

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(51) Veröffentlichungsnummer: **0 512 280 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92106389.7**

(51) Int. Cl.⁵: **H01J 1/28, H01J 9/04**

(22) Anmeldetag: **14.04.92**

(30) Priorität: **07.05.91 DE 4114856**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

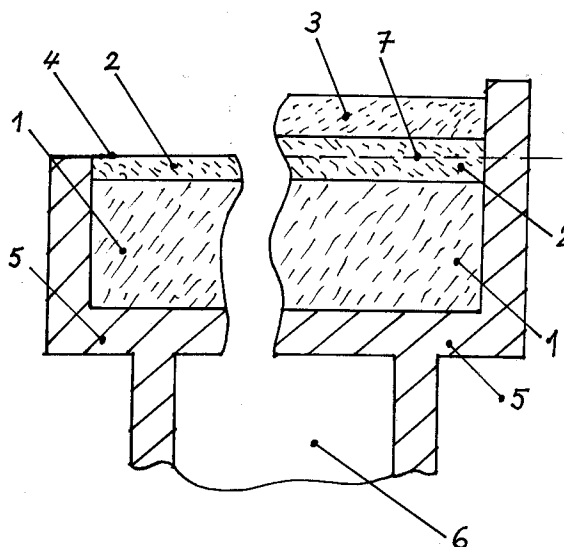
(71) Anmelder: **Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH**
Theodor-Stern-Kai 1
W-6000 Frankfurt/Main 70(DE)

(72) Erfinder: **Lotthammer, Rolf, Dr.**
Helfensteinweg 7
W-7909 Dornstadt(DE)
Erfinder: **Bossert, Frank, Dr.**
Mettlachweg 7
W-7900 Ulm(DE)
Erfinder: **Hacker, Manfred**
Adenauerstrasse 38
W-7901 Illerkirchberg(DE)

(74) Vertreter: **Amersbach, Werner, Dipl.-Ing.**
Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH
Theodor-Stern-Kai 1
W-6000 Frankfurt 70(DE)

(54) **Vorratskathode und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Es wird eine Vorratskathode mit mehrschichtigem Sinterkörper vorgeschlagen, wobei die Schichten jeweils zwischen 0,01 bis 10 mm dick sind und eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.



EP 0 512 280 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorratskathode nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Vorratskathoden werden auch als Matrix-Kathoden oder Dispenser-Kathoden bezeichnet. Sie bestehen im allgemeinen aus einem Vorratskörper, der aus einem Metallpulver gepreßt oder gesintert ist und der mit dem eigentlichen Emissionsmaterial imprägniert ist. Als Metallpulver für den Vorratskörper kommen Metalle wie Wolfram, Molybdän oder Chrom in Frage. Es ist auch bekannt, Mischungen solcher Metallpulver zu verwenden. Aus der DE-AS 10 68 818 ist es z.B. bekannt, den Vorratskörper schichtförmig aufzubauen. Aus der DE-OS 20 48 224 ist es bekannt, den Vorratskörper in einer Höhlung einer Kathodenhülse einzupressen. Die Imprägnierung des porösen Matrix-Körpers mit einem Emissionsmaterial, das z.B. aus BaO-CaO-Al₂O₃ besteht, kann durch Tränken, Einschmelzen oder dergleichen erfolgen.

