



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 076 481
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82109069.3

51 Int. Cl.³: **H 01 K 1/32
H 01 K 3/00**

22 Anmeldetag: 01.10.82

30 Priorität: 02.10.81 DE 3139294

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.83 Patentblatt 83/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: Patent-Treuhand-Gesellschaft für
elektrische Glühlampen mbH
Hellabrunner Strasse 1
D-8000 München 90(DE)

72 Erfinder: Wurster, Ewald, Dr. Dipl.-Phys.
Oberfeldallee 6
D-8022 Grünwald(DE)

72 Erfinder: Heidemann, Albert, Dr. Dipl.-Phys.
Savitsstrasse 29a
D-8000 München 81(DE)

54 Halogenglühlampe und Verfahren zum Schutz ihrer Innenoberfläche.

57 Halogenglühlampe mit einem Kolben aus Weichglas, bei dem zur Vermeidung einer Reaktion zwischen den Halogen-Bestandteilen des Füllgases und den Alkali-Bestandteilen des Kolbenglasses die Innenoberfläche des Kolbens an insbesondere Na-Ionen verarmt ist und zusätzlich die im Glasgefüge entstandenen Leerstellen durch Ersatz-Ionen, wie Li, Mg, Ca, aufgefüllt sein können und/oder der Kolben von einer Schutzschicht aus einem Metall- und/oder Halbmetalloxid, wie SiO₂, TiO₂, B₂O₃ überzogen sein kann. Herauslösen der Na-Ionen aus dem Kolbenglas durch Einwirkenlassen von Chlor- oder Bromwasserstoffgas bei einer Temperatur zwischen 500 °C und dem Erweichungspunkt des Glases. Auffüllen der Leerstellen durch in Berührungbringen der Innenoberfläche des Kolbens mit Schmelzen oder Lösungen von Li-, Mg- bzw. Ca-Salzen. Aufbringen der Schutzschicht durch Einbringen einer Metall- und/oder Halbmetallhalogenverbindung (TiCl₄, SiCl₄) in den Kolben, die sich auf dessen Innenoberfläche oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Halogens zu einem Metall- und/oder Halbmetalloxid (TiO₂, SiO₂) verbindet, oder durch Aufdampfen des entsprechenden Oxids oder durch Aufbringen des Oxids im Tauchverfahren.

EP 0 076 481 A2

Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH., München

Halogenglühlampe und Verfahren zum Schutz ihrer Innen-
oberfläche

Die Erfindung betrifft eine Glühlampe mit einem Kolben aus Weichglas und einer Inertgasfüllung mit Halogenzusatz, bei der Vorsorge getroffen ist, daß eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases mit den Alkali-
5 Ionen des Kolbenglases nicht möglich ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Lampe.

Bei bekannten Halogenglühlampen wurde die Möglichkeit
10 einer Reaktion zwischen Halogenen und den Alkali-Ionen gleich von vornherein vermieden, indem der Lampenkolben aus Quarz- oder Hartglas, die beide keine oder nur geringe Anteile an Alkali-Ionen enthalten, hergestellt ist. Da diese Gläser jedoch hohe Verarbeitungstempe-
15 raturen verlangen, möchte man dazu übergehen, Halogenglühlampen mit Kolben aus Weichglas zu fertigen.

Die Härte des Glases ist durch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. die sogenannte
20 Transformationstemperatur bestimmt. Gläser mit Alkali-Gehalt, beispielsweise Natronkalkglas, haben eine größere thermische Ausdehnung als Gläser ohne Alkali-Gehalt und werden als "Weichgläser" bezeichnet. Diese Gläser haben den Vorteil, daß sie sich gegenüber Quarz-
25 und Hartgläsern günstiger bearbeiten lassen.

Bei der Verwendung von Weichglaskolben für Halogenglühlampen tritt die Schwierigkeit auf, daß der Halogenan-

teil des Füllgases mit den Alkali-, insbesondere Na-
Ionen des Kolbenglases zu einer thermisch stabilen
Verbindung reagiert, z.B. nach der Reaktion $\text{Na}_2\text{SiO}_3 +$
 $2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaBr}$. Dadurch wird der wirksame
5 Halogenanteil des Füllgases verringert, wodurch der
Wolfram-Halogen-Kreisprozeß, der eine Halogenglühlampe
kennzeichnet, nicht mehr aufrechterhalten werden kann,
was bekanntlich zu Lampenschwärzung führt. Zusätzlich
führen die Reaktionsprodukte aus Alkali und Halogen zu
10 unerwünschten Niederschlägen im Lampenkolben.

