

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 398 013
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **90106595.3**

51

Int. Cl.⁵: **H01J 61/26**

22

Anmeldetag: **06.04.90**

30

Priorität: **17.05.89 HU 244389**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE GB IT NL

71

Anmelder: **TUNGSRAM Részvénytársaság**
Váci ut. 77
H-1340 Budapest IV(HU)

72

Erfinder: **Nagel, Ferenc, Dipl.-Chem.**
Özgida u. 3
H-1025 Budapest(HU)

74

Vertreter: **Patentanwälte Viering & Jentschura**
Steinsdorfstrasse 6
D-8000 München 22(DE)

54

Getterzusammensetzung für Lichtquellen.

57

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Getterwirkung auf und besteht aus einem Gettermaterial mit einem begleitenden Metall und einer Trägersubstanz. Als Trägersubstanz werden 20-80 Vol.% flüchtiges Lösungsmittel, bevorzugt Benzin, und als metallische Komponente - auf die Gesamtmenge der Metalle bezogen - 30-70 Gew.% Zirkoniumlegierung, 15-35 Gew.% Nickel und als Restmenge Aluminium mit einer lamellaren Morphologie verwendet.

EP 0 398 013 A2

Getterzusammensetzung für Lichtquellen

Die Erfindung betrifft ein aktives Material bzw. eine Zusammensetzung, die ein eine Getterwirkung ausübendes Material enthält, d.h. eine sogenannte aufschmierbare Getterzusammensetzung, die zum Abbinden von in einem geschlossenen Raum in geringer Menge anwesenden oder mit der Zeit dort entstandenen Gasen oder Dämpfen geeignet ist.

Getter sind reaktionfähige Materialien, die entweder mit den wenigen Gasen und Dämpfen in Reaktion treten und solche Verbindungen bilden, die nicht flüchtig und gegenüber dem Raum bzw. der Vorrichtung, bei denen zu gettern beabsichtigt ist, neutral sind oder die in geringen Mengen vorhandene Gase bzw. Dämpfe absorbieren, quasi-physikalisch auflösen, aus dem Raum entfernen, in ihrem eigenen Werkstoff ansammeln und dort gebunden halten. Es kommt oft vor, daß dieselbe Getterzusammensetzung beide Wirkungen ausüben kann, d.h. daß die zu entfernenden Gase und Dämpfe chemisch und gleichzeitig physikalisch gebunden werden. Auch in der Lichtquellen-Industrie werden Getter weitgehend angewendet, da zum Betrieb einer Lichtquelle die Forderung besteht, daß der Raum, in dem Licht erzeugt wird, nur solche Materialien enthalten darf, die zum Betrieb der Lichtquelle unbedingt erforderlich sind, und keine solchen Materialien, die schädlich sein können. Solche schädlichen Materialien können einerseits als Reste während der Herstellung in den Raum gelangen, in dem Licht erzeugt wird; andererseits können derartige Materialien während des Betriebs der Lichtquelle aus deren Bestandteilen verdampfen.

Zu den zurückbleibenden schädlichen Gasen und Dämpfen gehören z.B. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserdampf, usw. Insbesondere Wasserdampf wird als gefährlich angesehen, da dieser im zersetzten Zustand Wasserstoff erzeugt. Eine derartige Zersetzung kommt im Betrieb der Lichtquelle auf der heißen Oberfläche von Metallen leicht zustande. Der entstehende Sauerstoff bildet ein Metalloxid, das sich eventuell an der Wand des Kolbens niederschlagen kann, wobei dort vorhandener Wasserstoff das Metalloxid zu Metall reduziert, das als schwarzer Fleck zurückbleibt; Wasserdampf entsteht erneut, wodurch der beschriebene Prozeß sich wiederholt. Die Wiederholung des Prozesses kann verhindert werden, wenn der Wasserstoff gebunden wird. Daher spielt der Wasserstoff für den Betrieb und die Lebensdauer der Lichtquelle eine Schlüsselrolle und daher ist sein Binden äußerst wichtig.

