

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 178 519 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.02.2004 Patentblatt 2004/07

(51) Int Cl.7: **H01J 61/36, H01J 5/46**

(21) Anmeldenummer: **01116803.6**

(22) Anmeldetag: **10.07.2001**

(54) **SiO₂-Glaskolben mit mindestens einer Stromdurchführung, Verfahren zur Herstellung einer gasdichten Verbindung zwischen beiden sowie ihre Verwendung in einer Gasentladungslampe**

Quartz vessel with at least one current feedthrough, method of manufacturing a gastight connection between the two, and its application in a gas discharge lamp

Ampoule en quartz avec au moins une traversée électrique, procédé pour la fabrication d'une connexion étanche aux gaz entre les deux, et son utilisation dans une lampe à décharge

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **04.08.2000 DE 10038841**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(73) Patentinhaber: **W.C. Heraeus GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Lupton, David Francis, Dr.**
63571 Gelnhausen (DE)
• **Schielke, Jörg**
63538 Grosskrotzenburg (DE)

• **Schölz, Friedhold**
63517 Rodenbach (DE)
• **Zingg, Holger**
63599 Biebergemünd (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 930 639 **GB-A- 1 074 124**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no.**
10, 31. August 1998 (1998-08-31) & JP 10 125284
A (TOTO LTD), 15. Mai 1998 (1998-05-15)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 178 519 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen SiO_2 -Glaskolben mit mindestens einer Stromdurchführung aus einem gasdichten Kompositmaterial, wobei das Kompositmaterial aus einem Edelmetall mit einem Schmelzpunkt $> 1700^\circ\text{C}$ und aus SiO_2 gebildet ist, und wobei das Kompositmaterial zumindest teilweise mit einer SiO_2 -Schicht bedeckt ist. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Hochleistungs-Entladungslampe sowie ein Verfahren zur Herstellung einer gasdichten Verbindung zwischen einem SiO_2 -Glaskolben und einer Stromdurchführung.

[0002] Stromdurchführungen aus Metall oder einem Kompositmaterial für SiO_2 -Glaskolben sind bekannt. Dabei wird unter dem Begriff "Komposit" eine Kombination unterschiedlicher Werkstoffgruppen verstanden. Hier ist speziell die Kombination zwischen einem Glaswerkstoff und einem metallischen Werkstoff betroffen. Bei der Ausbildung einer gasdichten Verbindung zwischen dem Material SiO_2 und einer elektrisch leitenden, metallischen oder metallhaltigen Stromdurchführung besteht grundsätzlich die Problematik, dass die Metallanteile der Stromdurchführung einerseits durch zähflüssiges SiO_2 nur schlecht benetzt werden. Andererseits erschwert der niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient von SiO_2 im Verhältnis zu dem eines Metalls die Ausbildung einer gasdichten Verbindung beträchtlich. Da beim Abkühlen nach dem Verschmelzen die metallische oder metallhaltige Stromdurchführung stärker schrumpft als das SiO_2 des Glaskolbens, besteht die Neigung zur Bildung eines Spaltes an der Grenzfläche von Glaskolben zu Stromdurchführung. Zwar kann diese Gefahr durch eine Minimierung der Dicke der Stromdurchführung vermindert werden, jedoch ist die Positionierung und Handhabung sehr dünner Stromdurchführungen beispielsweise in Folienform schwierig. Um dennoch eine gasdichte Verbindung herstellen zu können, wurden bislang relativ aufwendige Lösungen vorgeschlagen.

[0003] So beschreibt die EP 0 938 126 A1 eine Stromdurchführung aus einem Kompositmaterial für eine Lampe, insbesondere eine Entladungslampe, wobei das Kompositmaterial aus SiO_2 und Metall gebildet ist und wobei sich der Metall-Gehalt über die Länge der Stromdurchführung ändert. Der Metall-Gehalt kann sich dabei von 0 bis 100% ändern. Die Seite mit dem niedrigen Molybdängehalt wird in Richtung des Entladungsraumes der Lampe mit dem Lampenkolben gasdicht verbunden. Dabei steht nur die Stirnseite der Stromdurchführung, die hauptsächlich oder gänzlich aus SiO_2 besteht, mit dem Gas im Entladungsraum in direktem Kontakt. In die Stromdurchführung ist auf Seiten des niedrigen Metall-Gehalts eine metallische Elektrodenhalterung eingesintert, wobei diese Halterung so weit in die Stromdurchführung eintaucht, dass ein direkter Kontakt mit einem Komposit-Bereich hergestellt wird, in welchem der SiO_2 -Gehalt $\leq 80\%$ beträgt. So wird ein elektrischer Kontakt zwischen der Halterung und der Metall-