Um eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases
mit den Alkali-Bestandteilen des Kolbenglases zu ver-
hindern, ist mit der DE-OS 27 01 051 bereits vorge-
15 schlagen worden, die Innenoberfläche des Kolbens und
die Oberflächen der innenliegenden Bauteile mit einem
Überzug aus einer ständig imprägnierenden Schicht zu
versehen, die im wesentlichen aus einem Metalloxid
(Al_2O_3) besteht. Derartige Halogenglühlampen werden
20 derzeit jedoch nicht gefertigt, was zu der Vermutung
führt, daß die Technik zur Herstellung dieser Lampen
noch nicht ausgereift ist. Möglicherweise liegt die
Schwierigkeit darin, die Schutzschicht so dicht auf-
zutragen, daß keine Alkali-Ionen hindurchdiffundieren
25 können, andererseits aber die optische Qualität des
Glaskolbens nicht beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Halogen-
glühlampe mit einem Kolben aus Weichglas zu schaffen,
30 bei der die o.g. auftretenden Schwierigkeiten vermie-
den werden und die sich technisch realisieren läßt.

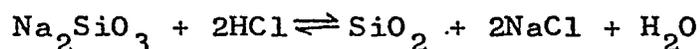
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
der Lampenkolben im Bereich seiner Innenoberfläche an
35 Alkali-(Na-)Ionen verarmt ist. Zur Verfahrenssicherheit

können die entstandenen Leerstellen im Glasgefüge durch andere Ionen aufgefüllt und/oder die Innenoberfläche des Kolbens mit einer zusätzlichen Schicht aus einem Metall- oder Halbmetalloxid überzogen sein.

5

Die Herstellungsweise der erfindungsgemäßen Halogen-
glühlampe entspricht bis auf die Verfahrensschritte
des Spülens und Füllens der Lampe der Herstellungsweise
herkömmlicher Glühlampen und bedarf somit keiner näheren
10 Beschreibung.

Die spezielle Behandlung des Weichglases erfolgt durch
Spülen des Lampenkolbens mit einem Behandlungsgas, das
in der Lage ist, die Alkali-Ionen, insbesondere Na-
15 Ionen, aus dem Kolbenglas herauszulösen. Vorzugsweise
soll ein Behandlungsgas Verwendung finden, das Ionen-
sorten aus der Reihe der Halogene F, Cl, Br und J ab-
spaltet, die mit den Na-Ionen aus dem Kolbenglas rea-
gieren. Als Behandlungsgas eignet sich beispielsweise
20 HCl, da Salzsäure in der Reaktion mit Na Kochsalz nach
der Formel



bildet und dieses Kochsalz mit Wasser leicht aus dem
Lampenkolben herausgewaschen werden kann. Wenn das ver-
25 wendete Glasmaterial Behandlungstemperaturen über
700 °C zuläßt, ist ein Auswaschen nicht unbedingt nötig,
da das entstehende NaCl sublimiert und mit dem Behand-
lungsgas aus dem Glaskolben strömt bzw. gepumpt werden
kann. Durch dieses Spülen soll die ansonsten während
30 des Betriebes in der Lampe ablaufende Reaktion zwischen
den Halogenbestandteilen des Füllgases und den Na-Ionen
aus dem Kolbenglas vorweggenommen werden. Damit jedoch
diese Reaktion in einem wesentlich kürzeren Zeitraum
ablaufen kann, müssen beeinflussbare Größen variiert
35 werden.