Allgemein hat sich gezeigt, daß sogenannte Mischmetall-Kathoden, d.h. also Kathoden, deren Vorratskörper aus einem Metallpulvergemisch gepreßt und gesintert sind, verbesserte Emissionseigenschaften und eine bessere Stromstabilität aufweisen. Die Vorratskörper von Mischmetall-Kathoden bestehen im allgemeinen aus Metallen einer ersten Gruppe wie Wolfram, Molybdän oder Chrom und Metallen einer zweiten Gruppe wie Nickel (Ni), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Rhenium (Re), Osmium (Os), Iridium (Ir), Platin (Pt), Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lantan (La), Lanthaniden, Titan (Ti), Zirkon (Zr), Hafnium (Hf), Niob (Nb), Tantal (Ta). Dabei zeigte sich, daß ein höherer Anteil von Metallen der zweiten Gruppe, insbesondere ein höherer Os-Anteil sich sehr positiv auf die Stabilität des Emissionsstromes auswirkt. Als nachteilig stellt sich jedoch heraus, daß bei der Herstellung häufig eine Schrumpfung des Sinterkörpers auftritt, wodurch sich schlechte Wärmeübergänge zur Kathodenhülse und unerwünschte Abdampfungen des Emissionsmaterials ergeben.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Mischmetall-Vorratskathode anzugeben, die zumindest im Bereich der emittierenden Oberfläche einen höheren Gehalt an einem Metall der zweiten Gruppe, insbesondere Osmium, aufweist, wobei die vorgenannten störenden Erscheinungen weitgehend reduziert sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung wird darin gesehen, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Mischmetall-Vorratskathode anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Patentanspruches 1 bzw. die im Kennzeichen der Patentansprüche 10 oder 11 angegebenen Merkmale gelöst.

Ein wesentlicher Vorteil der beschriebenen Mischmetall-Vorratskathode besteht darin, daß sie

einen Vorratskörper aufweist, der einen hohen Gehalt an einem oder mehreren Metallen der genannten zweiten Gruppe, insbesondere an Osmium, aufweist. Dabei wird eine hohe Porosität und eine geringe Schrumpfung erreicht. Damit ergeben sich Vorratskathoden mit einem sehr stabilen Langzeitverhalten.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand des in der Figur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die linke Hälfte zeigt eine im Emissionsbereich fertiggestellte erfindungsgemäße Mehrschicht-Vorratskathode. Die rechte Hälfte zeigt die Kathode in einem zwischenzeitlichen Verfahrensschritt eines bevorzugten Herstellungsverfahrens. Gleiche Teile sind mit gleichen Bezugsziffern versehen.

Im Querschnitt ist ein Ausschnitt einer Vorratskathode mit dem Kathodenträger 5 aus einem hochschmelzenden Metall wie z.B. Molybdän dargestellt, das üblicherweise auch als Kathodenhülse bezeichnet wird und eine Höhlung 6 für ein elektrisches Heizelement und eine topfförmige Höhlung für den Mehrschicht-Vorratskörper 1,2 aufweist. Der aus den beiden porösen, miteinander verbundenen, verpreßten und gesinterten Mischmetallschichten 1 und 2 bestehende Vorratskörper ist mit einem Emissionsmaterial getränkt, das im wesentlichen aus Oxyden der Erdkalimetalle (BaO und CaO) besteht und wenigstens noch ein Oxid eines Metalls der Gruppen IIIa oder IIIb des periodischen Systems, z.B. Aluminiumoxid enthält. Durch Pressen und Sintern ist der Vorratskörper 1,2 gut wärmeschlüssig mit der Wand des topfförmigen Teils der Kathodenhülse 5 verbunden. Die freie Oberfläche 4 der Schicht 2 bildet die Elektronen abgebende Emissionsfläche der Kathode. Durch formgebende Bearbeitung kann sie eben, gekrümmt oder anderweitig gestaltet werden.

Der die erste Schicht 1 bildende Sinterkörper besteht ebenso wie der der zweiten Schicht 2 aus einer Mischung von Metallen einer ersten Gruppe wie W, Mo, Cr und Metallen einer zweiten Gruppe wie Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Sc, Y, La oder Lanthaniden, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Bezüglich der Zusammensetzung, insbesondere bezüglich der anteilmäßigen Zusammensetzung unterscheiden sich beide Schichten 1 und 2 jedoch und zwar weist die erste Schicht 1 einen höheren Anteil an einem Metall der ersten Gruppe (Mo, W, Cr) auf als die zweite Schicht 2. Entsprechend ist in der zweiten Schicht 2 der Anteil des Metalls der zweiten Gruppe (Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) größer als in der ersten Schicht 1. Ein bevorzugtes Metall der ersten Gruppe ist Wolfram. Ein bevorzugtes Metall der zweiten Gruppe ist Osmium. Die erste Schicht 1 ist bevorzugt dicker als die zweite Schicht 2. Beide Schichten 1 und 2 sind jedoch mindestens 0,01 mm dick. Eine

