

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- ④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.06.83** ⑤① Int. Cl.³: **H 01 T 1/20, H 01 J 17/06**
②① Anmeldenummer: **80101823.5**
②② Anmeldetag: **03.04.80**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre.**

- | | |
|--|--|
| <p>③① Priorität: 11.04.79 DE 2914836</p> <p>④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.10.80 Patentblatt 80/22</p> <p>④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.06.83 Patentblatt 83/25</p> <p>⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI SE</p> <p>⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 639 816
DE - A - 2 705 885
DE - B - 1 070 733
DE - B - 1 950 090
DE - B - 1 951 601
DE - B - 2 347 210
DE - B - 2 537 964</p> | <p>⑦③ Patentinhaber: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Hahndorff, Axel, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.
Im Heidewinkel 13
D-1000 Berlin 13 (DE)</p> |
|--|--|

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 017 875 B1

Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenaktivierungsmasse für eine Gasentladungsröhre, nach dem Oberbegriff von Patentanspruch 1.

Die DE—A—2 639 816 enthält Hinweise auf eine große Anzahl von Zusammensetzungen von Elektrodenaktivierungsmassen für Gasentladungsüberspannungsableiter. Unter diesen ist auch eine Mischung eines Alkalihalogenids mit Titanhydrid oder eine Legierung von Barium mit Aluminium oder ein Titanoxid aufgeführt. Diese Stoffe sollen als Pulver in einer chemisch inaktiven Flüssigkeit pastenförmig vermergt auf die Elektroden aufgebracht werden.

Die DE—A—19 35 734 gibt zur Verwendung in Überspannungsableitern eine Elektrodenaktivierungsmasse an, welche Thoriumoxid enthält.

Elektrodenaktivierungsmassen sind allgemein bei Gasentladungsröhren gebräuchlich und je nach Anwendungszweck zum wesentlichen Beeinflussen der jeweils wichtigen elektrischen Kenngrößen zusammengesetzt. Ob nun die Gasentladungsröhre als Überspannungsableiter eingesetzt ist oder steuerbar als Schalthöhre (sog. Kaltkathdenthyratron) oder als Blitzröhre: eine wichtige Forderung ist auf einen niedrigen Glimm-Bogen-Übergang gerichtet. Dieser ist definiert als der Stromaugenblickswert, bei dem die 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.

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 Umweltgefährdung erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen sowie die erheblichen Abfallbeseitigungskosten bedeuten aber einen gravierenden Nachteil.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das radioaktive Thoriumoxid durch ein Metall zu ersetzen, das nicht radioaktiv ist, aber auch nicht teuer und insbesondere nicht die Vorteile 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, und dabei sowohl eine hohe Anspruchsgleichspannung und eine hohe maximale Betriebsspannung als auch eine geringe minimale Betriebsspannung und eine geringe Bogenbrennspannung zu erreichen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei einer Elektrodenaktivierungsmasse der eingangs genannten Art erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß in dem Stoffgemisch Titanoxid mit einer Wertigkeit unter 4 gebildet wird.

Je nach dem Anwendungszweck, d.h. je nach den in Verbindung mit den anderen Faktoren wie Elektrodenfläche, Elektrodenabstand, Gasdruck, Fremdzündung oder Eigenzündung gewünschten elektrischen Kenngrößen, kann die Wertigkeit des Titanoxides eingestellt werden. Das Titanoxid kann auch nichtstöchiometrisch in der Wertigkeit zusammengesetzt sein. Wesentlich ist, daß Titanoxid ein ungiftiger und billiger Stoff ist und daß sich mit diesem Bestandteil in der Elektrodenaktivierungsmasse bei extrem kleinen Strömen und niedrigen Spannungen ruhig stehende Bogenentladungen unterhalten lassen. Titanoxid verbindet ein gutes Elektronenmissionsvermögen mit einer verhältnismäßig schlechten Wärmeleitfähigkeit.

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 aktiven Masse formiert. Die eine Möglichkeit besteht nun darin, von vierwertigem Titanoxid auszugehen und im Formierprozeß ein niedrigerwertiges Titanoxid zu erzeugen, die andere, von Titan oder Titanhydrid auszugehen und im Formierprozeß ein höherwertiges Titanoxid zu erzeugen.

