



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN


 Numéro de dépôt: **88403250.9**


 Int. Cl.4: **H 01 J 9/04**
B 22 F 3/26


 Date de dépôt: **20.12.88**


 Priorité: **23.12.87 FR 8718016**


 Date de publication de la demande:
28.06.89 Bulletin 89/26


 Etats contractants désignés: **DE GB NL**


 Demandeur: **THOMSON-CSF**
51, Esplanade du Général de Gaulle
F-92800 Puteaux (FR)


 Inventeur: **Shroff, Arvind**
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Vilminot, Serge
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Brion, Dominique
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Carriere, Bernard
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Hebert, Véronique
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)


 Mandataire: **Guérin, Michel et al**
THOMSON-CSF SCPI
F-92045 PARIS LA DEFENSE CEDEX 67 (FR)


Procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, et cathode obtenue par ce procédé.


 Procédé de fabrication d'une cathode imprégnée et cathode obtenue par ce procédé.

L'imprégnation est obtenue en mettant en oeuvre une procédure sol-gel. Le matériau émissif qui imprègne le corps poreux de la cathode ne remplit que partiellement les pores, ce qui facilite sa migration vers la surface et améliore la durée de vie de la cathode.

Application à la réalisation de cathodes pour tubes électroniques.

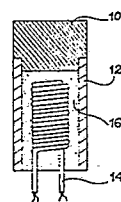


FIG. 1

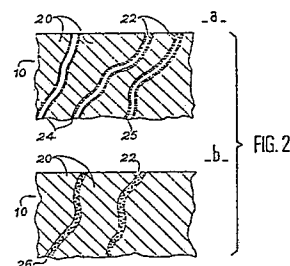


FIG. 2

Description

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE CATHODE IMPREGNEE ET CATHODE OBTENUE PAR CE PROCEDE

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une cathode imprégnée et une cathode obtenue par ce procédé. Elle trouve une application dans la réalisation de cathodes pour tubes électroniques, tubes hyperfréquences, tubes caméra, tubes de visualisation, etc.

Une cathode imprégnée est constituée d'un corps poreux en métal réfractaire comme le tungstène, imprégné d'un mélange d'oxyde alcalin ou alcalino-terreux capable de fournir, à la surface de la cathode, des métaux libres alcalins ou alcalino-terreux.

Le corps en métal réfractaire des cathodes imprégnées peut être réalisé en comprimant une poudre finement divisée du métal à l'aide d'une presse isostatique ou d'une presse uniaxe. Les corps compacts obtenus sont ensuite chauffés sous hydrogène à température élevée, afin de fritter les particules les unes aux autres et augmenter la densité du corps poreux.

Pour faciliter l'usinage du corps poreux, celui-ci est infiltré avec du cuivre ou du plastique, puis usiné à la forme désirée. Par la suite, le cuivre ou le plastique sont retirés par chauffage ou dissolution dans un acide.

Afin de réduire la procédure de fabrication, il est également possible de presser la cathode en forme dès le premier stade, en tenant compte des modifications de volume qui ont lieu au cours du frittage.

L'émissivité électronique de ces cathodes peut encore être améliorée si les corps poreux sont fabriqués, soit à partir d'un mélange de tungstène avec de l'osmium ou avec d'autres éléments de la mine du platine, soit à partir d'un mélange de tungstène et d'oxyde de scandium Sc_2O_3 ou d'oxydes d'autres terres rares.

Le corps poreux ainsi obtenu est brasé sur une jupe en molybdène qui sert à maintenir, d'un côté, la pastille émissive et, de l'autre, un filament potté dans de l'alumine et qui permet le chauffage de la cathode.