bevorzugte Dicke der ersten Schicht 1 ist 0,1 bis 10 mm, insbesondere etwa 1 mm. Eine bevorzugte Dicke der zweiten Schicht 2 ist 0,01 bis 1 mm, insbesondere etwa 0,05 bis 0,5 mm.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel betrug die Dicke der ersten Schicht 1 etwa 0,9 mm und die der zweiten Schicht 2 etwa 0,3 mm.

Die Zusammensetzung der ersten Schicht 1 beträgt zweckmäßig 50 bis 100 Gewichtsprozent Metall der ersten Gruppe, insbesondere W und Rest Metall der zweiten Gruppe, insbesondere Os. Die Zusammensetzung der zweiten Schicht 2 beträgt zweckmäßig 30 Gew.% bis 100 Gew.% Metall der zweiten Gruppe, insbesondere Os und Rest Metall der ersten Gruppe, insbesondere W.

Bei einem Ausführungsbeispiel war die erste Schicht 1 0,9 mm dick und bestand aus 80 Gew.% Wolfram und 20 Gew.% Osmium. Die zweite Schicht 2 war 0,3 mm dick und bestand aus 50 Gew.% W und 50 Gew.% Os.

Nachfolgend werden zwei bevorzugte Herstellungsverfahren beschrieben, ein Zweischichtverfahren und ein Dreischichtverfahren, wobei letzteres sich besonders dann bewährt hat, wenn die zweite Schicht einen höheren Anteil an einem Metall der zweiten Gruppe (wie z.B. Osmium) oder Verbindungen dieser Metalle enthalten soll. Der bei dem Dreischichtverfahren zusätzlich aufgetragenen dritten Sinterschicht kommt unter anderem die Aufgabe zu, eine Schutzschicht für die zweite Schicht beim Sintern zu bilden und die Schrumpfung der zweiten Schicht mit hohem Anteil an Metall der zweiten Gruppe beim Sintern besser beherrschbar zu machen. Sie wird später wieder entfernt.

Beim Zweischichtverfahren werden im wesentlichen folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

1. Einfüllen der Metallpulvermischung für die erste Schicht 1 in die topfförmige Höhlung der Kathodenhülse 5.
2. Einebnen bzw. Formen und ggf. leichtes Andrücken der eingefüllten Pulvermischung.
3. Einfüllen der Metallpulvermischung für die zweite Schicht 2 auf die Schicht 1.
4. Einebnen bzw. Formen und Pressen mit hohem Druck, z.B. 10 KN.
5. Sintern bei hohen Temperaturen z.B. zwischen 1800°C und 2200°C.
6. Imprägnieren des Vorratssinterkörpers mit Emissionsmaterial, z.B. durch Tauchen, Einschmelzen oder dergleichen.
7. Formgebung der Emissionsoberfläche 4 der zweiten Schicht 2, z.B. durch mechanische Bearbeitung.

Bei Durchführen eines bevorzugten Dreischichtverfahrens wird das vorstehende Zweischichtverfahren zweckmäßig ab Verfahrensschritt 3 wie folgt abgeändert:

4. Einebnen bzw. Formen und ggf. leichtes An-

drücken der eingefüllten Pulvermischung für die zweite Schicht 2.

5. Einfüllen der Pulvermischung für die dritte Schicht 3.

6. Einebnen bzw. Formen und Pressen aller drei eingefüllten Pulvermischungen mit hohem Druck, z. B. 10 kN.

7. Sintern bei hohen Temperaturen, z.B. zwischen 1800°C und 2200°C.

8. Imprägnieren des gesinterten Dreischichtkörpers mit Emissionsmaterial, z.B. durch Tauchen, Schmelzen oder dergleichen.

