

Wirkung und Anwendung von Gettermaterialien für Vakuum-Röhren

Die zum Gettern infrage kommenden Materialien wie Al, Ba, Ca, Ce, Mg, Nb, P, Sr, Ta, Tb, Th, Ti oder Zr besitzen unterschiedliche Fähigkeiten, um die in einer Röhre vorhandenen schädlichen oder während ihrer Lebensdauer durch Überhitzung freiwerdenden Gase möglichst sicher und beständig zu adsorbieren [d.h. an der Oberfläche eines festen Materials zu binden], zu absorbieren [in sich aufnehmen und binden] oder deren Austritt aus verschiedensten Elektrodenkomponenten [Metallen, Glimmer, Glas] zu eliminieren. Mit Verdampfungsgettern erreicht man nach Evakuierungs-Abschluss auf ca. 10^{-4} Torr [Ende des Pumpprozesses] mit dessen Aktivierung eine weitere Verbesserung des Vakuums um bis zu 3 Zehnerpotenzen. Empfängerröhren der Massenproduktion erhielten vorwiegend Verdampfungsgetter.

Verdampfungsgetter Wirksamkeit im Vergleich Metall ← Entgasung

Getter	Gas	Wirksamkeit Druck in 10^{-6} mm Hg	
		Niederschlag / Abscheidung spiegelnd hell	dispers dunkel
Ba	O ₂	15,2	45
	H ₂	87,2	73
	N ₂	9,5	36,1
	CO ₂	5,21	59,5
Mg	O ₂	20	202
	N ₂ - CO ₂ - H ₂	—	—
Al	O ₂	7,5	38,6
	N ₂ - CO ₂ - H ₂	—	—
Mischmetall	O ₂	21,2	50,9
	H ₂	46,1	63,9
	N ₂	3,18	16,1
	CO ₂	2,2	44,8
Th	O ₂	7,45	31,15
	H ₂	19,45	53,7

Die Getter-Wirksamkeit wird ermittelt aus dem Produkt von 1l Volumen und dem aus der Entgasung mit 1mg Gettermaterial gegebenen Druck. Ein Abschießen des Gettermaterials in Argon-Atmosphäre erzeugt einen flächenhaften Niederschlag mit bester Getterwirkung.

Außer Verdampfungsgettern gibt es nicht verdampfende, nicht-flüchtige Getter, die über einen weiten Temperaturbereich bis teils $>1200^{\circ}\text{C}$ eine durchgängige Getterwirkung haben. Sie bestehen aus Materialien mit gasabsorbierenden Eigenschaften und werden in Reinform massiver Bleche entweder direkt als Elektrode ausgebildet [wie z.B. für die Anode] oder als sog. Bulk-Getter, dünner Bleche bzw. Folie an besonders hitzebelasteten Elektroden angebracht, um mögliche Gasaustritte bereits an der Entstehungsquelle zu binden. Da diese Metalle wie beispielsweise Tantal, Titan, Niobium oder Cer relativ teuer sind, entwickelte die Industrie, durch Bestäubung mit Aktivgettermaterial beschichtete, sogenannte Coating-Getter, d.h. Sintergetter, bei denen das Trägermaterial in einem physikalischen Verfahren mit pulverisiertem Targetmetall bestäubt und nachfolgend gesintert wird. Auch diese Variante des Aktivgetters besitzt gegenüber dem Verdampfungsgetter mit den bei ihnen benutzten Erdalkalimetallen, die durch eine Art chemische Korrosion* ihre gasbindende Fähigkeit mit zunehmender Betriebszeit langsam verlieren, eine fast unbegrenzte Funktionalität. Dennoch hat sich das Verdampfungsgetter vor allem wegen der positiven Bariumeigenschaften für Oxid-Katoden-Röhren mit Betriebstemperaturen um $600-700^{\circ}\text{C}$ als das bevorzugte Gettermaterial erwiesen, da es die Fähigkeit zur Ausbildung großer Getterflächen besitzt, in seiner Verwendung keine Katodenvergiftung auslöst und auf die Katodenfunktionalität sogar noch förderlichen Einfluss hat. * eine Art chemischer Verschleiß