Les pores du corps poreux peuvent alors être remplis avec des aluminates de baryum et de calcium. Pour cette opération, le corps poreux est maintenu en contact étroit avec une composition d'aluminate portée, sous atmosphère réductrice, à une température supérieure à son point de fusion. Le contact est assuré, soit en immergeant le corps poreux dans l'aluminate, soit en plaçant l'aluminate sur le corps poreux. Au moment de la fusion, l'aluminate diffuse par capillarité ou par écoulement à l'intérieur des pores ouverts et les remplit complètement. Après refroidissement, le corps poreux est en général occupé à 90 ou 100% par l'aluminate solidifié. Puis la cathode est nettoyée mécaniquement et chimiquement, afin d'éliminer les résidus d'aluminates qui sont restés collés sur les surfaces.

La cathode est ensuite montée dans un système sous vide. Elle est alors activée à une température à

laquelle l'aluminate de baryum et de calcium libère de l'oxyde de baryum. Du baryum métallique est produit dans les zones où l'aluminate est en contact avec le métal réfractaire et par réduction de la vapeur d'oxyde de baryum à la surface du tungstène. Le baryum métallique atteint l'extrémité des pores et diffuse sur toute la surface émissive où il forme avec l'oxygène une monocouche superficielle qui favorise l'émissivité électronique en abaissant le travail de sortie des électrons.

Par ailleurs, le dépôt, sur la surface émissive de ces cathodes imprégnées, d'un film d'osmium, d'iridium, de ruthénium ou d'un alliage de ces corps, ce film ayant une épaisseur de quelques milliers d'Angströms, peut améliorer l'émissivité d'un facteur 3 environ.

La durée de vie d'une cathode imprégnée de ce type est conditionnée par l'approvisionnement en baryum de la surface à partir de l'intérieur des pores, tout au long du fonctionnement de la cathode. Cet approvisionnement est cependant contrarié par les résidus de réactions qui, en se formant progressivement, obstruent les pores et limitent la formation de baryum libre et sa migration vers la surface. A la fin de vie de ces cathodes, on constate que seule une partie des réserves en baryum contenues dans le corps poreux a été utilisée.

Cet inconvénient est lié aux procédures traditionnelles d'imprégnation qui entraînent un remplissage compact par les aluminates de la totalité des pores ouverts, du fond jusqu'à la surface du corps poreux. Par ailleurs, la composition exacte de l'imprégnant qui occupe les pores n'est pas connue avec précision et elle reste très sensible aux conditions d'imprégnation.

La présente invention a justement pour but de remédier à ces inconvénients. A cette fin, elle préconise un processus d'imprégnation original. Selon l'invention l'aluminate de baryum, de calcium et éventuellement de scandium est infiltré à l'état de sol ou de suspension colloïdale stable en milieu aqueux ou solvant organique et, après mise en oeuvre d'une procédure sol-gel, le composé tapisse ou occupe de manière lâche les pores du corps poreux sur toute son épaisseur.

Cette répartition de l'imprégnant augmente la réserve en baryum qui peut effectivement participer au recouvrement de la surface émissive. Les cathodes obtenues par le procédé de l'invention voient alors leur durée de vie augmenter.

Le composé qui occupe les pores a une composition connue et uniforme à l'échelle atomique.

On peut observer que la mise en oeuvre de la procédure sol-gel est déjà connue dans le domaine de la fabrication des cathodes imprégnées mais dans des conditions de mise en oeuvre totalement différentes. Il a été proposé en effet de préparer la poudre d'aluminate de baryum et de calcium par la procédure sol-gel, à la place de la calcination classique d'un mélange de carbonate et d'alumine. La procédure sol-gel a l'avantage de conduire à une

granulométrie très fine et à une composition très homogène. La poudre est portée à une température supérieure à son point de fusion. L'imprégnation du corps poreux en tungstène s'effectue alors selon la technique traditionnelle décrite plus haut par trempage dans le mélange fondu. L'obtention de poudres par la méthode sol-gel est décrite par exemple dans l'article de J.C. BERNIER intitulé "Sol-Gel Processing for the Synthesis of Powders for Dielectrics" publié dans la revue "Powder Metallurgy International" vol.18, N°3, 1986, pp. 164-168.