Über die vereinfachte Formel

$$x^2 = \text{const} \cdot D \cdot t$$

mit

x = Verarmungstiefe

5 const = best. Konstante

D = Diffusionskonstante für Na-Ionen

t = Zeit

(Herleitung siehe Lehrbücher der Experimentalphysik, z.B. Pohl: "Einführung in die Mechanik, Akustik und
10 Wärmelehre"), wobei die Diffusionskonstante wiederum abhängt von

- der Glaszusammensetzung und

- der Betriebstemperatur des Lampenkolbens,

läßt sich die Na-Verarmungstiefe errechnen, die er-
15 reicht werden würde, wenn die Halogenglühlampe ohne Vorbehandlung betrieben wird. Diese Na-Verarmungstiefe ist gleichzusetzen mit der, die nach der Vorbehandlung des Lampenkolbens erreicht werden soll, so daß während der Lampenbetriebsdauer keine schädliche Na-Konzentra-
20 tion an die Innenoberfläche nachdiffundieren kann.

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionszeit der Na-Ionen aus dem Glasinneren zur Oberfläche bestimmt ist.

25 Unter der Annahme, daß die Diffusionskonstante beispielsweise für Natronkalksilikatglas $D = 0,005 \exp(-20000/RT)$ beträgt (s. "Diffusion Studies in Glass" von E.L. Williams aus der Zeitschrift "The Glass Industry", August 1962), die Betriebstemperatur 270°C
30 ($\approx 540\text{ K}$), die Lampenlebensdauer 200 h, die Konstante ≈ 1 und $R = 2$ ist, ergibt sich eine Verarmungstiefe x

von

$$x \approx \sqrt{D \cdot t} = \sqrt{0,005 \exp\left(\frac{-20000}{2 \cdot 540}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \cdot 200 \cdot 3600 \text{ sec}}$$

$$x \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Beeinflussbare Größen sind nach dieser Formel nur die Behandlungstemperatur ($T_{\text{Beh.}}$) und die Behandlungsdauer ($t_{\text{Beh.}}$). Daraus läßt sich folgende Tabelle aufstellen:

5	$T_{\text{Beh.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	500	600	700	usw.
	$t_{\text{Beh.}}$ (min)	47,5	10,7	3,3	...

Hierbei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß sich die Diffusionskonstante zwischen Behandlungs- und Betriebstemperatur nur aufgrund der Temperatur ändert, also Vorfaktor und Aktivierungsenergie unverändert bleiben.

Die beschriebene Behandlung der Glasoberfläche kann in verschiedenen Stadien der Kolben- bzw. Lampenherstellung erfolgen. Eine Behandlung während des Blasens der Kolben bzw. des Ziehens der Glasrohre, aus denen die Kolben gefertigt werden, hat den Vorteil, daß die erforderlichen Temperaturen in diesen Verfahrensschritten durchlaufen werden, so daß kein zusätzliches Erhitzen des Glases erfolgen muß.

Zur Behandlung der fertigen Lampenkolben besteht die Möglichkeit, diese in einem Behälter anzuordnen, der von HCl in reiner Form oder mit einem Trägergas wie N_2 , Ar oder Kr durchströmt wird. Der Behälter ist auf eine Temperatur aufgeheizt, so daß die Temperatur der zu behandelnden Kolben mehr als 500°C beträgt. Nach vorstehender Tabelle sollte das Gas bei einer Behandlungstemperatur von beispielsweise 700°C wenigstens 3,3 min auf die Innenoberfläche des Lampenkolbens einwirken, damit sichergestellt ist, daß während der Lampenbetriebsdauer von etwa 200 Stunden und einer Lampenbetriebstemperatur von etwa 270°C keine schädliche Na-Konzentration an die Innenoberfläche nachdiffundieren kann.

Die Behandlung der Lampenkolben ist auch in einem geschlossenen Behälter möglich, der eine ausreichende Menge an HCl enthält. Wegen der bei Na-Extraktion entstehenden Veränderungen der Glasoberflächen - Entstehen von Spannungen, Erhöhung der Erweichungstemperatur - ist es allerdings von Vorteil, nur diejenigen Kolbenteile zu behandeln, die nicht im Bereich der Quetschung bzw. Einschmelzung der fertigen Glühlampe liegen. Dazu kann das Behandlungsgas in den parallel erhitzten Kolben geblasen werden.