9. Abtragen der dritten Schicht 3 und ggf. des Randes der Kathodenhülse, z.B. durch mechanische Bearbeitung.

10. Formgebung der Emissionsoberfläche 4 der zweiten Schicht 2, z.B. durch mechanische Bearbeitung.

Bevorzugt werden Pulvermischungen folgender Zusammensetzung verwendet.

Für die erste Schicht 1 ein im wesentlichen aus 50 Gew.% bis 100 Gew.% Wolfram und Rest Osmium Metallpulvergemisch.

Für die zweite Schicht 2 ein im wesentlichen aus 30 Gew.% bis 100 Gew.% Osmium und Rest Wolfram bestehendes Metallpulvergemisch.

Für die dritte Schicht 3 ein im wesentlichen aus 50 Gew.% bis 100 Gew.% Wolfram und Rest Osmium bestehendes Metallpulvergemisch.

Zweckmäßig ist es, für die erste Schicht 1 und die dritte Schicht 3 die gleiche Zusammensetzung zu wählen. Die Verwendung einer dritten Schicht 3 hat sich bei Vorratskörpern mit hohem Osmiumgehalt, z.B. > 50 Gew.% der zweiten Schicht 2 als zweckmäßig erwiesen. Ferner kann es zweckmäßig sein, bei hohem Osmiumanteil zur Erhöhung der Porosität einen neutralen Füllstoff, z.B. Emissionsmaterial beizusetzen.

Patentansprüche

1. Vorratskathode mit einem porösen Vorratskörper, der mindestens zwei Metalle einer ersten Gruppe wie W, Mo, Cr und/oder einer zweiten Gruppe wie Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Sc, Y, La, Lanthaniden, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta enthält und der mit einem Emissionsmaterial imprägniert ist, das mindestens zwei Erdalkalimetall-oxide wie CaO; BaO und mindestens ein Oxid eines Metalls der Gruppe IIIa oder IIIb des periodischen Systems wie z.B. Al₂O₃ enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorratskörper aus einer ersten (1) und einer zweiten (2) aus pulveragepreßten und ggf. gesinterten porösen Schicht besteht, die beide übereinanderliegend fest miteinander verbunden sind und jeweils eine Dicke zwischen 0,01 mm und 10 mm und eine unterschiedliche Zusammensetzung

zung aufweisen.

2. Vorratskathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beide Schichten im wesentlichen aus gleichen Metallen bestehen, jedoch die zweite Schicht (2) einen höheren Anteil eines Metalls der zweiten Gruppe aufweist als die erste Schicht (1). 5
3. Vorratskathode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (1) einen höheren Anteil an einem Metall der ersten Gruppe aufweist als die zweite Schicht (2). 10
4. Vorratskathode nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an einem Metall der ersten Gruppe in der ersten Schicht (1) größer als 20 Gew.% ist. 15
5. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Schicht (2) Oxide oder andere Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe enthalten sind. 20
6. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (1) im wesentlichen 100 Gew.% bis 50 Gew.%, insbesondere etwa 80 Gew.% eines Metalls der ersten Gruppe, insbesondere W und als Rest ein Metall der zweiten Gruppe, insbesondere Os enthält. 25
7. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (2) im wesentlichen 30 Gew.% bis 100 Gew.%, insbesondere etwa 50 Gew.% eines Metalls der zweiten Gruppe, insbesondere Os, bzw. einer Mischung aus mehreren Metallen der zweiten Gruppe oder deren Verbindungen und als Rest ein Metall der ersten Gruppe, insbesondere W, enthält. 30
8. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (1,2) des Vorratskörpers in eine topfförmige Höhlung eines metallenen Kathodenteils (5) eingepreßt sind. 35
9. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Oberfläche der zweiten Schicht (2) die freie Elektronen emittierende Emissionsoberfläche (4) der Vorratskathode ist. 40
10. Verfahren zum Herstellen einer Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die erste Schicht 45