De façon précise, l'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, dans lequel on réalise un corps poreux par pressage et frittage d'au moins une poudre de métal réfractaire et dans lequel on imprègne ce corps poreux avec un composé apte à conduire à une forte émissivité électronique, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'opération d'imprégnation du corps comprend les étapes suivantes :

- on réalise une solution constituée par un mélange stable de composés organo-métalliques appropriés à la formation d'une poudre conduisant à une émission électronique et qui est apte à la mise en oeuvre d'une procédure sol-gel,
- on déclenche et on contrôle la procédure sol-gel par des moyens appropriés,
- on introduit le corps poreux dans la solution où on le maintient pendant une durée appropriée,
- on élimine les solvants organiques,
- on élève la température du corps jusqu'à obtenir le grillage in situ du composé imprégnant le corps.

L'invention a également pour objet une cathode imprégnée telle qu'on l'obtient en mettant en oeuvre le procédé qui vient d'être défini. Cette cathode est caractérisée par le fait que les pores du corps fritté ne sont que partiellement remplis par le composé émissif ; ce remplissage est compris entre 10 et 50% (au lieu de 90% et plus, comme dans l'art antérieur). Selon les conditions opératoires (taille des pores, température, viscosité du gel, vitesse de grillage etc.) le composé émissif peut soit tapisser les parois des pores, laissant un microcanal ouvert pour la migration des oxydes vers la surface de la cathode, soit conduire à un volume microporeux laissant passer les oxydes.

De toute façon, les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux après la description qui va suivre, d'exemples donnés à titre illustratif et nullement limitatif. Cette description se réfère à des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente une cathode imprégnée montée,
- la figure 2 (a et b) illustre la structure lâche du remplissage obtenu selon l'invention.

Sur la figure 1, on voit une pastille imprégnée 10 montée sur une jupe 12, par exemple en molybdène. Un filament en tungstène-rhénium 14 recouvert d'un film isolant est maintenu dans la jupe 12 par un corps ("potting") d'alumine 16.

Cet ensemble est réalisé de la manière suivante.

Le corps de la cathode est d'abord préparé suivant des procédures couramment utilisées. On part d'une ou de plusieurs poudres de matériaux que l'on traite par mélange, pressage, frittage,

infiltration de cuivre ou de matériau plastique, usinage et libération des pores. On peut aussi fritter directement des pastilles pressées en forme. La porosité du corps ainsi obtenu peut être de l'ordre de 10 à 30% par rapport au volume du substrat poreux.

Au moins l'une des poudres de départ est une poudre d'éléments connus tels que le tungstène, le molybdène, le tantale, le rhénium ou les alliages les contenant, ou une poudre d'un élément capable d'améliorer l'émission électronique, tels que l'osmium, le ruthénium, l'iridium ou les alliages contenant au moins l'un de ces éléments ou, enfin, une poudre d'oxyde de scandium ou des particules d'oxydes contenant du scandium à raison de 2 à 50% en volume de scandium en termes d'oxyde de scandium.

A titre explicatif, on peut s'y prendre par exemple comme suit.

Un barreau de tungstène à 18% de porosité est obtenu par pressage isostatique d'une poudre de tungstène tamisée et de granulométrie centrée autour de 7 μ m, puis par frittage à 2100°C sous hydrogène. Des pastilles (comme indiqué en 10 sur la figure 1) sont usinées dans ce barreau de tungstène poreux qui a été au préalable infiltré d'un matériau plastique. Après élimination du matériau plastique, la pastille usinée est brasée sur une jupe (12 de la figure 1) sous hydrogène à 1950°C à l'aide d'une brasure Mo-Ru. Un filament de W-Re préalablement aluminé est potté avec de l'alumine à l'intérieur de la jupe. Cette opération se fait par frittage à 1800°C sous hydrogène d'une poudre d'alumine déposée à l'aide d'une suspension autour du filament à l'intérieur de la jupe.

Quant à l'imprégnation de ce corps, elle peut s'effectuer conformément à l'invention, de la manière suivante.