Die Behandlung kann auch an einer fertigen Stengellampe durchgeführt werden, beispielsweise integriert in die vor dem Füllen der Lampe im Verfahrensablauf meist vorgesehenen Pump- und Spülschritte. Eine Alkali-Verarmung in diesem Stadium der Lampenfertigung hat zudem den Vorteil, daß in den nachfolgenden Verfahrensschritten keine Temperaturen mehr auftreten, die, wie beispielsweise beim Verschmelzen des Lampenkolbens mit dem Fußgestell, in kleinen Bereichen der Kolbeninnenfläche zu einer Nachdiffusion von Na-Ionen aus dem Glasinneren führen können. Die Reaktionsprodukte werden nach der Behandlung aus der Stengellampe gepumpt oder gespült.

Bei allen Behandlungsmöglichkeiten, insbesondere bei solchen, die vor dem Quetschen bzw. Einschmelzen der Lampe durchgeführt werden, ist es vorteilhaft, die behandelten Kolben einer Temperung zu unterziehen, um die Gefahr von Glassprüngen zu vermeiden.

Nachdem der Vorgang der Alkali-Verarmung im Bereich der Innenoberfläche des Lampenkolbens abgeschlossen ist, kann die Lampe mit ihrem endgültigen Füllgas gefüllt werden.

Es ist jedoch auch möglich, die im Glasgefüge entstandenen Leerstellen durch andere Ionen aufzufüllen. Dadurch wird ein zu rasches Nachdiffundieren der in tieferen Schichten liegenden Na-Ionen verhindert. Zum Auffüllen dieser Leerstellen eignen sich insbesondere Mg-, Ca- oder auch Li-Ionen, da diese in ihrem Durchmesser annähernd gleich groß sind wie die Na-Ionen und somit durch Einlagerung dieser Ionen das Glasgefüge kaum verändert wird und keine Spannungen im Kolbenglas auftreten. Dabei werden zwei Na⁺-Ionen durch ein Mg²⁺-, Ca²⁺-Ion ersetzt. Wegen der daraus resultierenden zweifachen Verkettung im Glasgefüge sind Mg- und/oder Ca-Ionen wesentlich diffusions- und reaktionsträger als Na-Ionen und gehen deshalb mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe keine Verbindung ein. Bei Verwendung von Lithium als Ersatzionen macht man sich das erdalkaliähnliche Verhalten von Li-Ionen zunutze.

Die Ersatz-Ionen werden in die Leerstellen eingebracht, indem Schmelzen oder Lösungen von Salzen dieser Ionen mit der Na-verarmten Oberfläche in Berührung gebracht werden. Die dissoziierten Ionen diffundieren in die Glasoberfläche ein und sättigen dort die durch die Na-Extraktion entstandenen freien Bindungen ab. Auch nach diesem Verfahrensschritt ist es möglich, die Lampe mit ihrem endgültigen Füllgas zu füllen und wie herkömmliche Glühlampen fertigzustellen.

Sowohl nach der Alkali-Verarmung als auch nach dem Auffüllen der Leerstellen im Glasgefüge mit Ersatz-Ionen kann die Innenoberfläche des Lampenkolbens mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen werden, die eine noch größere Sicherheit bietet, daß keine Na-Ionen das Füllgas der Halogenglühlampe verunreinigen. Die Schutzschicht wird in Form einer Metall- und/oder Halbmetall-

Halogenverbindung, beispielsweise TiCl_4 , SiCl_4 , auf die Innenoberfläche des Kolbens aufgebracht und verbindet sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Halogens zu einem Metall- bzw. Halbmetalloxid nach beispielsweise der Formel:



Auch beim Aufbringen dieser Schutzschicht auf die Innenoberfläche des behandelten Weichglaskolbens ist es vorteilhaft, wenn die Halogenbestandteile der Metall- und/oder Halbmetall-Halogenverbindung mit denen des Füllgases übereinstimmen und nach abgeschlossener Reaktion als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben. Diese Reaktion kann auch in der fertigen Lampe durchgeführt werden.

Verwendung finden können derart behandelte Lampenkolben auch bei allen konventionellen Lampen (bisher ohne Halogenzusatz), für die nunmehr die Zugabe von Halogen möglich wird, falls die Betriebstemperatur am Kolben $> 200^\circ\text{C}$ ist, so daß der Wolfram-Halogen-Kreisprozeß ablaufen kann. Durch das Halogen wird das vorzeitige Schwärzen verhindert. - Außerdem können die erfindungsgemäßen Lampen durch die niedrigeren Verarbeitungstemperaturen billiger hergestellt werden.

