid gebildet wird, oder daß sie beim Aufbringen auf die Elektroden Titan und/oder Titanhydrid enthält, das in einem Formierprozeß in sauerstoffhaltiger Gasatmosphäre zumindest  
25 teilweise oxidiert wird.

- Entsprechend einer anderen Ausgestaltung wird vorgeschlagen, daß die Elektrodenaktivierungsmasse beim Aufbringen auf die Elektroden Titandioxid und ein Reduk-  
30 tionsmittel enthält, womit in einem Formierprozeß das Titandioxid zumindest teilweise zu einem niedrigerwertigen Titanoxid reduziert wird.

- Dabei wird als Reduktionsmittel einmal das in einer  
35 Elektrodenaktivierungsmasse an sich bekannte metallische

Titan (z.B. DE-PS 19 51 601) als Beimischung vorgeschlagen oder eine an sich beispielsweise aus der DE-AS 19 50 090 bekannte Barium-Aluminium-Legierung oder eine Alkaliverbindung wie Kaliumazid oder Kaliumboranat.

5

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektrodenaktivierungsmasse werden sowohl eine hohe Ansprechgleichspannung und eine hohe maximale Betriebsspannung einer Gasentladungsröhre erreicht als auch eine geringe minimale Betriebs-  
10 spannung und geringe Bogenbrennspannungen.

Durch geringen Energieumsatz - weil der Glimmbereich mit Spannung und Strom gering gehalten werden kann - ist die Lebensdauer sehr hoch.

15

Das erreichbare große Verhältnis der "maximalen Betriebsspannung ohne Spontanzündung" zur "minimalen Betriebsspannung mit 50% Zündwahrscheinlichkeit bei Beaufschlagen mit einem bestimmten Triggerimpuls" bei triggerbaren  
20 Gasentladungsröhren läßt sich technisch vorteilhaft ausnutzen. Die maximale Betriebsspannung darf sehr hoch sein, oder die minimale noch triggerbare Ansprechgleichspannung sehr niedrig. Es können aber auch die Anforderungen gesteigert werden, beispielsweise insofern, als  
25 Datenblattspezifikationen nicht nur in einer, sondern in beiden Polaritäten erfüllt werden.

Weiter sind insbesondere bei triggerbaren Gasentladungsröhren geringe Zündströme von Vorteil. Entladungsströme  
30 unter 10 mA lassen sich einfach erzeugen; es sind dafür keine Elektrodendurchführungen für Zündelektroden in das Entladungsgefäß vonnöten. Eine außen angebrachte leitende Fläche genügt, sofern eine Wechselspannung von wenigstens 2kV bei 0,1MHz zur Verfügung steht, um den kapazitiven Widerstand der Gefäßwand zu überwinden. Voraus-  
35

setzung zum Zünden des Lichtbogens ist dann nur noch ein genügend hoher Gasdruck von etwa 400 mbar bis 500 mbar im Entladungsgefäß. Die Zündung beginnt an der Kathode auf einer sehr kleinen Fläche mit einer Glimmentladung von hoher Leistungsdichte, etwa einigen kW pro cm<sup>2</sup>, wonach innerhalb von etwa 10<sup>-5</sup> sec ein weißglühender, Elektronen emittierender Bogenfußpunkt entsteht. Sobald diese Nebentladungsstrecke zur Gefäßwand gezündet hat, kann die Gasentladungsröhre in ihrer Hauptentladungsstrecke durchschalten bzw. bei einer Blitzröhre einen Blitzkondensator kurzschließen, wenn dessen Ladespannung deutlich über der Brennspannung der Nebentladungsstrecke liegt. Als Füllgas dient ein Edelgas, wie Argon oder Xenon, wenn Lichtausbeute und Farbe eine Rolle spielen.

Es ist von Vorteil, wenn die Elektrodenaktivierungsmasse außer dem Titanoxid, wie an sich bekannt (DE-PS 1951601) ein Alkalihalogenid, insbesondere Kaliumjodid, Kaliumbromid oder Kaliumchlorid enthält.

Es wird in der Praxis ein Gemisch aus Titandioxid, Barium-Aluminium-Legierung und Kaliumhalogenid zu empfehlen sein, wobei die Zusammensetzung dem Druck der Gasatmosphäre anzupassen ist.

Es sind dabei Bereiche bei TiO<sub>2</sub> von 2% bis 60%, bei BaAl<sub>4</sub> von 5% bis 50% und bei KX (X = Cl, Br, J) von 0% bis 80% möglich. Die Zündspannung wird weitestgehend durch das Verhältnis TiO<sub>2</sub>:Reduktionsmittel bestimmt. Bei einem Verhältnis des TiO<sub>2</sub>:BaAl<sub>4</sub> < 1 fällt die Zündspannung, und es entstehen bräunliche oder violette Wandbeläge.

Als optimale Beispiele werden für einen Gasdruck von 450 mbar bei Argon eine Zusammensetzung aus 40%TiO<sub>2</sub>, 40%BaAl<sub>4</sub> und 20%KX; bei 90 mbar 10%TiO<sub>2</sub>, 20%BaAl<sub>4</sub> und 70%KX angegeben.

Die Zeichnung zeigt eine Gasentladungsröhre in der Form eines sog. Knopfableiters mit kegelstumpfförmigen Elektroden 2 und 3, die mit einander zugekehrten Auswölbungen in einen rohrförmigen Isolierkörper 1 gasdicht eingesetzt sind. Als Werkstoff für den Isolierkörper dient vorzugsweise Glas oder Keramik, während die Elektroden 2 und 3 aus einer Ni-Fe- bzw. Ni-Fe-Co-Legierung bestehen. Auf die einander gegenüberliegenden Elektroden 2 und 3 ist jeweils eine Schicht 4 aufgebracht, die die erfindungsgemäße Elektrodenaktivierungsmasse enthält.