La préparation de l'imprégnant de matériau à émissivité électronique est faite à partir d'au moins un précurseur organique, soit de baryum, soit de calcium, soit d'aluminium et soit éventuellement de scandium. Le ou les autres éléments (Ba, Ca, Al, Sc) sont introduits sous forme d'un sel organique ou minéral soluble dans le même solvant que le (ou les) précurseur(s) organique(s) ou dans un solvant qui lui est miscible.

Les composés de départ sont dissous séparément dans des solvants organiques tels que des alcools, des acides ou le toluène puis mélangés ensemble. Il est ainsi obtenu une solution stable contenant de deux à quatre sels ou complexes organo-métalliques. Afin de réaliser l'hydrolyse de cette solution, est ajoutée une base faible (NH₄OH, N₂H₄.H₂O, H₂O ou autre) qui a aussi un rôle complexant. Après une vigoureuse agitation, par réaction d'hydrolyse et de polycondensation, le gel commence à se former lentement sans qu'aucune précipitation ne soit induite si la température est maintenue entre -10 et +10°C.

Les corps poreux brasés sur leur jupe et munis d'un filament pris dans l'alumine sont alors trempés dans la solution, face émissive vers le bas, de telle sorte que l'alumine soit maintenue hors contamination par le gel. La solution où le gel commence à se

former, infiltre complètement les pores des corps poreux.

La température de la solution est ensuite progressivement augmentée jusqu'à une valeur comprise entre environ 40°C et 70°C et la formation du gel se poursuit pendant plusieurs heures.

Après cette opération, le récipient contenant les cathodes et le gel est très progressivement porté à 300°C environ, afin que les solvants organiques soient complètement éliminés et que le gel soit séché. La vitesse de chauffage est lente afin d'éviter une agglomération en fines particules et d'assurer un recouvrement régulier de la surface des pores par le dépôt.

Les cathodes sont ensuite placées avec précaution dans un four à hydrogène et chauffées dans une première étape à 700°C pendant 3 heures afin que les ligands organiques soient pyrolysés. A ce stade de la préparation, l'aluminate de baryum et de calcium tapisse en grande partie la surface des pores. Ce film superficiel est cristallisé et stabilisé par chauffage complémentaire sous H₂ à 1000°C. Mais il peut également se produire des micropores dans des volumes remplissant les pores.

La figure 2 illustre schématiquement deux cas extrêmes : sur la partie a, on voit une section droite à l'échelle de quelques grains de tungstène ; ces grains 20 délimitent des pores 22 qui sont tapissés par une couche 24 d'aluminate de baryum et de calcium. Un microcanal 25 subsiste au centre du pore. Sur la partie b, l'aluminate de baryum et de calcium 26 est microporeux.

Dans les deux cas, comme dans tout cas intermédiaire, le remplissage des pores n'est que partiel, ce qui, comme expliqué plus haut, confère à la cathode une meilleure durée de vie.

Les conditions de mises en solution et de traitements thermiques sont ajustées de telle sorte que 10 à 50% du volume des pores soient remplis par l'aluminate de baryum et de calcium. Par ailleurs, la procédure sol-gel donne une microhomogénéité absolue de l'aluminate contenu dans les pores.

Le matériau d'émission électronique qui remplit incomplètement les pores inclut les aluminates de baryum, de calcium et de scandium. Pour l'aluminate ternaire, les compositions ayant les meilleures propriétés d'émission électronique sont les suivantes : 4 moles de BaO + 1 mole de CaO + 1 mole de Al₂O₃ et 5 moles de BaO + 3 moles de CaO + 2 moles d'Al₂O₃. Les composés à plus faible évaporation de baryum comme le 5-4-2 (5 moles de BaO, 4 moles de CaO et 2 moles d'Al₂O₃) et à émissivité électrique correcte sont également dignes d'intérêt. Pour l'aluminate quaternaire, des teneurs en scandium comprises entre 2 et 7% en poids de la quantité totale du composé constituant la réserve donnent de bons résultats.

