



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 524 A5

4(51) C 22 C 1/00  
B 22 F 9/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 22 C / 280 481 4	(22)	10.09.85	(44)	16.07.86
(31)	1710/85	(32)	07.05.85	(33)	HU

(71) siehe (73)  
 (72) Nágel, Ferenc, Dipl.-Chem., HU  
 (73) Tungstram Részvénytársaság, 1340 Budapest, Váci ut 77, HU

(54) Verfahren zur Herstellung eines unter 200°C schmelzenden, gegenüber Oxydation empfindlichen Amalgamgranulats

(57) Erfindungsgemäß werden die Metallkomponenten vermischt und das Quecksilber und die Metallkomponenten unter Paraffinöl legiert und die Legierung in einen Tropfraum (1), dessen Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Legierung liegt eingegeben. Dann läßt man die Legierung über eine am Boden des Tropfraumes angeordnete Abtropfdüse (2) in ein Fallrohr (3) abtropfen, wobei sowohl der Tropfraum (1) als auch das Fallrohr (3) mit Paraffinöl (7) gefüllt sind. Die Abtropfgeschwindigkeit im Fallrohr wird durch Abführung des sich darin befindlichen Paraffinöls über ein seitlich angeordnetes Rohr (8) geregelt. Das sich im Fallrohr (3) erhärtende Granulat wird über ein am Unterteil des Fallrohrs (3) angeordnetes Ventil in einem ebenfalls mit Paraffinöl gefülltem Sammelgefäß (5) aufgefangen. Das im Sammelgefäß aufgefangene Granulat wird mit einem wasserfreien Lösungsmittel entfettet und unter Vakuum oder Schutzgas getrocknet. Fig. 1