Dementsprechend wird nach einer Ausgestaltung der Erfindung vorgeschlagen, daß die Elektrodenaktivierungsmasse beim Aufbringen auf die Elektroden Titan und/oder Titanhydrid und ein Oxidationsmittel enthält, womit in einem Formierprozeß zumindest teilweise ein Titanoxid mit einer Wertigkeit unter 4 gebildet wird. Als Oxidationsmittel eignet sich insbesondere eine sauerstoffhaltige Gasatmosphäre.

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

Dabei wird als Reduktionsmittel einmal das in einer 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 Kaliumboranant.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektrodenaktivierungsmasse werden sowohl eine

hohe Ansprechgleichspannung und eine hohe maximale Betriebsspannung einer Gasentladungsröhre erreicht als auch eine geringe minimale Betriebsspannung und geringe Bogenbrennspannungen.

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

Das erreichbare große Verhältnis der "maximalen Betriebsspannung ohne Spontanzündung" zur "minimalen Betriebsspannung mit 50% Zündwahrscheinlichkeit bei Beaufschlagen mit einem bestimmten Triggerimpuls" bei triggerbaren 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 Datenblattspezifikationen nicht nur in einer, sondern in beiden Polaritäten erfüllt werden.

Weiter sind insbesondere bei triggerbaren Gasentladungsröhren geringe Zündströme von Vorteil. Entladungsströme unter 10 mA lassen sich einfach erzeugen; es sind dafür keine Elektrodendurchführungen für Zundelektroden in das Endladungsgefäß 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. Voraussetzung zum Zünden des Lichtbogens ist dann nur noch ein genügend hoher Gasdruck von etwa 400m bar bis 500m bar im Entladungsgefäß. Die Zündung beginnt an der Kathode auf einer sehr kleinen Fläche mit einer Glimmentladung von hoher Leistungsdicht, etwa einigen kW pro cm², wonach innerhalb von etwa 10⁻⁵sec 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 1951 601) ein Alkalihalogenid, insbesondere Kaliumjodid, Kaliumbromid oder Kaliumchlorid enthält.

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

Es sind dabei Bereiche bei TiO₂ von 2% bis 60%, bei BaAl₄ von 5% bis 50% und bei KX (X= Cl, Br, J) von 0% bis 80% möglich. Die Zünd-

spannung wird weitestgehend durch das Verhältnis TiO₂:Reduktionsmittel bestimmt. Bei einem Verhältnis des TiO₂:BaAl₄<1 fällt die Zündspannung, und es entstehen bräunliche oder violette Wandbeläge.

Als optimale Beispiele werden für einen Gasdruck von 450 m bar Argon eine Zusammensetzung aus 40% TiO₂, 40% BaAl₄ und 20% KX; bei 90m bar 10% TiO₂, 20% BaAl₄ 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 eine 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. Verfahren zur Herstellung einer Elektrodenaktivierungsmasse, die Titanoxid enthält, auf zumindest einer Elektrode einer Gasentladungsröhre, bei dem ein Titan und/oder Titanverbindungen enthaltendes Stoffgemisch auf die Elektrode aufgebracht wird und bei dem die gewünschte Zusammensetzung der Elektrodenaktivierungsmasse in einem Formierprozeß nach dem Aufbringen des Stoffgemisches erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Stoffgemisch Titanoxid mit einer Wertigkeit unter 4 gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Titan und/oder Titanhydrid und einem Oxidationsmittel auf die Elektrode aufgebracht wird und daß in dem Formierprozeß aus dem Titan bzw. Titanhydrid zumindest teilweise ein Titanoxid mit einer Wertigkeit unter 4 gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Formierprozeß in sauerstoffhaltiger Gasatmosphäre durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stoffgemisch aus Titanoxid und einem Reduktionsmittel auf die Elektroden aufgebracht wird und daß im Formierprozeß das Titanoxid zumindest teilweise zu einem niedrigerwertigen Titanoxid reduziert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel eine Beimischung aus metallischem Titan dient.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel eine beigemischte Barium-Aluminium-Legierung dient.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einem Stoffgemisch aus-

gegangen wird, das als Reduktionsmittel eine Alkaliverbindung, wie Kaliumazid oder Kaliumboranat enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß von einem Stoffgemisch ausgegangen wird, in dem Anteile an TiO_2 von 2% bis 60%, BaAl_4 von 5% bis 50% und an KX (X=Cl, Br, J) von 0% bis 80% vorhanden sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß für einen Gasdruck in einer mit Argon gefüllten Gasentladungsröhre von 450 mbar von einem Stoffgemisch ausgegangen wird, das zusammengesetzt ist aus 40% TiO_2 , 40% BaAl_4 und 20% KX (X=Cl, Br, J).