La préparation du sol-gel peut être faite, dans le cas d'un aluminate de baryum et de calcium 4-1-1, à partir des précurseurs organiques suivants : le butoxyde d'aluminium, le propionate de baryum, le propionate de calcium. Ces organo-métalliques sont dissous séparément de la manière suivante : le butoxyde d'aluminium avec le propanol, les propionates de baryum et de calcium dans l'acide

propionique puis mélangés ensemble dans les proportions correspondantes après formation des aluminates à 4 BaO, 1 CaO et 1 Al₂O₃. La température de la solution stable obtenue est maintenue à 0°C afin de limiter la vitesse d'hydrolyse et de préparer un gel homogène. A cette solution, est ajouté un volume égal d'une solution de base faible N₂H₄ - H₂O (0,5 mole) dans l'éthanol ; l'ensemble est vigoureusement agité pendant 15 minutes.

La cathode obtenue selon le procédé de l'invention peut être revêtue d'un film d'épaisseur comprise entre 10 et 30000 Å d'au moins l'un des éléments sélectionnés dans le groupe comprenant l'osmium, le ruthénium, l'iridium et les alliages contenant au moins l'un de ces éléments.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, dans lequel on réalise un corps poreux par pressage et frittage d'au moins une poudre de métal réfractaire et dans lequel on imprègne ce corps poreux avec un composé apte à conduire à une forte émissivité électronique, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'opération d'imprégnation du corps comprend les étapes suivantes :

- on réalise une solution constituée par un mélange stable de composés organo-métalliques appropriés à la formation d'une poudre favorable à une émission électronique et qui est apte à la mise en oeuvre d'une procédure sol-gel,
- on déclenche et on contrôle le procédé sol-gel par des moyens appropriés,
- on introduit le corps poreux dans la solution où on le maintient pendant une durée appropriée,
- on élimine les solvants organiques,
- on élève la température du substrat jusqu'à obtenir le grillage in situ du composé imprégnant le corps.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la solution servant à imprégner le corps poreux est obtenue à partir d'au moins un précurseur organique de baryum, de calcium, d'aluminium ou de scandium.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on introduit dans la solution du baryum, du calcium, de l'aluminium ou du scandium sous forme de sel organique ou minéral soluble dans le même solvant que le(s) précurseur(s) organique(s) ou dans un solvant qui lui est miscible.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que l'on réalise l'hydrolyse de la solution obtenue en lui ajoutant une base faible.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on agite vigoureusement la solution en la maintenant à une température

comprise entre environ -10°C et 10°C .

6. Cathode imprégnée obtenue par le procédé selon la revendication 1, cette cathode comprenant un corps poreux (10) en métal réfractaire imprégné d'un composé approprié à l'obtention d'une émissivité électronique élevée, cette cathode étant caractérisée par le fait que les pores (22) du corps (10) ne sont que partiellement remplis par ledit composé.

7. Cathode imprégnée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pores (22) du corps (10) sont remplis à une valeur comprise

entre 10 et 50% de leur volume par le composé émissif.

8. Cathode imprégnée selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les parois des pores (22) du corps (10) sont tapissées par le composé (24), un microcanal (25) libre subsistant entre les parois tapissées.

9. Cathode imprégnée selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le volume imprégné (26) est microporeux.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