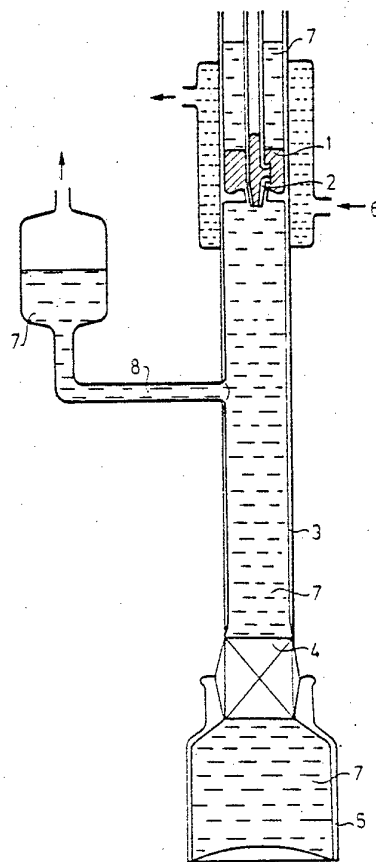


Fig.1

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung eines unterhalb einer Temperatur von 200°C schmelzenden, gegenüber Oxydation empfindlichen Amalgamgranulats, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Metallkomponenten miteinander vermischt und das Quecksilber und die Metallkomponenten unter Paraffinöl legiert werden, daß sodann die Legierung in einen Tropfraum, dessen Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Legierung liegt, eingeführt wird, woraufhin man die Legierung über eine am Boden des Tropfraumes angeordnete Abtropfdüse in ein Fallrohr abtropfen läßt, wobei sowohl der Tropfraum als das Fallrohr mit Paraffinöl gefüllt sind, daß die Abtropfgeschwindigkeit im Fallrohr durch Abführung des sich darin befindlichen Paraffinöls über ein seitlich angeordnetes Rohr geregelt wird, daß das sich im Fallrohr erhärtende Granulat über ein am Unterteil des Fallrohrs angeordnetes Ventil in ein ebenfalls mit Paraffinöl gefülltes Sammelgefäß aufgefangen wird, woraufhin, nachdem Granulat in genügender Menge gesammelt worden ist, die Abführung des Paraffinöls über das seitlich angeordnete Rohr und damit das Abtropfen über die Düse unterbunden wird, daß sodann das Ventil geschlossen und das Sammelgefäß abgenommen wird und anstelle des letzteren ein anderes, ebenfalls mit Paraffinöl gefülltes Sammelgefäß — nach Möglichkeit blasenfrei — angesetzt wird, und daß schließlich das im Sammelgefäß aufgefangene Granulat mit einem wasserfreien Lösungsmittel entfettet und unter Vakuum oder Schutzgas getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Amalgam mit einem 15 bis 30%igem Natriumgehalt hergestellt wird, aus dem Granulate mit einem Teilchengewicht von 0,05 bis 30 mg erzeugt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Amalgam mit einem Natriumgehalt von 30 bis 99% erzeugt wird, aus dem Granulate mit einem Teilchengewicht von 0,05 bis 30 mg hergestellt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Indium-Zinn-Quecksilberlegierung erzeugt wird, aus der Granulate mit einem Teilchengewicht von 0,05 bis 30 mg hergestellt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß aus einem beliebigen Alkalimetall und Quecksilber Amalgam erzeugt wird, aus dem Granulate mit einem Teilchengewicht von 0,05 bis 30 mg hergestellt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß aus irgendeinem der Metalle Gallium, Thallium, Blei, Antimon, Wismut oder deren Gemisch und Quecksilber Amalgam erzeugt wird, aus dem Granulate mit einem Teilchengewicht von 0,05 bis 30 mg hergestellt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines unterhalb einer Temperatur von 200°C schmelzenden, leicht oxydierenden Amalgamgranulates, welches eine Verbesserung der Granulationstechnologie für die Zuschlagstoffe von Entladungslampen darstellt.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Von den als Zuschlagstoffe bei Entladungslampen verwendeten Legierungen weisen verschiedene einen niedrigen Schmelzpunkt auf. Teilweise wird heute noch das recht umständliche Verfahren angewendet, bei dem die einzelnen Komponenten getrennt dosiert werden.

Bei einem erheblich moderneren Verfahren läßt man das im geschmolzenen Zustand bereitgestellte Amalgam unmittelbar vor Beginn des Pumpens in das Entladungsgefäß tropfen. Diese Lösung ist recht vorteilhaft, da während des Pumpens der Verlust an Quecksilber relativ gering ist, außerdem kann das Amalgam leichter gegenüber der Flächenoxydation geschützt werden, als z. B. das metallische Natrium.

Auf diese Weise ist das Eintropfen der geringen Zuschlagmengen der Niederleistungs-Entladungslampen in die Lampe mit Schwierigkeiten verbunden. Die Mehrheit der Amalgame ist nach der Erhärtung ziemlich spröde, eine Bearbeitung ist unmöglich. So ist für den Herstellungsprozeß eines Zuschlagstoffes eine mechanische Lösung, d. h. eine mechanische Bearbeitung (Pressen, Zerstückeln) nicht möglich.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung des Zuschlagstoffes ist praktisch das Gegenstück eines zur Schrotterzeugung dienenden Verfahrens. Bei diesem Verfahren tritt jedoch ein anderes Problem auf, da das Natrium-Amalgam, das etwa in einer Menge von 20% zugegeben wird, und das als Zuschlagstoff bei den Natriumdampfentladungslampen Verwendung findet, gegenüber der Oxydation derart empfindlich ist, daß in Schutzgassystemen mit 1 bis 2 ppm Sauerstoff-, bzw. Wassergehalt eine merkliche Flächenoxydation nicht vermieden werden kann, falls nicht für einen separaten Verschluß gesorgt wird, der das Verfahren natürlich stark kompliziert.

Unter Anwendung der Technologie für eine Hochdruck-Natriumdampfentladungslampe, bzw. einer ähnlichen Technologie, kann jede Entladungslampe mit abweichender spektraler Verteilung, mit Alkalimetallzuschlag hergestellt werden. Derartige Lampentypen sind aber im Handel nicht erhältlich. Ihre Verbreitung kann in verschiedenen speziellen Gebieten der Technik und der Biotechnik erwartet werden. Die spektrale Verteilung wird sich dem jeweiligen Bedarf entsprechend ausbilden. Für bestimmte Anwendungszwecke dürfte es zweckmäßig sein, mehrere verschiedene Alkalimetalle gleichzeitig beizugeben, was bei der Herstellung des Zuschlagstoffes keinesfalls Schwierigkeiten verursachen darf.