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß für einen Gasdruck in einer mit Argon gefüllten Gasentladungsröhre von 90 mbar von einem Stoffgemisch ausgegangen wird, das zusammengesetzt ist aus 10% TiO_2 , 20% BaAl_4 und 70% KX (X=Cl, Br, J).

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'une masse d'activation d'électrodes, qui contient de l'oxyde de titane sur au moins une électrode d'un tube à décharge dans un gaz, dans lequel on dépose sur l'électrode un mélange de substances contenant du titane et/ou un composé de titane, et dans lequel la composition souhaitée de la masse d'activation des électrodes est produite dans un processus de formage après le dépôt du mélange de substances, caractérisé par le fait que dans le mélange de substances il se forme de l'oxyde de titane avec une valence inférieure à 4.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on dépose sur l'électrode un mélange de titane et/ou d'hydruure de titane avec un agent d'oxydation, et qu'au cours du processus de formage on forme à partir de titane et d'hydruure de titane, au moins en partie, un oxyde de titane ayant une valence inférieure à 4.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le processus de formage est réalisé dans une atmosphère gazeuse contenant de l'oxygène.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on dépose sur les électrodes un mélange de substances constitué par du dioxyde de titane et par un agent réducteur, et qu'au cours du processus de formage, le dioxyde de titane est au moins partiellement réduit en un oxyde de titane de faible valence.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise comme agent réducteur une addition d'un titane métallique.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise comme agent réducteur une addition d'un alliage baryum-aluminium.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on part d'un mélange de

substances qui contient, comme agent réducteur, un composé alcalin, tel que l'azide de potassium ou le boranate de potassium.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on part d'un mélange de substances contenant 2% à 60% de TiO_2 , 5% à 50% de BaAl_4 et 0% à 80% de KX (X=Cl, Br, J).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que pour une pression gazeuse de 450 mbars dans un tube à décharge dans un gaz rempli avec de l'argon, le mélange de substances de départ est composé de 40% de TiO_2 , 40% de BaAl_4 et de 20% de KX (X=Cl, Br, J).

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que pour une pression gazeuse de 90 mbars dans un tube à décharge dans un gaz rempli avec de l'argon, on part d'un mélange de substances qui est composé de 10% de TiO_2 , de 20% de BaAl_4 et de 70% de KX (X=Cl, Br, J).

Claims

1. A process for the production of an electrode activating mass containing titanium oxide on at least one electrode of a gas discharge tube, in which a mixture containing titanium and/or titanium compounds is applied to the electrode and the required composition of the electrode activation mass is produced in a forming process after the application of the mixture, characterised in that in the mixture, titanium oxide having a valency below 4 is formed.

2. A process according to Claim 1, characterised in that a mixture of titanium and/or titanium hydride and an oxidising agent is applied to the electrode; and that, in the forming process, a titanium oxide having a valency below 4 is at least partially formed from the titanium or titanium hydride, as the case may be.

3. A process according to Claim 2, characterised in that the forming process is carried out in an oxygen-containing gaseous atmosphere.

4. A process according to Claim 1, characterised in that a mixture of titanium dioxide and a reducing agent is applied to the electrode; and that, in the forming process, the titanium dioxide is at least partially reduced to a lower-valent titanium oxide.

5. A process according to Claim 4, characterised in that an admixture of metallic titanium serves as reducing agent.

6. A process according to Claim 4, characterised in that an admixed barium-aluminium alloy serves as reducing agent.

7. A process according to Claim 4, characterised in that it starts from a mixture which contains an alkaline compound, such as potassium azide, or potassium borate, as reducing agent.

8. A process according to Claim 4, charac-

terised in that it starts from a mixture in which TiO_2 is present in a proportion of 2% to 60%, BaAl_4 in a proportion of 5% to 50% and KX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) in a proportion of 0% to 80%.

9. A process according to Claim 8, characterised in that a mixture consisting of 40% of TiO_2 , 40% of BaAl_4 and 20% of KX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) is used as starting material with a gas pressure

of 450 mbar in an argon-filled gas discharge tube.

10. A process according to Claim 8, characterised in that a mixture consisting of 10% of TiO_2 , 20% of BaAl_4 and 70% KX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) is used as the starting material with a gas pressure of 90 mbar in an argon-filled gas discharge tube.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

0017 875