Zu den Gettern, die in den Lichtquellen zur Verwendung kommen, gehören die Metallgetter. Diese sind solche Metalle, die die Schadstoffe,

insbesondere Wasserstoff, in dem eigenen Material auflösen können. Als solche Getter können z.B. Titan, Tantal oder Zirkonium verwendet werden. Zirkonium ist ein weitverbreitetes Getter, insbesondere dessen Wasserstoffbindefähigkeit ist ausgezeichnet.

In der Lichtquellen-Industrie wird das Getter hauptsächlich in Form von sogenanntem aufschmierbaren Getter in den zu getternden Raum aufgetragen. Diese aufschmierbaren Getterstoffe stellen Gemische dar, die das Material mit Getterwirkung, z.B. das Metall, pulverisiert in irgendeiner Trägersubstanz suspendiert enthalten. Diese Suspension wird meistens z.B. bei einer Glühlampe, auf den stromeinleitenden Draht aufgetragen. Infolge der Adhäsion haftet die Suspension auf dem Stromleiter und unter der Einwirkung der während der Herstellung entstehenden Wärme verlassen die flüchtigen und sich zersetzenden Komponenten der Suspension den zu getternden Raum, wobei diese Komponenten meistens beim Evakuieren abgesaugt werden. Selbstverständlich können die von der Getterzusammensetzung abweichenden und während der Herstellung der Lichtquelle den Raum verlassenden Komponenten der Suspension keinesfalls frei gewählt werden. Die erste Voraussetzung liegt darin, daß sie restlos austreten, die andere, daß sie wasserfrei sind. Die in der Lichtquellen-Industrie angewendeten Gettersuspensionen enthalten oft kohlenstoffhaltiges, in irgendeinem flüchtigen Lösungsmittel aufgelöstes Bindemittel als Trägersubstanz; so z.B. ist es wohlbekannt, für aufschmierbare Getter Nitrozellulose als Bindemittel anzuwenden. Wenn nun sich dieses Bindemittel zersetzt, entstehen Wasserdampf, Kohlenwasserstoff und Kohlenoxide. Daher hat man danach gestrebt, ein Bindemittel zu entwickeln, das in zerlegtem Zustand keine schädlichen Materialien erzeugt.

In der DE-A-2 740 602 wird eine Ausführungsform beschrieben, bei der als Bindemittel für bei Halogenlampen verwendeten Getterzusammensetzungen z.B. Metallchloride vorgeschlagen werden, und als polares Lösungsmittel hauptsächlich Äthanol verwendet wird. Dieses flüchtige Lösungsmittel kann leicht während des Evakuierens im Laufe der Herstellung entweichen.

Bei unseren Experimenten gelangten wir zu der Erkenntnis, daß eine aufschmierbare Getterzusammensetzung auch ohne Bindemittel hergestellt werden kann, wenn die Metallkomponenten zweckdienlich gewählt werden. Auf diese Weise können die mit der Zersetzung der Bindemittel verbundenen Nachteile eliminiert werden; als Trägersubstanz genügt das flüchtige Lösungsmittel an sich. Als flüch-

tiges Lösungsmittel halten wir es für vorteilhaft, reinen Alkohol oder wasserfreies Benzin zu verwenden; das zuletzt erwähnte wird bevorzugt.

Weiterhin haben wir erkannt, daß es nicht zweckdienlich ist, für das aufschmierbare Getter reines Metall - insbesondere Zirkonium - als solches anzuwenden. Pulverisiertes Zirkonium kann nämlich nur mit Schwierigkeiten von dem enthaltenen Wasserstoff befreit werden; ferner entsteht oft auf der Oberfläche der Körner eine dicke Oxid-Nitridschicht. Auf diese Weise kommt die Getterwirkung des Metalls nur bei hoher Temperatur zur Geltung. Darüberhinaus kann das Zirkonium nur schwer zermahlen werden; es ist ein duktiles Metall, wodurch die Herstellung des Metallpulvers mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Aus diesem Grunde wird erfindungsgemäß eine Zirkoniumlegierung anstatt Zirkonium für die aufschmierbare Getterzusammensetzung verwendet. Es ist an sich bekannt, daß Zirkoniumlegierungen eine gute Wasserstoffbindefähigkeit aufweisen; bei gewissen Zusammensetzungen wird die Wirkung des reinen Zirkoniums eben übertroffen. Als Beispiel möchten wir die Autoren Kenji Ichimura et al. erwähnen (J.Vac. Sci. Technol. Zeitschrift, 1988 (Band 6) Nr. 4, Seiten 2541-5). In diesem Artikel werden jedoch nicht die Eigenschaften der Metallpulver beschrieben, sondern die Eigenschaften des kompakten bandförmigen Zirkoniums und der Zirkoniumlegierungen diskutiert. Für aufschmierbare Getter kann aber nur Metallpulver verwendet werden, dessen Eigenschaften nicht mit denen des kompakten Metalls identisch sind.