Um die Einführung der Quecksilberdosis erleichtern und den partiellen Dampfdruck auf einen günstigen Wert einstellen zu können, hat sich auch bei den Niederdruck-Natriumdampfentladungslampen die Verwendung von Quecksilberlegierungen durchgesetzt.

In der US-PS 4216178 ist ein Verfahren zur Herstellung von in der Praxis der Lampenherstellung üblichen Natriumamalgamkörnern (Granulaten) beschrieben, wobei die verschiedenen große Kügelchen innerhalb entsprechender Toleranzen durch Vibrieren hergestellt werden. Das Verfahren wird unter hochreinem Schutzgas durchgeführt, wobei spezielle Anforderungen zu erfüllen sind.

Die Verwendung des Verfahrens bringt für den Lampenhersteller die folgenden Schwierigkeiten mit sich:

- die erforderliche Reinheit des Schutzgases kann nur unter einem großen Aufwand für einen längeren Zeitraum gesichert werden,
- die Produktivität der Vorrichtung ist unzureichend,
- die im Schutzgas herabfallenden Tropfen erreichen während des Erhärtens eine äußerst hohe Geschwindigkeit, weshalb diese — mit Ausnahme von Tropfen mit kleinsten Abmessungen — keine ideale Kugelform aufweisen,
- um die erforderliche Genauigkeit bei Betriebsbeginn bzw. Betriebsende oder eine gleichmäßige Form erreichen zu können, ist ein Sieben unerlässlich (es stellt ein weiteres Problem dar, indem bei einer deformierten Form sich das Material im Sieb festklemmt).

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die obenerwähnten Mängel bzw. die bei der Produktion auftretenden Schwierigkeiten zu beseitigen und ein Verfahren zur Herstellung des Amalgamzuschlags für die Lampenproduktion zu entwickeln, bei dem für den Lampenhersteller das Problem der Erzeugung der erforderlichen Zuschlagstoffmenge gelöst wird.

Die Zielsetzung besteht also in der Entwicklung einer leicht in und außer Betrieb setzbaren elastischen Fertigungsmethode, mit deren Hilfe ein entsprechendes Sortiment der als Zuschlagstoff für Entladungslampen verwendbaren Amalgamgranulate bereitgestellt werden kann.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Bei der Lösung der sich aus der Zielsetzung ergebenden Aufgabe wurde von der Erkenntnis ausgegangen, daß die Herstellung eines Amalgamgranulats genauer Geometrie, das als Zuschlagstoff für Entladungslampen besonders günstig verwendet werden kann, abweichend von den bekannten, Schutzgas verwendenden Lösungen vorteilhaft mit einem System erreicht werden kann, bei dem unter einer Flüssigkeit (Paraffinöl) gearbeitet wird.

Es wurde nämlich überraschenderweise festgestellt, daß die Oberfläche der unter Schutzgas mit dem Tropfverfahren hergestellten Amalgamgranulate bei bestimmten Materialien rissig ist und/oder infolge der in ihrem Inneren asymmetrisch angeordneten Hohlräume deformiert werden. Demgegenüber kann es bei bestimmten anderen Materialien vorkommen, daß das Granulat rißfrei und dicht ist. Wenn nun zur Granulierung der letzterwähnten Zuschlagstoffarten innerhalb gegebener Temperaturgrenzen Paraffinöl als Produktionshilfsmaterial verwendet wird, können Flächenoxydationen und aus der Rückdampfung stammende Verunreinigungen verhindert werden, wobei auch der Weg des Tropfenabrisses und der Erhärtung abgekürzt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Metalle bzw. Legierungen von entsprechender Reinheit unter Paraffinöl geschmolzen. Die so erhaltene Schmelze wird — ebenfalls unter Paraffinöl — in einen zum Abtropfen dienenden Raum eingeleitet, der völlig mit Paraffinöl gefüllt wird. Die Temperatur des Tropfraumes — zusammen mit dem dazugehörigen Vorratsraum — muß über dem Schmelzpunkt des Amalgams liegen, was durch den Einbau eines Thermostaten erreicht werden kann.

Der sich in einem geschmolzenen Zustand befindende Zuschlagstoff tropft durch eine Düse über das kalte Paraffinöl ab. Die Tropfengröße des abtropfenden Stoffes wird durch die Düsenöffnung bestimmt.

Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Herstellung eines unterhalb einer Temperatur von 200°C schmelzenden, gegenüber Oxydation empfindlichen Amalgam-Granulats, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metallkomponenten vermischt und das Quecksilber und die Metallkomponenten unter Paraffinöl legiert werden. Sodann wird die Legierung in einen Tropfraum — dessen Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Legierung liegt, eingeführt, wonach die Legierung über eine am Boden des Tropfraumes angeordnete Abtropfdüse in das Fallrohr abtropft. Hierbei ist sowohl der Tropfraum als auch das Fallrohr mit Paraffinöl gefüllt. Die Abtropfgeschwindigkeit wird durch die Abführung des im Fallrohr vorhandenen Paraffinöls durch ein Seitenrohr geregelt. Das im Fallrohr erhärtende Granulat wird über ein am Unterteil des Fallrohres vorgesehene Ventil in einem ebenfalls mit Paraffinöl restlos gefüllten Sammelgefäß aufgefangen. Nachdem Granulate in genügender Menge zur Verfügung stehen, wird die Abführung des Paraffinöls über das seitlich angeordnete Rohr und damit das Abtropfen durch die Abtropfdüse eingestellt, das Ventil wird geschlossen, man nimmt das Sammelgefäß herunter und stellt an dessen Stelle ein neues, ebenfalls mit Paraffinöl gefülltes Gefäß — möglichst blasenfrei — worauf das im Sammelgefäß angesammelte Granulat mit einem wasserfreien fettlösenden Mittel entfettet und unter Vakuum oder Schutzgas getrocknet wird.

Die einzelnen Phasen des erfindungsgemäßen Verfahrens und die hierfür entwickelte Vorrichtung werden nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung stellt das prinzipielle Anordnungsschema einer zur erfindungsgemäßen Herstellung des Amalgamgranulats — das als Zuschlagstoff für Entladungslampen verwendet wird — dienenden Anlage dar.

Die vorher unter Paraffinöl geschmolzene Zuschlaglegierung wird in einen vorher mit Öl gefüllten, temperaturgeregelten Tropfraum 1 eingeleitet, von wo die Legierung in eine Abtropfdüse 2 gelangt. Der geschmolzene Zuschlagstoff tropft aufgrund der an der Ölfläche auftretenden Saugwirkung über die Abtropfdüse 2 in ein mit kaltem Paraffinöl vollgefülltes Fallrohr 3 ab. Die Geschwindigkeit der Tropfenbildung kann über die Sauggeschwindigkeit geregelt werden. Die Abtropfdüse kann in dem von dem Amalgam entleerten Zustand des Tropfraumes 1 ohne Ausbau sonstiger Bauteile ausgetauscht werden.

Das Fallrohr 3, in dem sich die Tropfen erhärten, wird auf Raumtemperatur gehalten oder gekühlt. Im Gegensatz zu den bei den Schutzgässystemen erforderlichen Fallrohrängen von mehreren Metern beträgt die erforderliche Länge des mit Öl gefüllten Fallrohrs 3 nur etwa 500 mm.

Am Unterteil des Fallrohrs 3 ist (sind) ein austauschbares (austauschbare) Sammelgefäß(e) 5 vorgesehen, die ohne Entleerung des in der Vorrichtung vorhandenen Öls abgenommen bzw. aufgesetzt werden können, und zwar ohne daß das Öl abfließt, was durch ein zweckmäßig ausgebildetes, insbesondere magnetisch bewegbares Venetil 4 erreicht wird.

Durch die zweckmäßige Ausbildung der Apparatur gelangen keine Luftblasen in das Fallrohr 3, wenn das Sammelgefäß unter normalen Betriebsbedingungen aufgesetzt sind. Sollte jedoch infolge eines Bedienungsfehlers eine Luftblasenbildung auftreten, gelangt die Blase in einen solchen Teil der Apparatur, wo sie keinerlei Störungen hervorrufen kann. In dem mit Paraffinöl gefüllten System fallen die Tropfen mit einer verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeit herunter, weshalb sie während der Erhärtung ihre kugelförmige Form bewahren.

Paraffinöl kann zweckmäßigerweise bis etwa 200°C eingesetzt werden, daraus ergibt sich, daß Legierungen mit einem hohen Schmelzpunkt, so z. B. Natriumamalgame mit 35–45 Ma.-% nach diesem Verfahren nicht hergestellt werden können. Diese Beschränkung berührt jedoch die Interessen der Lampenhersteller bei den gegenwärtig üblichen Lampenkonstruktionen nicht. Das vorerwähnte Seitenrohr ist mit 8 bezeichnet, es endet in einem mit Öl 7 gefüllten Gefäß. Die Zufuhr erfolgt über einen Stutzen 6.

Mit den in dem mit Paraffinöl gefüllten Sammelgefäß hergestellten kugelförmigen Zuschlagkörnern kann einige Stunden lang ohne die Gefahr eines Schadhafwerdens gearbeitet werden. Sollte die Notwendigkeit bestehen, die Zuschlagkörner eine längere Zeit lang zu lagern, muß die Flächenoxydation mit Schutzgas verhindert werden.

Wegen der bekannten Empfindlichkeit der Entladungslampen gegenüber Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen kann das Granulat in dem öligen Zustand nicht unmittelbar verwendet werden. Das Öl ist von der Kornfläche mit Benzin entsprechender Reinheit zu entfernen.

Gegenüber dem bekannten, mit Schutzgas arbeitenden Verfahren besteht der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß anstatt eines mehrere Meter langen Fallrohres lediglich eine Apparatur mit einer Rohrlänge von etwa 0,5 m benötigt wird. Die Probleme, die sich aus der Verunreinigung der Apparatur durch die verdampfende Schmelze ergeben, werden beseitigt. Die Apparatur kann leicht in Betrieb genommen bzw. abgestellt werden, wodurch eine schnelle Umstellung auf verschiedene Materialien und Abmessungen ermöglicht wird. Bei extremen Abmessungen kann die Genauigkeit der Abmessungen der Granulatkörner besser gesichert werden als bei den Verfahren mit Schutzgas.

## **Ausführungsbeispiele**

Nachfolgend wird die Erfindung ohne den Anspruch auf Vollkommenheit anhand einiger Beispiele näher erläutert.

### **Beispiel 1:**

#### **Herstellung von Natriumamalgam für eine Hochdruck-Hg-Dampf Lampe**

Die Oberfläche von handelsüblichen stangenförmigen Natrium wird unter Petroleum durch Schälens von der Oxydschicht befreit. In einem Kochglas wird Paraffinöl mit einem Volumen von etwa 100–150 cm<sup>3</sup> mit mg-Genauigkeit abgewogen. Die reine Na-Stange wird mit einer Pinzette in das Paraffinöl eingelegt, woraufhin die verbleibende Masse des Kochglases mehrfach gewogen wird. Die sich aus der Differenz ergebende Masse des eingewogenen Stückes soll — um 20%iges Amalgam herstellen zu können — innerhalb eines Bereiches von 50 und 70 g liegen. In ein anderes Meßgefäß wird ebenfalls mit mg-Genauigkeit Quecksilber eingewogen, dessen Menge das Vierfache der obenerwähnten Natriummenge beträgt. Unter dem Paraffinöl wird das Natrium bis zum Schmelzpunkt erhitzt, woraufhin unter ständigem Rühren das eingewogene Quecksilber zugegeben wird. Die geschmolzene Legierung (das Amalgam) wird in den Tropfraum 1 gefüllt. Anschließend werden die Schritte nach Patentanspruch 1 durchgeführt.

### **Beispiel 2:**

#### **Herstellung von Indium-Zinn-Amalgam für eine Niederdruck-Gasentladungslampe (Leuchtröhre)**

Die Metallkomponenten In, Sn, Hg werden im Verhältnis 50:20:30 in Luft eingewogen, im übrigen wird nach Beispiel 1 verfahren.

### **Beispiel 3:**

#### **Herstellung von Amalgam für Hochdruck-Caesiumdampfentladungslampen aus Keramik**

Es wird nach Beispiel 1 verfahren. Das verwendete Amalgam besteht aus 40% Cs und 60% Hg.

### **Beispiel 4:**

#### **Herstellung von Amalgam für die Metall-Halogen-Dampfentladungslampen**

Es wird nach Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß die einzelnen Komponenten des Amalgams in Luft eingewogen werden. Das verwendete Amalgam besteht aus 67,5% Bi, 29,5% In und 3% Hg.

### **Beispiel 5:**

#### **Herstellung von Amalgam für eine andere Metall-Halogen-Dampfentladungslampe**

Es wird eine Legierung aus 45% Bi, 30% Sn, 23% Pb und 2% Hg verwendet und nach Beispiel 4 verfahren.

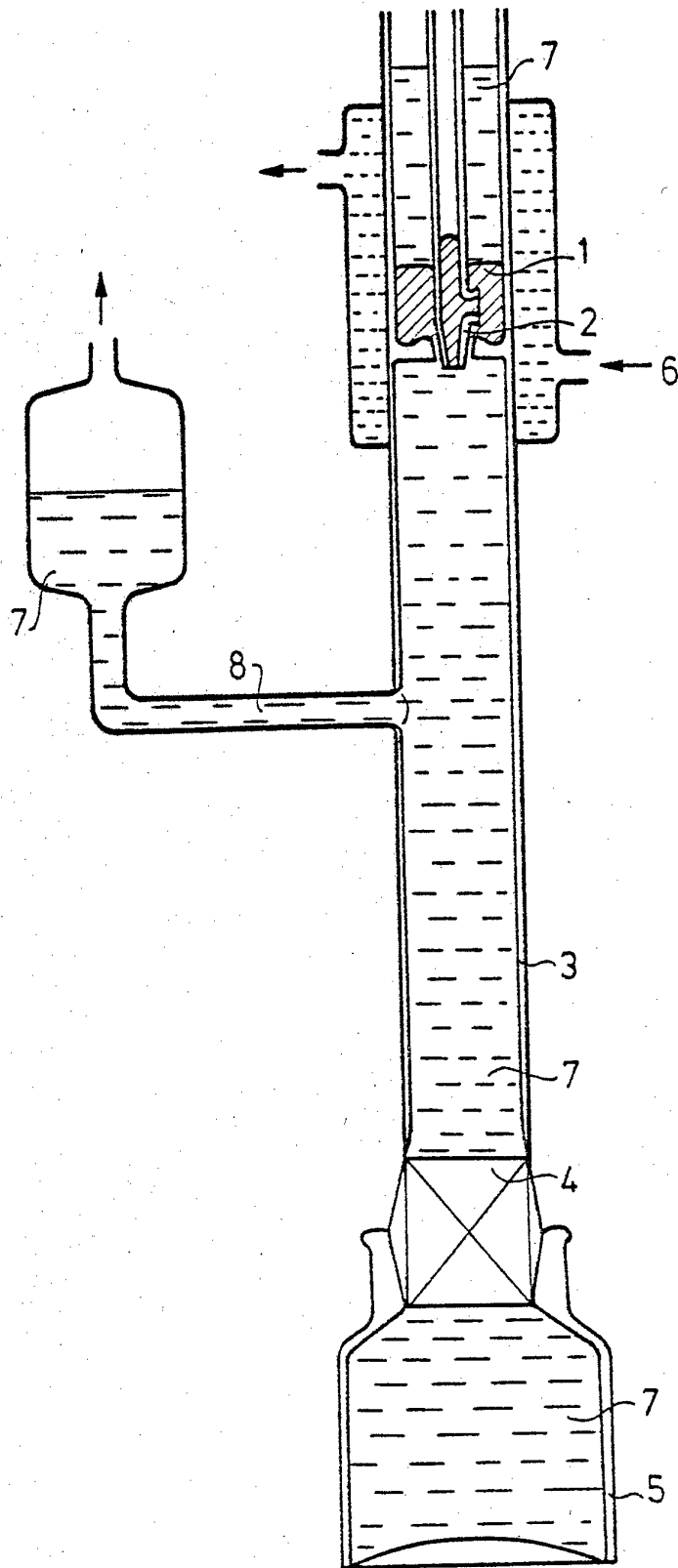


Fig.1