Barium

Für Verdampfungsgetter stellt Barium als Legierung neben Aluminium, Kalzium, Magnesium, Thorium oder Tantal den wichtigsten und gebräuchlichsten aktiven Bestandteil gasaufzehrenden Metalls. Barium in ungeschütztem Reinzustand zu verwenden, ist allerdings seiner Sauerstoff- und Wasserdampfeempfindlichkeit wegen weniger geeignet. Schon als Legierung mit Aluminium und Magnesium verhält es sich stabiler und kann als brauchbares Getter genutzt werden. An gebräuchlichen Legierungen optimierte die Chemie Gemische bestehend z.B. aus: Ba25, Al20, Mg55; Ba37, Al26, Mg37 oder die unter Kemet bekannte Legierung aus Ba43, Al37, Mg20.

Für das Verdampfungsgetter werden mit Gettermaterial versehene Drähte aus Eisen- [Feba[®]], Nickel- [Niba[®]] oder Kupfer [Cuba[®]] in Ring- oder Bügelform bzw. gelegentlich auch metallene Plättchen gleichen Metalls verwendet, im Allgemeinen oberhalb des Röhrensystem montiert. Mit Abschluss des Pumpvorganges wird es dann von außen durch induktiv eingeleitete Erhitzung bei $\sim 900-1300^{\circ}\text{C}$ abgeschossen/geflasht, d.h. zum Verdampfen gebracht. Um Kriechströme, Sekundäremissionszunahme oder eine Beeinflussung der Elektrodenkapazitäten zu vermeiden, ist das Röhrensystem konstruktiv gut gegen die beim Flashen freiwerdende Metallwolke abzuschirmen, die mit Kondensation einen Getterspiegel ausbildet und hierbei vorhandene chemische und physikalische Restase [Edelgase i.A. jedoch kaum] aufnimmt. Läuft der Verdampfungsprozess explosionsartig, also sehr schnell ab, steigt auch der Dampfdruck entsprechend rapide an und die kondensierende Metallwolke schlägt sich in dunkler Färbung nieder. Dies ist kein Hinweis auf Verunreinigungen/Konterminierung, vielmehr das die Abscheidung feiner verteilt ist und somit besser Gase absorbiert werden, siehe Tabelle Seite 206-6. Solch ein Getterspiegel weist auf eine gute Bindung von

Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Oxide, sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid hin und verspricht für die Lebensdauer der Röhre ausreichende Nachgettereigenschaft. Für moderne Hochvakuumröhren wird seit geraumer Zeit kaum noch Ba-Mg-Legierung verwendet, da es vergleichsweise zur Ba-Al Legierung eine zu geringe Menge Barium freisetzt. Neben den vorgenannten Getterausführungen haben sich effektivere Getter, wie das Alba[®], Bato[®], Feba[®] oder Kemet[®] etabliert. Bato- und Alba-Getter gibt es aus unterschiedlichen Legierungselementen. Für Alba, das durch Reduktion aus BaO/Al \Rightarrow Barium, Barium-Beryllaten/Tantal \Rightarrow Barium oder Tantal in Mischung mit BaCO₃ und schützendem SrCO₃, das bei einer Temperatur von ~1000°C metallisches Barium ausbildet [bekannt unter dem Begriff "Batalum Prozess"]. Die Legierung des Bato Getters besteht dagegen aus einem Mix Barium/Aluminium mit Eisenchlorid und Thoriumpulver. Feba-Getter sind spezielle Verdampfungsgetter, meist für Röntgenröhren.