Patentansprüche

1. Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre, enthaltend ein Metalloxid aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Metalloxid ein Titanoxid ist.
2. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie beim Aufbringen auf die Elektroden Titan und/oder Titanhydrid und ein Oxidationsmittel enthält, womit in einem Formierprozeß zumindest teilweise ein Titanoxid gebildet wird.
3. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie beim Aufbringen auf die Elektroden Titan und/oder Titanhydrid enthält, das in einem Formierprozeß in sauerstoffhaltiger Gasatmosphäre zumindest teilweise oxidiert wird.
4. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie beim Aufbringen auf die Elektroden Titandioxid und ein Reduktionsmittel enthält, womit in einem Formierprozeß das Titandioxid zumindest teilweise zu einem niedrigerwertigen Titanoxid reduziert wird.
5. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittel eine Beimischung aus metallischem Titan dient.
6. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittel eine Barium-Aluminium-Legierung dient.



7. Elektrodenaktivierungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie ein Alkalihalogenid, insbesondere Kaliumjodid, Kaliumbromid oder Kaliumchlorid enthält.

5

8. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 4, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittel eine Alkaliverbindung, wie Kaliumazid oder Kaliumboranat dient.

10

9. Elektrodenaktivierungsmasse nach den Ansprüchen 4, 6 und 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Anteile an  $\text{TiO}_2$  von 2% bis 60%, an  $\text{BaAl}_4$  von 5% bis 50% und an  $\text{KX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) von 0% bis 80% vorhanden sind.

15

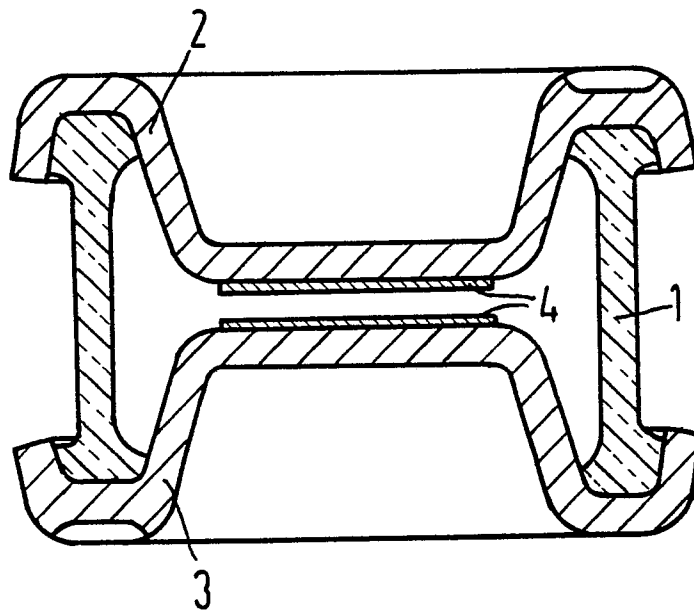
10. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 9, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie bei einem Gasdruck von 450 m bar Argon zusammengesetzt ist aus 40%  $\text{TiO}_2$ , 40%  $\text{BaAl}_4$  und 20%  $\text{KX}$ .

20

11. Elektrodenaktivierungsmasse nach Anspruch 9, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß sie bei einem Gasdruck von 90 m bar Argon zusammengesetzt ist aus 10%  $\text{TiO}_2$ , 20%  $\text{BaAl}_4$  und 70%  $\text{KX}$ .

0017875

1/1





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0017875  
Nummer der Anmeldung

EP 80101823.5

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |                                                                                           |                                           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile       | betrifft Anspruch                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| X                      | <u>DE - B2 - 2 347 210</u> (SIEMENS)<br>+ Patentansprüche 1,2,4 +<br>--                   | 1,2                                       | H 01 T 1/20<br>H 01 J 17/06                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| X                      | <u>DE - A1 - 2 639 816</u> (SIEMENS)<br>+ Anspruch 3 +<br>--                              | 1                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| X                      | <u>DE - B - 1 070 733</u> (TELEFONAKTIE-<br>BOLAGET)<br>+ Anspruch 2 +<br>--              | 1,2                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| X                      | <u>DE - B - 1 951 601</u> (SIEMENS)<br>+ Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen<br>18-23 +<br>--    | 2,4,5                                     | RECHERCHIERTES<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                        | <u>DE - B - 1 950 090</u> (SIEMENS)<br>+ Ansprüche 2,3 +<br>--                            | 6                                         | H 01 T 1/00<br>H 01 T 3/00<br>H 01 T 5/00<br>H 02 H 9/00<br>H 01 J 1/00<br>H 01 J 17/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|                        | <u>DE - B2 - 2 537 964</u> (SIEMENS)<br>+ Anspruch 3 +<br>--                              | 6,7                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                        | <u>DE - A1 - 2 705 885</u> (SIEMENS)<br>+ Anspruch 1; Seite 3, Zeilen<br>24,25 +<br>----- | 7                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                        |                                                                                           |                                           | KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                        |                                                                                           |                                           | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde<br>liegende Theorien oder<br>Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes<br>Dokument<br>L: aus andern Gründen<br>angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patent-<br>familie, übereinstimmendes<br>Dokument |
| X                      | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                |                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Recherchenort<br>WIEN  |                                                                                           | Abschlußdatum der Recherche<br>18-06-1980 | Prüfer<br>GERSTBACH                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |