

Description

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 et plus particulièrement mais non exclusivement pour des tubes cathodiques de visualisation.

Les cathodes imprégnées sont couramment utilisées pour fournir des densités de courant électronique allant jusqu'à 1 à 2 A/cm² en continu et plus en impulsions.

Les cathodes imprégnées connues de l'art antérieur sont constituées d'un corps poreux en métal réfractaire, comme le tungstène pur, ou encore d'un mélange de tungstène, soit avec un métal provenant de la mine du platine (matrice mixte), tel que connu par le document FR A 2 356 263, soit avec l'oxyde de scandium ou d'autre terres rares en faible concentration (3 à 5% en poids).

Ce corps poreux est obtenu en général en comprimant une poudre finement divisée du métal (ou du mélange de métaux) à l'aide d'une presse isostatique ou d'une presse uniaxe.

Les corps compacts ainsi obtenus sont ensuite chauffés sous hydrogène à température élevée, afin de fritter les particules les unes aux autres et d'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 dissolution dans un acide ou par chauffage.

Le corps poreux de la forme désirée est ensuite 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 qui permet le chauffage de la cathode. Une fois le filament en place les pores du corps poreux peuvent être remplis avec des aluminates de baryum et de calcium. Autrement dit, le corps est imprégné avec ces aluminates, qui constituent la matière émissive de la cathode finie.

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. La cathode est ensuite nettoyée mécaniquement et chimiquement, afin d'éliminer les résidus d'aluminates qui sont restés collés sur les surfaces.

Finalement, la cathode est activée, sous vide, à une température à laquelle la tungstène réduit l'aluminate de baryum et de calcium pour libérer l'oxyde de baryum. Du baryum métallique est produit dans

les zones où l'aluminate est en contact avec le métal réfractaire (pores). 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 d'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 cathode à matrice mixte, recouverte d'un film de métal réfractaire est connue par le document FR 4 2 469 792 au nom de la demanderesse.

Les performances obtenues des cathodes élaborées par les procédés connus de l'art antérieur sont satisfaisantes pour la plupart des applications professionnelles, car des fortes densités de courant peuvent être obtenues pendant une durée de vie qui ne limite pas la durée de vie de l'équipement dans lequel la cathode, ou le tube électronique comportant la cathode, sera installé.

Toutefois, les procédés connus de l'art antérieur et résumés brièvement ci-dessus sont longs, compliqués, et coûteux car ils comprennent de nombreuses étapes, de natures différentes et d'exécution critique pour la qualité du produit fini. Ces inconvénients rendent leur coût prohibitif pour des applications grand public où le prix se doit de baisser avec l'augmentation du nombre de cathodes produites.

Il est aussi connu par le Brevet WO89/09480 de fabriquer des cathodes imprégnées par une seule étape de pressage d'un mélange de poudres de tungstène et d'aluminates.

Le procédé selon la présente invention a justement pour but de remédier à ces inconvénients. A cette fin, l'invention préconise un procédé original qui procure les avantages des cathodes imprégnées, qui permet d'obtenir des cathodes de qualité égale mais avec une procédure sensiblement simplifiée par rapport à celles connues de l'art antérieur.

Le procédé selon l'invention a pour caractéristiques celles de la revendication 1.

Selon l'invention, la poudre de tungstène ou d'un mélange de tungstène et d'un métal de la mine du platine ou d'un oxyde de scandium ou des trois matériaux est mélangée avec une poudre d'aluminate, de baryum et de calcium dans les proportions stoechiométriques désirées, puis ensuite ce mélange est pressé sous forme de pastilles et fritté, sous atmosphère d'hydrogène, à une température supérieure à la température de fusion des aluminates. On obtient alors une gangue de consistance égale au corps poreux, manipulable, qui est placée dans un support en molybdène ou tantale par pressage léger.

Selon une caractéristique de l'invention, le mélange comprend la poudre de tungstène ou de tung-

tène et d'autre matériaux comme ci-dessus, avec des carbonates de baryum et de calcium et d'alumine dans les proportions stoechiométriques désirés. Ce mélange est ensuite compressé et fritté à la même température que précédemment. De cette manière, l'aluminate se forme lors du frittage "in situ".

Selon une autre caractéristique de l'invention, la surface émissive de la pastille obtenue selon le procédé de l'invention est recouverte d'un film d'osmium, d'iridium ou de rhénium pour en augmenter les propriétés émissives.

Ensuite, le filament est apporté et potté de façon classique, et la cathode est activée de la même manière que précédemment.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir tous les avantages connus de l'art antérieur des cathodes imprégnées, soient-elles de matrice simple (tungstène pur) ou mixte, recouvertes ou non, mais avec des procédures simplifiées, moins longues et moins coûteuses, avec un nombre d'étapes réduit de façon significative par rapport à l'art antérieur, ce qui permet d'obtenir une qualité égale de produit fini avec moins de manipulation critique et donc avec moins de contrôles.

Le procédé selon l'invention est donc particulièrement adapté à une production industrielle à haute cadence et à moindre coûts des cathodes à forte densité de courant et avec une durée de vie relativement longue, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des équipements destinés à une grande diffusion.

De façon précise, l'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, caractérisé en ce que l'on réalise une pastille émissive par copressage et frittage d'un mélange d'au moins une poudre de métal réfractaire avec une poudre d'aluminates de baryum et de calcium, ou avec de carbonates de baryum et de calcium additionnés d'alumine.

Le document EP-A-0 409 275 déposé le 20 juillet 1990, revendiquant une priorité japonaise du 21 juillet 1989 et publié le 23 janvier 1991 en désignant la France, l'Allemagne et les Pays-Bas décrit un procédé de fabrication d'une cathode imprégnée dans laquelle on réalise une pastille émissive par copressage et frittage sous atmosphère d'argon d'un mélange d'une poudre de métal réfractaire avec des carbonates de baryum et calcium additionnés d'alumine.

L'invention a également pour objet une cathode imprégnée telle que l'on obtient en mettant en oeuvre le procédé qui vient d'être défini.

De façon ancillaire, l'invention a également pour objet des variantes de cathodes imprégnées qui peuvent être réalisées à partir du procédé qui vient d'être défini ; par exemple des cathodes réalisées selon le procédé de l'invention et ensuite recouvertes d'un film de métal de la mine de platine ou autre afin d'en augmenter l'émissivité électronique ou d'abaisser la

température de fonctionnement en gardant l'émissivité constante. L'invention a aussi pour objet des variantes de cathodes imprégnées qui peuvent être réalisées à partir du principe même du procédé de l'invention, par exemple de cathodes réalisées selon le procédé de l'invention, mais avec en complément au mélange de la poudre d'un métal réfractaire et les aluminates ou les carbonates de baryum et calcium, adjonction de l'oxyde de scandium ou de terres rares. D'autres variantes du procédé selon l'invention pourraient facilement être imaginées et mises en oeuvre par l'homme de l'art, afin de récolter les avantages obtenus par l'invention avec des avantages particuliers connus par ailleurs, pour des applications spécifiques.

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

- la figure 1 représente, de façon schématique, les étapes principales d'un procédé simplifié selon l'invention de fabrication d'une cathode imprégnée ;
- la figure 2 représente une application possible de ces cathodes en tant qu'émetteur pour tube à rayon cathodique.

Sur la figure 1, on voit un exemple d'une cathode imprégnée fabriquée selon le procédé de l'invention, illustré dans ces étapes principales dans cette figure 1.

La pastille émissive (1) est formée par pressage (c) et frittage (d), d'une manière classique, d'un mélange (b), d'une poudre (w) d'au moins un métal réfractaire avec une poudre (y) d'aluminate de baryum et calcium ou des carbonates de baryum et calcium avec de l'alumine.

Au moins l'une des poudres de départ (w) 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.

Sur la figure 1 (e) l'on voit la pastille émissive encapsulée dans une coupelle, qui sera ensuite sertie (f) dans une jupe (4) en molybdène ou le tantale. Il ne reste plus que d'ajouter un filament (5) en tungstène-rhénium recouvert d'un film isolant (non montré) et à le maintenir dans la jupe (4) par un corps "potting" d'alumine (6), tel que l'on voit sur la figure 1 (g).

A titre explicatif, on peut s'y prendre avec les paramètres suivants :

- les poudres à mélanger seront tamisées et de granulométrie de l'ordre de 5 à 10 microns. Elles seront ensuite mélangées dans des propor-

tions stoechiométriques désirées pour obtenir les qualités requises de la cathode. Ces proportions appropriées seront déterminées par expérimentation pour une application donnée, mais pourrait être, par exemple : $W = 80 \%$, $Sc_2O_3 = 2 \%$, $BaO = 12 \%$, $CaO = 3 \%$, $Al_2O_3 = 3 \%$; ou bien la poudre de tungstène pourrait être remplacé par un mélange de poudres de tungstène et un autre métal, par exemple : $W = 45 \%$, $Os = 35 \%$.

- Les poudres mélangées sont pressées ensemble (c) dans une presse isostatique ou uniaxiale sous pression de l'ordre de 10 tonnes au cm^2 , par exemple, pour former une pastille.
- la pastille est frittée (d) à haute température (de l'ordre de $2\ 000^\circ C$, par exemple) sous atmosphère d'hydrogène. La température choisie sera suffisante pour atteindre la température de fusion des aluminates contenus dans la pastille.
- la pastille émissive ainsi obtenue est ensuite montée mécaniquement sur une jupe (4) en Mo ou Ta, éventuellement à l'aide d'une coupelle (3) dans laquelle la pastille sera insérée par un léger pressage.