Zu der erfindungsgemäßen Getterzusammensetzung werden Metall-Legierungen verwendet, die spröde sind, sich gut mahlen lassen, desweiteren den Wasserstoff ebenso gut abbinden, wie das Zirkonium. Einige wohlbekannten Zirkoniumlegierungen entsprechen dieser Erwartung, z.B. in erster Linie die mit "St 101" bezeichnete Zirkonium-Aluminiumlegierung, aber auch die mit "St 707" bezeichnete Zirkonium-Vanadiumlegierung oder die mit "St 199" bezeichnete Zirkonium-Nickellegierung. Diese Legierungen sind bereits in der erwähnten Zeitschrift aufgelistet.

Demnach kann jede Zirkoniumlegierung für Getterzusammensetzungen verwendet werden, die sich gut mahlen läßt, deren Wasserstoffbindefähigkeit wenigstens der des Zirkoniums entspricht und die unter 350 °C keinen Gettereffekt ausübt. Diese letzterwähnte Forderung ist ebenfalls sehr wichtig, damit die Wärmeeinwirkung während des Zusammenbauens der Lichtquelle - das bei einer Maximaltemperatur von 350 °C vor sich geht - keinesfalls die Getterfähigkeit der pulverisierten Legierung beeinträchtigen kann. Im Zusammenhang damit müssen die Zusammensetzung und Korngröße der Legierung so gewählt werden, daß die Legie-

rung nicht pyrogen ist oder gar bei der Einlötlungstemperatur mit der Luft in Reaktion tritt.

Desweiteren haben wir erkannt, daß dem aufschmierbaren Getter neben dem als Wirkstoff wirkenden Legierungspulver auch Nickelpulver und vorzugsweise auch Aluminiumpulver zugemischt werden muß, damit die Zusammensetzung fest auf das Trägerelement, auf das sie aufgeschmiert worden ist, aufgesintert wird.

Dies bedeutet, daß das Nickelpulver eine selbstständige Komponente neben der Zirkoniumlegierung darstellt. (Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch Nickel in der Getterlegierung neben dem Zirkonium-Grundmetall als Legierungsbestandteil vorhanden ist; aber auch in diesem Fall kann dieser das pulverisierte Nickel nicht ersetzen). Es ist von äußerster Wichtigkeit, daß das Nickelpulver in der Getterzusammensetzung enthalten ist.

Demnach weicht unsere Zusammensetzung von den Ausführungsformen nach der Vacuum-Zeitschrift, 1980 (Band 30) Heft 6, Seiten 213-16, und der DE-OS 2 827 132 ab, in denen die Getterwirkung der Zirkonium-Nickel-Zusammensetzungen oder Sinterkörper geschildert ist. Der guten Ordnung halber soll bemerkt werden, daß in der DE-OS 2 827 132 nicht eine pulverisierte Zirkoniumlegierung und Nickelpulver beschrieben sind, sondern es handelt sich um Zirkoniummetallpulver und ein damit eine zusammenhängende Einheit bildendes Nickelpulver. Ein weiterer Unterschied zeigt sich darin, daß hier gegenüber der erfindungsgemäßen Legierung ein Bindemittel enthalten ist.