Magnesium

Die Getterfähigkeit reinen Magnesiums beschränkt sich auf physikalische Gasabsorption und wird aus diesem Grunde als alleiniges Gettermaterial für Vakuumröhren nicht verwendet, außer gelegentlich zur Reduzierung von Sekundäremission, aufgesprüht auf Gitter oder Glimmerteile oder in Quecksilberdampf-Gleichrichtern, obwohl es relativ stabile Eigenschaften besitzt und sich im Vakuum in günstigen Temperaturbereichen um 500°C zum Verdampfen bringen lässt. Für Röhren, die eine Getterung bei hoher Temperatur nicht zulassen, hat die chemische Technologie unter dem Namen "Formier"-Getter mit 55% Al / 45% Mg dennoch eine spezielle Legierung lokalisiert, die zur Paste aufbereitet auf Elektrodenanteile aufgetragen, eine Getterstabilitäts-Verbesserung einschließlich großer Gebrauchssicherheit gibt. Auch als Formiergetter absorbiert es lediglich Sauerstoff und dies in geringen Mengen auch nur bis zu 175°C. Sein hoher Dampfdruck schließt einen Gebrauch bei kleinen Röhren und hohen Betriebstemperaturen aus.

Aluminium

Auch Aluminium ist in Reinzustand für Verdampfungsgetter ungeeignet, vor allem wegen seiner Dampfdruckeigenschaften. Wenn es abgeschossen wird, bildet es erst oberhalb von 1300°C eine angemessene Metallwolke aus, zu hoch für das im Röhrenbau hauptsächlich verwendete Nickel. Andererseits zeigt es bei aluminiumbeschichteten kohlenstoffhaltigen Eisenblechen für Sauerstoff eine beachtliche Bindfähigkeit, die über die zu erwartende Lebensdauer einer Vakuumröhre sehr beständig bestehen bleibt. Die aluminiumplattierten geschwärzten Bleche [die Schwärze entsteht während des Sintervorganges bei ca. 800°C im Vakuum, wenn sich Al mit dem Eisen verbindet (FeAl₃)] sind im Röhrenbau für Anodenbleche bei vielen Endröhren als sog. Fe-PZ Blech [beidseits Al-beschichtet] bzw. PN-Blech [eine Seite mit Al, die andere mit Ni beschichtet] bekannt.

Tantal

Es zählt zu den Metallen, die bei hohen Betriebstemperaturen große Massevolumen an Gas, einschließlich Edelgas, zu binden fähig sind und stellt damit eines der wichtigsten Elemente für nichtflüchtige Aktivgetter. Um seine typische Gasaufnahme-fähigkeit um Vielfaches zu steigern, wird es im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 1600-2000°C aufbereitet, entgast. Seine gute Gettereigenschaft zeigt sich besonders im Temperaturbereich von 1000 bis 1300°C und bietet damit Vakuumröhren wie z.B. Senderöhren, die bis an die Grenze ihrer Belastbarkeit mit rot...gelb glühenden Anoden betrieben werden, zuverlässigen Schutz. Diese Fähigkeit beinhaltet allerdings gleichzeitig einen Nachteil, weil diese Temperatur für eine angemessen wirkende und für stabil bleibendes Entgasungsvermögen notwendig ist. Des hohen Tantal-Metallpreises wegen wird Ta als Vollmaterial für Anoden oder Gitterstege nur in Ausnahmefällen genutzt. Da seine Wirkung auch in gesinterter Form besteht, verwendet man es bevorzugt zur Sinterung, indem bestimmte Elektrodenanteile mit Tantal pulverbeschichtet werden, um dann mit Evakuierung und Entgasung der Röhre bei hoher Temperatur in das Trägermaterial, das ebenfalls für hohe Temperaturen geeignet sein muss [wie z.B. Molybdän], anzusintern. Bei diesem Prozess darf es, damit es seine Fähigkeit nicht verliert, auf keinen Fall mit Wasserstoff in Berührung kommen.