La jupe (4) peut être rendue solidaire de l'ensemble par un sertissage (f) sur la coupelle (3).

Ensuite le filament (5) de chauffage, préalablement recouvert d'un film d'alumine (non montré), peut être monté dans la jupe et tenu en place par un corps d'alumine (6) connu couramment par le mot anglais "potting". Cette opération de "potting" peut se faire, par exemple, par frittage à $1800^\circ C$ sous hydrogène d'une poudre d'alumine déposée à l'aide d'une suspension autour du filament à l'intérieur de la jupe.

Éventuellement, la pastille émissive pourrait être recouverte d'un film mince métallique d'épaisseur comprise entre 10 et 30000 Angströms, par exemple, la matière métallique pouvant être sélectionnée dans le groupe comprenant d'osmium, le ruthénium, l'iridium, et les alliages contenant l'un de ces éléments. Ce film peut être déposé par des moyens classiques de sputtering, dépôt sous vide, ou tout autre moyen approprié.

Sur la figure 2, on voit schématiquement et en coupe un montage possible d'une cathode fabriquée selon le procédé de l'invention, pour une application comme émetteur d'électrons pour tube à rayon cathodique.

À l'ensemble de la cathode imprégnée de la figure 1 (g), pour cette application, il est nécessaire seulement d'ajouter un support (7) pour tenir l'ensemble à l'endroit voulu dans l'équipement. La cathode fonctionnant généralement à haute tension dans un canon à électrons ce support (7) sera probablement électriquement isolant, en alumine ou céramique, par exemple.

Le procédé selon l'invention à l'avantage, par

rapport à l'art antérieur, d'être réalisable avec un nombre d'étapes sensiblement réduit, et avec des manipulations moins critiques pour la qualité du produit. Il en résulte la possibilité d'un meilleur rendement de production, simultanément avec une cadence accélérée et à moindre coût par pièce.

Ces avantages cumulés permettent d'envisager l'usage de ces cathodes, de performances comparables à celles auparavant destinées uniquement à des applications professionnelles à cause de leur prix élevé, pour des applications à diffusion plus large et éventuellement pour des applications grand public.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, caractérisé en ce que l'on réalise une pastille émissive (1) par copressage et frittage d'un mélange d'au moins une poudre de métal réfractaire (w) avec une poudre (y) d'aluminates de baryum et de calcium, ou de carbonates de baryum et de calcium additionnés d'alumine, sous atmosphère d'hydrogène à une température suffisante pour atteindre la température de fusion des aluminates.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange d'au moins une poudre de métal réfractaire contient la poudre de tungstène mélangée avec la poudre d'un métal de la mine de platine.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, avec adjonction de la poudre de l'oxyde de scandium ou de terres rares en faible concentration de l'ordre de 5 %.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pastille émissive (1) est recouverte, après copressage et frittage, d'un film de métal de la mine de platine.
5. Cathode imprégnée fabriquée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer imprägnierten Katode, dadurch gekennzeichnet, daß durch Pressen und Sintern einer Mischung aus wenigstens einem Pulver (w) aus hitzebeständigem Metall und einem Pulver (y) aus Aluminaten von Barium und Calcium oder Carbonaten von Barium und Calcium mit hinzugefügtem Aluminiumoxid unter Wasserstoffatmosphäre bei einer zum Erreichen der Schmelztemperatur der Aluminat



tions stoechiométriques désirées pour obtenir les qualités requises de la cathode. Ces proportions appropriées seront déterminées par expérimentation pour une application donnée, mais pourrait être, par exemple : $W = 80 \%$, $Sc_2O_3 = 2 \%$, $BaO = 12 \%$, $CaO = 3 \%$, $Al_2O_3 = 3 \%$; ou bien la poudre de tungstène pourrait être remplacé par un mélange de poudres de tungstène et un autre métal, par exemple : $W = 45 \%$, $Os = 35 \%$.

- Les poudres mélangées sont pressées ensemble (c) dans une presse isostatique ou uniaxiale sous pression de l'ordre de 10 tonnes au cm^2 , par exemple, pour former une pastille.
- la pastille est frittée (d) à haute température (de l'ordre de $2\ 000^\circ C$, par exemple) sous atmosphère d'hydrogène. La température choisie sera suffisante pour atteindre la température de fusion des aluminates contenus dans la pastille.
- la pastille émissive ainsi obtenue est ensuite montée mécaniquement sur une jupe (4) en Mo ou Ta, éventuellement à l'aide d'une coupelle (3) dans laquelle la pastille sera insérée par un léger pressage.

La jupe (4) peut être rendue solidaire de l'ensemble par un sertissage (f) sur la coupelle (3).