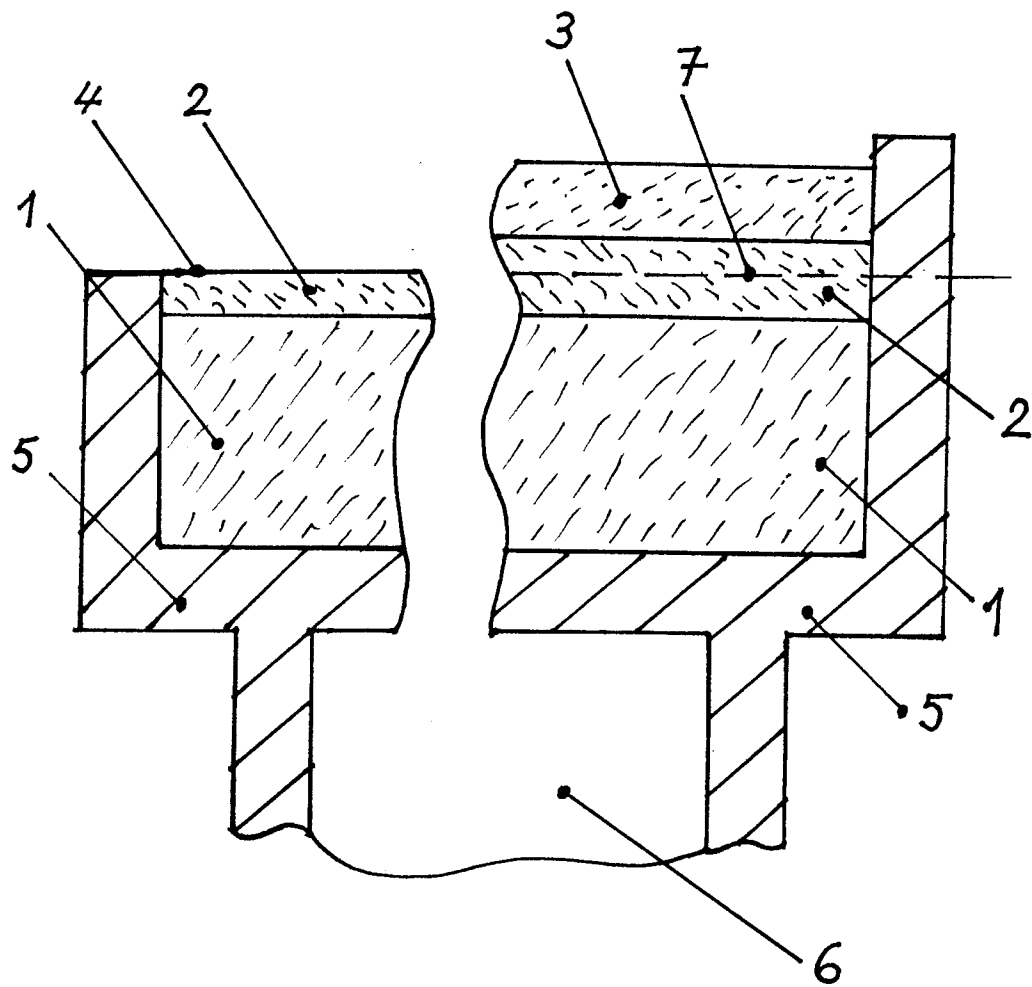
(1) vorzugsweise durch leichtes Pressen der die erste Schicht (1) bildenden Metallpulvermischung gebildet wird, daß dann die die zweite Schicht (2) bildende Metallpulvermischung auf die freie Oberfläche der ersten Schicht (1) aufgebracht und durch starkes Pressen die zweite Schicht (2) sich mit der ersten Schicht (1) verzahnend gebildet wird, daß dann der Zweischichten-Preßkörper bei erhöhter Temperatur gesintert wird, daß dann der poröse, zweischichtige Sinterkörper mit dem Emissionsmaterial imprägniert wird und daß dann die freie Oberfläche der zweiten Schicht (2) ggf. formgebend als Emissionsoberfläche (4) ausgebildet wird.