Niobium (alte Bezeichnung Columbium)

Das Metall [Nb] aus der fünften Nebengruppe des Periodensystems ist ebenso wie das mit ihm eng verwandte Tantal ein nichtflüchtiges Gettermaterial, das insbesondere bei Röhren, die mit hohen Elektroden-Temperaturen betrieben werden, ähnlich aktiv wie Tantal, verschiedene Gase bindet [z.B. CO oder H₂, wobei schon 1 gr Niob 100cm³ Wasserstoff aufzunehmen vermag]. Der mit Beendigung des Pumpvorganges über eine Dauer von 5 bis 30 Minuten gasbindend-dominierende Getterprozess erfolgt bei einer Temperatur von

1650°C, bei der Niobiumoxid frei wird. Unter Betriebsbedingungen hat das Niobgetter seine größte Effizienz im Temperaturbereich von ~400 bis 900°C. Niobium wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn es als massives Metall an ein Trägermetall angeschweißt werden muss, wofür sich das im Röhrenbau vielfach benutzte Molybdän vorzüglich eignet. Niobium in Pastillen- bzw. Pelletform wird in Abmessungen von ca. 3-5 mm Ø und 1-3 mm Höhe in Bereichen bzw. an Elektroden platziert, an denen eine ständige Temperatur von mindestens 500°C ansteht, wie dies bei leistungsstarken Senderöhren im Allgemeinen der Fall ist.

Zirconium

Zirconium ist ein weiteres sehr wichtiges nichtflüchtiges Aktivgetter-Material, das verschiedenste Gase wie O, N, CO und CO₂ beständig zu binden vermag. Es verhält sich gegenüber Quecksilberdampf neutral und geht außer mit Wasserstoff stabile Verbindungen ein. Da es preiswerter als Tantal ist und bereits bei niedrigeren Betriebstemperaturen [ab 400°C] wirksam arbeitet, wird es bevorzugt, meist in gesinterter Form, z.B. in Hochleistungs-Senderöhren mit thorierten Wolframkathoden oder baukleinen Mikrowellen- oder Gasentladungsröhren benutzt. Seine Getterleistung besteht bis in Temperaturbereiche von 1600°C und bedarf, wenn es nicht als Vollmetall eingesetzt wird -wie z.B. für Anodenbleche- ein ebenfalls hochschmelzendes Basismetall wie Molybdän oder Graphit. Wenn es aber als Vollmetall verwendet wird, dann meist für Gitter-Kühlfahnen oder Kathoden-Halterungen, die Betriebstemperaturen bis 800°C ausgesetzt sind. Das Zirconisieren von Elektrodenteilen kann durch Kataphorese oder durch Sinterung mit feinsten pulverförmigen Zirconiumpartikeln einer Korngröße von 1...8 µm geschehen. Entweder kann das Zirconiumpulver direkt oder in einem Bindemittel gebunden auf das entsprechende Basismetall gespritzt werden. Dazu kommen als Bindemittel verschiedene Mixturen infrage, wie in Amylacetat gelöste Nitrozellulose, gelierte Kieselsäuren-Suspension, Paraffin, Naphthalin, Xylol oder Methanol. Im folgenden Arbeitsgang erfahren die besprühten Teile im Vakuumofen eine Temperaturbehandlung, je nach Unterbau mit für den Sintervorgang angepassten Temperaturen, Nickel [bei vorgeglühtem Blech] bei ~1000°C oder Molybdän bei ~1300°C.

Ein weiteres sehr wirksames Zirconisierungsverfahren für Anoden oder Gitter aus Molybdän, Nickel, Eisen oder Graphit arbeitet mit Zirconium-Hydrid [ZrH₄] und erfolgt durch Aufsprühen oder Kataphorese* in vergleichbaren Arbeitsschritten wie vorstehend beschrieben, d.h. die Umsetzung in reines Zr erfordert eine Temperaturbehandlung. Das endgültige Abbinden bzw. Sintern* erfolgt schließlich im Evakuierungs- und Entgasungsprozess, wobei das sich neutral verhaltende Bindemittel verdampft und mit abgepumpt wird. Das Zirconisieren mit ZrH₄ hat den Vorteil, dass der Prozess bereits bei geringeren Temperaturen abläuft, die Röhre auf dem Pumpstand damit besser gegen Oxidation oder Vergiftung [Katode] geschützt ist und mit Ausgestaltung zu metallischem Zirconium sich Wasserstoff schneller unschädlich machen lässt. Obwohl Zirconium-Sintergetter als gute Getter zu bezeichnen sind -siehe Tabelle Entgasungskriterien, bewirken sie bei zu niedrigen Betriebstemperaturen eine nur eingeschränkte Gasaufnahme von Sauerstoff, Stickstoff und den Kohlenstoffoxiden, was oft eine Barium-Magnesium-Getterergänzung erforderlich macht.