Erfindungsgemäß wird für unsere Getterzusammensetzung kein Bindemittel vorgeschlagen; übrigens schlagen wir vor, Nickelpulver als selbstständige Komponente anzuwenden. Nickelpulver erfüllt eine doppelte Aufgabe; einerseits fördert es die Sinterung, andererseits - wie bereits erwähnt - erhöht es die Getterwirkung der Zirkoniumlegierung. Wenn nämlich das Nickel in der Zusammensetzung mit der Zirkoniumlegierung in Berührung kommt, trägt es dazu bei, daß die Legierung den Wasserstoff bei einer niedrigeren Temperatur aufnehmen kann, wodurch die üblichen Aktivierungsschwierigkeiten eliminiert werden können. Dies bedeutet nämlich, daß das auf das Getterkorn auftreffende Wasserstoffmolekül durch die auf der Kornoberfläche absorbierten sonstigen Gase hindurchdiffundieren muß, wonach das Molekül gezwungen ist, durch die dünne Oxid-Nitridschicht hindurchzudiffundieren und erst dann - wenn es sich um ein Molekül handelt, nach Dissoziation - im Inneren der Legierung in atomarer Form gelöst werden kann. Wenn nun das Legierungskorn mit dem Nickel metallisch in Berührung kommt, diffundiert das Wasserstoffatom aus dem Nickel in das Korn der Legierung. Jedoch kann das Nickelnkorn den Wasserstoff viel leichter

aufnehmen, da auf dem Korn eine viel schwächere absorbierte Gasschicht und eine dünnere Oxidschicht vorhanden sind. Es soll noch bemerkt werden, daß das Nickel durch jedes bei katalytischer Hydrierung verwendbares Metall, z.B. Kobalt, teilweise oder im Ganzen ersetzt werden kann.

Wir gelangten auch zu der Erkenntnis, daß ein lamellares Aluminium in Feinverteilung anzuwenden ist; dieses Aluminium entspricht morphologisch der Qualität des "Silberfarbstoffs". Die Form der Aluminiumpartikeln ist von äußerster Wichtigkeit, da das Aluminium nur auf diese Weise die Rolle des Bindemittlersatzes übernehmen kann.

Aufgrund unserer Erkenntnisse haben wir unsere Getterzusammensetzung für Lichtquellen, insbesondere für Glühlampen ausgearbeitet, die aus einem Getterwirkung aufweisenden Metall und einem begleitenden Metall sowie aus einem Lösungsmittel besteht.

Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus 20-80 Vol.% flüchtigem Lösungsmittel und in dem restlichen Teil aus Metallen in feiner Verteilung, und zwar so, daß die metallische Komponente auf die Gesamtmenge der Trockensubstanz bezogen aus 30-70 Gew.%, vorzugsweise 40-60 Gew.%, einer pulverisierten Zirkoniumlegierung, 35-15 Gew.% Nickelpulver und als Restmenge aus lamellaren Aluminiumkörnern zusammengesetzt ist.

Vorteilhaft enthält die Zusammensetzung eine Zirkonium-Aluminiumlegierung; es wird als noch vorteilhafter betrachtet, wenn die Legierung als Ergänzung höchstens bis zu 5 Gew.% Vanadium, Eisen und Silizium enthält.

Bei einer der vorteilhaftesten Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung eine aus der umgeschmolzenen entgasten Legierungsschmelze hergestellte, in der HU-A-192 912 beschriebener Weise vorzerkleinerte, aus dünnen Plättchen gemahlene Zirkoniumlegierung.

Die wesentliche Charakteristik der in dem erwähnten HU-A-192 912 Patent beschriebenen Methode zeigt sich darin, daß die umgeschmolzene entgaste Legierungsschmelze über einen Quarztrichter auf einen sich drehenden gekühlten Zylinder fließen gelassen wird, wo die Schmelze sich zu einem Band oder zu Teilchen verfestigt und in dünne Plättchen zerbricht. Dieses Vorprodukt kann erfolgreich gemahlen werden, entweder im Argongasstrom oder in dem bevorzugten Lösungsmittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Unsere Zusammensetzung enthält vorteilhaft aus Nickel-Formiat reduziertes Nickel mit einer Korngröße von 1 - 3 μm , desweiteren ist auch Aluminium in der Qualität des "Silberfarbstoffs" enthalten.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert, ohne die Erfindung auf diese zu be-

schränken.