11. Verfahren zum Herstellen einer Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die erste Schicht (1) vorzugsweise durch leichtes Pressen der die erste Schicht (1) bildenden Metallpulvermischung gebildet wird, daß dann die die zweite Schicht (2) bildende Metallpulvermischung auf die freie Oberfläche der ersten Schicht (1) aufgebracht und vorzugsweise durch leichtes Pressen die zweite Schicht (2) sich mit der ersten Schicht (1) verzahnend gebildet wird, daß dann eine Metallpulvermischung für eine dritte Schicht (3), die einen größeren Anteil an einem Metallpulver der ersten Gruppe wie W, Mo, Cr enthält als die Metallpulvermischung der zweiten Schicht (2) auf die freie Oberfläche der zweiten Schicht (2) aufgebracht wird, daß dann mit hohem Druck ein Dreischichten-Preßkörper gebildet wird, daß dann dieser Preßkörper bei hohen Temperaturen gesintert wird, daß dann der poröse Dreischichten-Sinterkörper mit dem Emissionsmaterial imprägniert wird, daß dann die dritte Schicht (3) mechanisch abgetragen wird und daß dann die Emissionsoberfläche (4) als freie Oberfläche der zweiten Schicht (2) gebildet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des imprägnierten Mehrschichtkathodenkörpers in einer topfförmigen Höhlung eines metallenen Kathodenteils (5) vorgenommen wird und daß bei der Bildung der Emissionsoberfläche (4) ggf. auch ein Teil der Berandung des die Höhlung bildenden topfförmigen Kathodenteils (5) abgetragen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-12, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen von 1500°C bis 2200°C, insbesondere 1800°C bis 2000°C vorgenommen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-13, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (1) in einer Dicke von 0,1 mm bis 10 mm, insbesondere 0,5 mm bis 1,5 mm hergestellt wird. 5
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-14, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (2) in einer Dicke von 0,01 mm bis 1 mm, insbesondere 0,05 mm bis 0,5 mm hergestellt wird. 10
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-15, dadurch gekennzeichnet, daß die wieder abzutragende dritte Schicht (3) in einer Dicke von 0,01 mm bis 1 mm, insbesondere 0,05 mm bis 0,5 mm hergestellt wird. 15
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (1) und die dritte Schicht (3) mit einer Metallpulvermischung von 50 bis 100 insbesondere etwa 80 Gewichtsprozenten eines Metalls der ersten Gruppe, insbesondere W und Rest eines Metalls der zweiten Gruppe, insbesondere Os, hergestellt wird. 20 25
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10-17, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (2) mit einer Metallpulvermischung von 30 bis 100, insbesondere etwa 50 Gewichtsprozenten eines Metalls der zweiten Gruppe, insbesondere Os, und Rest eines Metalls der ersten Gruppe hergestellt wird. 30 35 40 45 50 55 5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 92106389.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Y	<u>EP - A - 0 019 992</u> (EMI-VARIAN) * Seite 5, Zeile 17-27; Seite 7, Zeile 17 - Seite 8, Zeile 10; Spalten 1,20,21 *	1,3-9, 10,13, 18	H 01 J 1/28 H 01 J 9/04
Y	<u>GB - A - 2 060 246</u> (HITACHI) * Seite 5, Zeilen 12-44 *	1,3-9	
Y	<u>GB - A - 1 264 087</u> (PHILIPS) * Seite 2, Zeilen 7-49 *	10,13, 18	
A	<u>EP - A - 0 317 002</u> (PHILIPS) * Spalte 4, Zeilen 26-46 *	1,10	
A	<u>US - A - 4 823 044</u> (FULCE) * Spalte 4, Zeile 31 - Spalte 5, Zeile 15 *	1,10	
D,A	<u>DE - B - 1 068 818</u> (CGT) * Spalte 2, Zeilen 39-52 *	10,11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-08-1992	Prüfer SCHLECHTER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			