Gasaufnahme pulverisierten Zirconiums

Gas	Temp.°C	Gasaufnahme cm ³ x mm Hg per mg Zr
O ₂	25	0,38
	400	1,99
N ₂	500	0,11-1,0
	800	1,46
CO	25	0
	500	0,43
	800	3,65
CO ₂	25	0
	25	0,09
	800	3,04

H ₂	25	0,09
	350	13,33

Hg = Hydrargyrum / Quecksilber

Thorium

Thorium eignet sich bestens zur Getterung von Vakuumröhren. Es kann vor allem in Temperaturbereichen um 400-500°C beträchtliche Gasmengen binden. Es wird teils kataphoresisch oder zur Sinterung als Thoriumpulver [Drähte z.B. in ca. 10µm Stärke - bei Blechen kataphoresisch mit 1 bis 2,5cm²] auf ausgewählte Elektrodenteile aufgesprüht und nachfolgend im Vakuumofen über mehrere Stunden ausgeheizt, eingebrannt. Je nach Trägermaterial geschieht dies bei unterschiedlichen Temperaturen, auf Nickel oder Eisen bei 800-1000°C oder bei Graphit bei 1500-1600°C. Dieser Vorgang erfordert größte Vorsicht, da das durch Reduktion aus ThO₂+Ca gewonnene Metallpulver leicht entzündbar, brennbar ist. Zur Sinterung kommt Thorium auch als Mischmetall, einer Legierung aus 20% Cer / 80% Th, namentlich unter Ceto bekannt, zur Anwendung, wobei es zunächst durch ein technisches Verfahren in ein Pulver umgewandelt, anschließend unter Anwendung von Amylacetat [ein Ester zur Lacklösung, auch bekannt unter dem Begriff Bananenöl] ein Brei gewonnen wird, mit dem Elektrodenteile, wie z.B. das Anodenblech [Beschichtung ca.15-25mg/cm²] bedeckt

werden, um nachfolgend im Vakuumofen bei ca. 800°C gesintert zu werden. Das Ceto Getter bringt im Vergleich zu dem mit reinem Thorium gesinterten Getter auffallende Verbesserung. Es zeigt bereits ab 80°C getternde Wirkung und erreicht sein Maximum im Bereich von 200-500°C, ist für höhere Temperaturbereiche aber ungeeignet. Damit füllt es die Lücke zwischen Barium-Verdampfungsgettern und den nichtflüchtigen Aktivgettern für Hochtemperaturanwendungen. Ceto Getter besitzen eine geringere Sekundäremissionswilligkeit als Bariumgetter und werden als Alternativ eingesetzt, wenn Sekundäremissionen für eine Anwendung kritisch ist.

Titan

Dieses Metall wird seit geraumer Zeit als leicht zu verarbeitendes und vergleichsweise zu Thorium ungefährlichem Material als Alternativ mit zu Zirconium vergleichbaren Eigenschaften für Aktivgetter verwendet, entweder in gesinteter Ausbildung oder als massives Blech montiert in Heißzonenbereichen.

Phosphor

Das zu Beginn der Röhrentechnik gelegentlich zur Getterung benutzte Phosphor findet schon seit Mitte der 20er-Jahre des 20. Jahrhunderts wegen seines verhältnismäßig hohen Dampfdruckes weder in Sende-, Röntgen- oder sonstigen Vakuumröhren Verwendung. Dafür benutzt es die Glühlampenindustrie als preiswertes und einfach zu handhabendes Material bis heute zur Entgasung bestimmter Lampentypen.