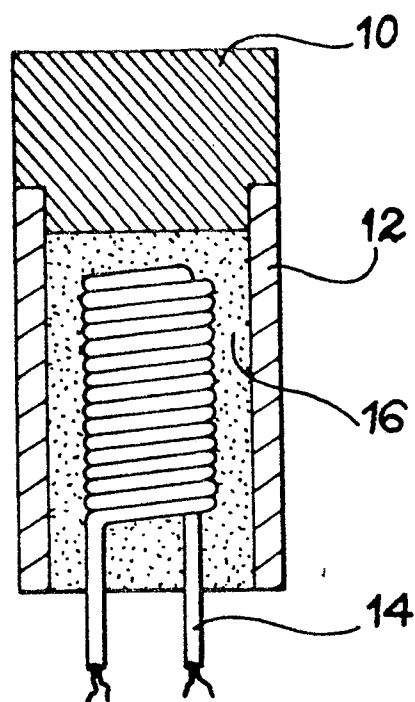


FIG. 1

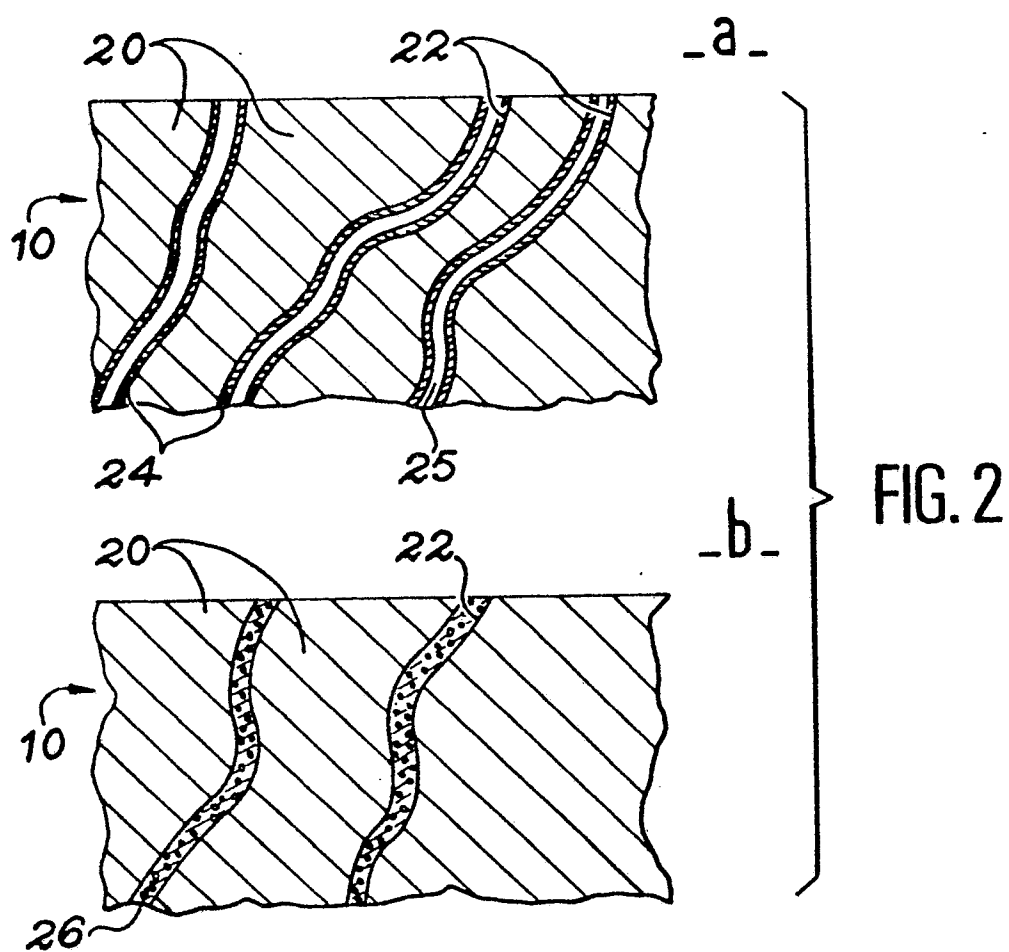


FIG. 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	US-A-3 458 913 (W. SCHMIDT) * Colonne 2, lignes 35-47 * ---	1	H 01 J 9/04 B 22 F 3/26
A	DE-A-2 310 941 (SIEMENS) * Page 4 * ---	1	
A,D	POWDER METALLURGY INTERNATIONAL, vol. 18, no. 3, 1986, pages 164-168; J.C. BERNIER: "Sol-gel processing for the synthesis of powders for dielectrics" * Résumé * ---	1	
A	REVUE TECHNIQUE THOMSON-CSF, vol. 14, no. 3, september 1982, pages 583-655; A.M. SHROFF et al.: "Les cathodes imprégnées" * Résumé; pages 586,587 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			H 01 J 9/00 H 01 J 1/00 B 22 F 3/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-03-1989	Examineur WITH F.B.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	