Beispiel 1

Aluminiumpigment der Qualität des Silberfarbstoffes wird von dem Stabilisator - organischen Ursprungs - durch Waschen befreit. Das gewaschene Pigment wird sofort verarbeitet. Falls die Möglichkeit für eine sofortige Verarbeitung nicht gegeben ist, muß das Pigment in einer Schutzgasatmosphäre gelagert werden, denn wenn es in Luft gelagert wird, entsteht eine zu dicke Oxidschicht an der Oberfläche der Körner, wodurch ein Sintern bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur verhindert wird. Von dem frischgewaschenen Aluminiumpigment wird so viel eingewogen, daß seine Menge in der metallischen Komponente 30 Gew.% beträgt.

Zu diesem Aluminium wird aus Nickel-Formiat reduziertes Nickel in einer durchschnittlichen Korngröße von 1-3 μm zugegeben, so daß es in der metallischen Komponente 20 Gew.% ausmacht.

Diesen beiden Metallen wird eine 16 Gew.% Aluminium, 1 Gew.% Vanadium, 0,5 Gew.% Eisen und 0,1 Gew.% Silizium enthaltende pulverisierte Zirkoniumlegierung zugegeben. Diese Legierung kann besser gegossen werden, als wenn sie nur Aluminium enthalten würde, da diese Legierung im geschmolzenen Zustand den Quarz weniger angreift; jedoch ist die Getterfähigkeit wenigstens mit derjenigen der bekannten Zirkoniumaluminiumlegierung gleich. Im Sinne der HU-A-192 912 wird die Legierungsschmelze mit der obenbeschriebenen Zusammensetzung vorzerkleinert. Die vorzerkleinerte Legierung wird in wasserfreiem Benzin in einer Planetenmühle auf eine durchschnittliche Korngröße von 2-5 μm gemahlen.

Das gemahlene Pulver wird dem Metallgemisch zugegeben, wonach das Gemisch mit einer Benzinmenge vermischt wird, die eine gut schmierbare Paste ergibt. Auf das ganze Volumen der Zusammensetzung bezogen werden zu diesem Zwecke 60-70 Vol.% Benzin verwendet.

Die in der beschriebenen Weise aus den erwähnten Materialien hergestellte Zusammensetzung ist für die Anwendung in Lichtquellen bestens geeignet. Im allgemeinen wird eine geringe Menge mit einem Pinsel auf den Stromzuleiter z.B. einer Glühlampe aufgetragen. Während des Verschließens des Kolbens verdampft das Lösungsmittel aus der Zusammensetzung, die Metalle werden auf den Stromzuleiter gesintert und bleiben dort während der Lampenlebensdauer.

Beispiel 2

Man verfährt nach Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß der Mahlvorgang im Argonstrom vorgenommen wird, und zwar in einer einen Titanzylinder mit 250-300 mm Durchmesser und eine Schlagstange mit einer Drehzahl von 800-1000 Upm enthaltenden Mühle. Der Argonstrom trägt die einen Durchmesser von 2-5 μm aufweisenden Legierungskörner aus.

5

10

Ansprüche

1. Getterzusammensetzung für Lichtquellen, die aus einem Metall in feiner Verteilung und mit Getterwirkung sowie aus sonstigem begleitenden Metall ebenfalls in feiner Verteilung und einer Trägersubstanz besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägersubstanz 20-80 Vol.% flüchtiges Lösungsmittel, bevorzugt Benzin, und als metallische Komponente - auf die Gesamtmenge der Metalle bezogen - 30-70 Gew.% Zirkoniumlegierung, 15-35 Gew.% Nickel und als Restmenge Aluminium mit lamellarer Morphologie verwendet wird.

15

20

2. Getterzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumlegierung eine Zirkonium-Aluminiumlegierung ist.

25

3. Getterzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumlegierung eine Aluminium, Vanadium, Eisen und Silizium enthaltende Zirkoniumlegierung einer Korngröße von 2-5 μm ist.

30

4. Getterzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zirkoniumlegierung ein Mahlgut angewendet wird, das aus einem aus umgeschmolzener entgaseter Legierungsschmelze durch Abschreckung vorzerkleinerten Vorprodukt gemahlen worden ist.

35

5. Getterzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Nickelkomponente aus Nickelformiat reduziertes Nickel einer Korngröße von 1-3 μm verwendet wird.

40

6. Getterzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Aluminiumkomponente Pigment in der Qualität des "Silberfarbstoffs" verwendet wird.

45

50

55

5