Entgasungs-, Verdampfungs- und Betriebstemperatur typischer Getter

Material → ↓ Zuordnung	Ba und -Verbindungen	Mg	Al-Mg	Bato	Batalum	Ba- Beryllate	Ta	Nb	Zr	Th	Ceto	P
Gettertyp	V	V	V	V	V	V	R + S	R	R + S	S	S	V
Ausführung	Mu/Dr/Ps	Bs/Dr	Pu	Nb/Ps	BaT	BBO	Bf	Ps	Bf/Dr/Pu	Pu	Pu	Pu/Su
Entgasung bei ↑ Temperatur [°C] ↓ Vorheizung bei	600-700	400	400	/	800-1100	900-1000	1.600 2.000	1.650	700-1300 bis 1.700 ¹⁾	800-1000 ²⁾ 1500-1600 ³⁾	800-1.200	/
Zünd-Verdampf- Temperatur [°C]	900-1.300	500	/	750-900	1.200-1.300	1.300	—	—	—	—	—	>200
Betriebs- Temperatur [°C]	max. 20-200	absorbiert Gase nur während der Kondensation		20-200	20-200	20-200	700-1.200	500	800 ⁴⁾	500		100-200
Verwendung ... in	A B C D H K L M O	M N	B C	E H	B C	B C	E H J	H J	C D E G H J M N O	G H	F	P

1) bei Draht an Draht 2) bei Metall-Unterlage 3) bei Graphit-Unterlage 4) bis 1.600 °C bei Draht an Draht

A - Miniatur-Röhren	E - Leistungs-Vakuum-Röhren	H - Sende-Röhren mittlerer Leistung	M - Gasentladungs-Röhren
B - kleine Empfänger-Röhren	F - Röhre ohne Verdampfungs- noch	J - Hochleistungs-Senderöhren	N - Quecksilberdampf Röhren
D - Oxidkathoden-Röhren	Getter für Hochtemp. mit Ta oder Zr	K - Katodenstrahl-Röhren	O - Röntgen-Röhren
C - Röhren mit thorierter Katode	G - UHF Röhren	L - Photozellen, - Elemente, - Röhren	P - Glühlampen
V - Verdampfungsgetter	Bf - Blechplättchen/Folie	Pa - bepastet	Mu - Metallüberzug
S - sinter- beschichtete Getter	Bs - Blechstreifen	BaT - Ta / BaCO ₂ bepastet	Ps - Pastille / Pellet
R - Aktivgetter-massiv [bulk]	Dr - Draht	BBO - Ta / BaBeO ₂ bepastet	Su - Suspension / Aufschwemmung
		Nb - Nickelbelag	

*Sintern/Sinterung:

Es ist ein technisches Verfahren, bei dem feinkörnige bzw. pulverförmige metallische oder keramische Feststoffe konzentriert und verdichtet, zusammengefügt werden. Beim metallurgischen Verfahren werden die Metallpulver bis in die Nähe ihres Schmelzpunktes [Sintertemperatur] erhitzt, wobei das Pulver in einen oberflächlich weichen, teigig zähen Zustand übergeht, der in einem nachfolgenden Wärmebehandlungsprozesses schrumpft [Dichte und Porosität des Rohmaterials nehmen ab], wobei sich an den berührenden Oberflächen durch Diffusion sogenannte Sinter- oder Festkörperbrücken bilden. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der meisten Stoffe muss die Sinterung unter einer Schutzatmosphäre [einem reaktionsträgen Gas bzw. reduzierender Wasserstoffumgebung] oder unter Vakuum erfolgen.

*Elektrophorese / Kataphorese:

Die Elektrophorese wird in der Regel als Trägerelektrophorese durchgeführt. Das Grundprinzip beruht auf der Wanderung von geladenen Teilchen im elektrischen Feld, die in einer Flüssigkeit dispergiert oder kolloidal gelöst und auf einem Träger [z.B. einer Folie] aufgetragen sind. Wird Gleichspannung angelegt, wandern die Bestandteile über die Folie. Dabei wird die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld genutzt. Wandern die negativen Teilchen der Lösung zur Anode, spricht man von Anaphorese, sind sie positiv und wandern entgegengesetzt zur Kathode, spricht man von Kataphorese. Sie ist die wichtigste elektrokinetische Erscheinung und wird in der analytischen Chemie, der Biochemie oder industriell zur Oberflächenbeschichtung benutzt.