Ensuite le filament (5) de chauffage, préalablement recouvert d'un film d'alumine (non montré), peut être monté dans la jupe et tenu en place par un corps d'alumine (6) connu couramment par le mot anglais "potting". Cette opération de "potting" peut se faire, par exemple, par frittage à $1800^\circ C$ sous hydrogène d'une poudre d'alumine déposée à l'aide d'une suspension autour du filament à l'intérieur de la jupe.

Eventuellement, la pastille émissive pourrait être recouverte d'un film mince métallique d'épaisseur comprise entre 10 et 30000 Angströms, par exemple, la matière métallique pouvant être sélectionnée dans le groupe comprenant d'osmium, le ruthénium, l'iridium, et les alliages contenant l'un de ces éléments. Ce film peut être déposé par des moyens classiques de sputtering, dépôt sous vide, ou tout autre moyen approprié.

Sur la figure 2, on voit schématiquement et en coupe un montage possible d'une cathode fabriquée selon le procédé de l'invention, pour une application comme émetteur d'électrons pour tube à rayon cathodique.

A l'ensemble de la cathode imprégnée de la figure 1 (g), pour cette application, il est nécessaire seulement d'ajouter un support (7) pour tenir l'ensemble à l'endroit voulu dans l'équipement. La cathode fonctionnant généralement à haute tension dans un canon à électrons ce support (7) sera probablement électriquement isolant, en alumine ou céramique, par exemple.

Le procédé selon l'invention à l'avantage, par

rapport à l'art antérieur, d'être réalisable avec un nombre d'étapes sensiblement réduit, et avec des manipulations moins critiques pour la qualité du produit. Il en résulte la possibilité d'un meilleur rendement de production, simultanément avec une cadence accélérée et à moindre coût par pièce.

Ces avantages cumulés permettent d'envisager l'usage de ces cathodes, de performances comparables à celles auparavant destinées uniquement à des applications professionnelles à cause de leur prix élevé, pour des applications à diffusion plus large et éventuellement pour des applications grand public.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une cathode imprégnée, caractérisé en ce que l'on réalise une pastille émissive (1) par copressage et frittage d'un mélange d'au moins une poudre de métal réfractaire (w) avec une poudre (y) d'aluminates de baryum et de calcium, ou de carbonates de baryum et de calcium additionnés d'alumine, sous atmosphère d'hydrogène à une température suffisante pour atteindre la température de fusion des aluminates.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange d'au moins une poudre de métal réfractaire contient la poudre de tungstène mélangée avec la poudre d'un métal de la mine de platine.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, avec adjonction de la poudre de l'oxyde de scandium ou de terres rares en faible concentration de l'ordre de 5 %.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pastille émissive (1) est recouverte, après copressage et frittage, d'un film de métal de la mine de platine.
5. Cathode imprégnée fabriquée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer imprägnierten Katode, dadurch gekennzeichnet, daß durch Pressen und Sintern einer Mischung aus wenigstens einem Pulver (w) aus hitzebeständigem Metall und einem Pulver (y) aus Aluminaten von Barium und Calcium oder Carbonaten von Barium und Calcium mit hinzugefügtem Aluminiumoxid unter Wasserstoffatmosphäre bei einer zum Erreichen der Schmelztemperatur der Aluminat



ausreichenden Temperatur eine emittierende Pille (1) hergestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von wenigstens einem Pulver aus hitzebeständigem Metall Wolframpulver gemischt mit dem Pulver aus einer natürlichen Metallegierung der Platingruppe enthält. 5
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2 mit Hinzufügung des Pulvers aus Scandiumoxid oder von seltenen Erden mit schwacher Konzentration in der Größenordnung von 5 %. 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die emittierende Pille (1) nach dem Pressen und Sintern mit einer dünnen Schicht der natürlichen Metallegierung der Platingruppe überzogen wird. 15 20
5. Imprägnierte Katode, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 4. 25

Claims

1. Process for the manufacture of an impregnated cathode, characterized in that an emissive pellet (1) is produced by copressing and sintering a mixture of at least one powdered refractory metal (w) with a powder (y) of barium and calcium aluminates or of barium and calcium carbonates to which alumina has been added, under hydrogen atmosphere at a temperature which is sufficient to reach the melting temperature of the aluminates. 30 35
2. Process according to Claim 1, characterized in that the said mixture of at least one powdered refractory metal contains tungsten powder mixed with the powder of a metal of the platinum group. 40
3. Process according to either of Claims 1 and 2, with addition of powdered scandium oxide or rare-earth oxide in a low concentration of the order of 5 %. 45
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the emissive pellet (1) is covered, after copressing and sintering, with a film of metal of the platinum group. 50
5. Impregnated cathode manufactured according to any one of Claims 1 to 4. 55