Ade/Mg

Patentansprüche

1. Glühlampe mit einem Kolben aus Weichglas und einer Inertgasfüllung mit Halogenzusatz, bei der Vorsorge getroffen ist, daß eine Reaktion der Halogenbestandteile des Füllgases mit den Alkali-Ionen des Kolben-
5 glases nicht möglich ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Kolben im Bereich seiner Innenoberfläche an Alkali-Ionen verarmt ist.
2. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die durch die Alkali-Ionen-Verarmung entstandenen Leerstellen im Glasgefüge des Lampenkolbens durch Ersatz-Ionen aufgefüllt sind.
3. Glühlampe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß die Ersatz-Ionen aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle gewählt sind.
4. Glühlampe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß der Durchmesser der Ersatz-Ionen annähernd gleich groß dem Durchmesser der auszutauschenden Alkali-Ionen ist.
5. Glühlampe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß als Ersatz-Ionen für an Na-Ionen verarmtes Glas vorzugsweise Lithium-, Magnesium- oder Calcium-Ionen Verwendung finden.
6. Glühlampe nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß die Innenoberfläche des Kolbens mit einer gegenüber Halogen beständigen Schutzschicht überzogen ist.
7. Glühlampe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,

daß die Schutzschicht aus einem Überzug eines Metall- und/oder Halbmetalloxids besteht.

- 5 8. Glühlampe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einem Überzug aus SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 oder einer Mischung dieser Oxide besteht.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lampenkolben von einem Behandlungsgas durchströmt wird, daß in der Lage ist, Alkali-Ionen aus dem Kolbenglas herauszulösen.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgas Ionensorten aus der Gruppe der Halogene F, Cl, Br, J abspaltet, die mit den Alkali-Ionen des Kolbenglases reagieren.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgas Chlor- oder Bromwasserstoffgas ist und in reiner Form oder mit einem Trägergas wie N_2 , Ar, Kr mit der Innenoberfläche des Lampenkolbens in Berührung gebracht wird.
- 25 12. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur der Innenoberfläche des Lampenkolbens über der Temperatur liegt, die beim Lampenbetrieb am Kolben erreicht wird.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur zwischen 500°C und dem Erweichungs-
- 35

punkt des Glases liegt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 und 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß
5 die Halogenbestandteile des Behandlungsgases mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe übereinstimmen und als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben.
15. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 5 und 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die alkaliverarmte Innenoberfläche des Lampenkolbens mit Schmelzen oder Lösungen von Li-, Mg- bzw. Ca-Salzen in Berührung gebracht wird, wobei die Temperatur so gewählt ist, daß Li-, Mg- oder Ca-Ionen
15 in die Oberfläche des Glases eindringen und dort Plätze einnehmen, die ursprünglich von den Na-Ionen besetzt waren.
16. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die
20 gegenüber Halogen beständige Schutzschicht in Form einer Metall- und/oder Halbmetall-Halogenverbindung auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird und sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion
25 mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Halogens zu einem Metall- und/oder Halbmetalloxid verbindet.
17. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutz-
30 schicht in Form einer Metall-Chlor-Verbindung auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird und sich dort oder auf dem Weg dorthin durch Reaktion mit Wasser- und Sauerstoff unter Abgabe des Chlors zu einem Metalloxyd verbindet.

18. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Halogenbestandteile der Metall- und/oder Halbmetall-
5 verbindung mit den Halogenbestandteilen des Füllgases der Lampe übereinstimmen und als Halogenzusatz in der Lampe verbleiben.
19. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 Reaktion der Metall- und/oder Halbmetall-Halogenverbindung mit Wasser- und Sauerstoff in der fertigen Lampe durchgeführt wird.
20. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die
15 gegenüber Halogen beständige Schutzschicht durch Aufdampfen des entsprechenden Metall- und/oder Halbmetalloxids auf die Innenoberfläche des Kolbens gebracht wird.
- 20
21. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber Halogen beständige Schutzschicht im Tauchverfahren auf den Lampenkolben aufgebracht wird.