reichen Seite der Stromdurchführung hergestellt. Für das Kompositmaterial ist dabei ein Metallpulver aus Molybdän mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $1\text{ }\mu\text{m}$ und ein Glaspulver mit einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $5,6\text{ }\mu\text{m}$ offenbart.

Die EP 0 930 639 A1 offenbart ebenfalls eine Stromdurchführung mit einem sich über deren Länge ändernden Metall-Gehalt zusammen mit einem SiO_2 -Lampenkolben, wobei als geeignete Metalle für das Kompositmaterial neben Molybdän auch Wolfram, Platin, Nickel, Tantal und Zirkon genannt sind. Zum Schutz des metallreichen Endes der Stromdurchführung vor Oxidation ist eine Schutzschicht aus Glas, Metalloxid, Edelmetall oder Chrom vorgesehen, die den aus dem Lampenkolben ragenden Teil der Stromdurchführung teilweise bedeckt. Die gasdichte Verschmelzung zwischen Stromdurchführung und Lampenkolben ist in einem Bereich der Stromdurchführung angeordnet, in welchem das Metall mit weniger als 2% im Kompositmaterial vorliegt. Die Herstellung einer Stromdurchführung mit einer sich über die Länge der Stromdurchführung ändernden Metallkonzentration ist jedoch apparativ aufwendig. Unterschiedliche Pulver müssen hergestellt und in Lagen angeordnet werden. Zudem muss beim Einschmelzen einer Elektrode in die Stromdurchführung auf die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Lagen und damit auf die Eintauchtiefe der Elektrode in die Stromdurchführung geachtet werden, um einen durchgängigen elektrischen Kontakt zu erzeugen. Die Verschmelzung mit dem SiO_2 -Lampenkolben muss in einem bestimmten Längenabschnitt der Stromdurchführung mit sehr niedriger Metallkonzentration erfolgen, um eine gasdichte Verbindung erreichen zu können. Bei hohen thermischen Belastungen im Bereich der Stromdurchführung kann es zudem bei den nicht oxidationsbeständigen Metallen wie zum Beispiel Molybdän zu Korrosion kommen.

[0004] Die EP 0 074 507 A2 beschreibt einen Werkstoff für elektrische Kontakte, insbesondere Schwachstromkontakte, und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der Werkstoff wird aus einem Edelmetall mit 1 bis 50 Vol.-% Glas gebildet, wobei vorzugsweise ein Edelmetallpulver mit einer Teilchengröße von $\leq 250\text{ }\mu\text{m}$ und ein Glaspulver mit einer mittleren Teilchengröße von $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet wird. Als Edelmetalle werden Gold, Silber, Palladium und deren Legierungen verwendet.

[0005] Es stellt sich das Problem, eine gasdichte, korrosionsbeständige Stromdurchführung für einen SiO_2 -Glaskolben, vorzugsweise einer Entladungslampe, bereitzustellen, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt und die einfach herzustellen und zu handhaben ist.

[0006] Das Problem wird dadurch gelöst, dass das Edelmetall und das SiO_2 homogen im Kompositmaterial verteilt sind, dass ein Edelmetallanteil im Kompositmaterial in einem Bereich von $\geq 10\text{ Vol.-%}$ bis $\leq 50\text{ Vol.-%}$ vorhanden ist und dass die SiO_2 -Schicht das Kompositmaterial zumindest im Bereich der Verbindung mit dem SiO_2 -Glaskolben bedeckt.

Dabei sollte das SiO_2 , welches für die Bildung des Kompositmaterials verwendet wird, eine Reinheit von ≥ 97 Gew.-% aufweisen. Verunreinigungen im SiO_2 , die beispielsweise auf Alkalien oder Erdalkalien zurückzuführen sind, sind demnach bis circa 3 Gew.-% tolerierbar. Diese Stromdurchführung kann aufgrund der SiO_2 -Schicht auf ihrer gesamten Länge oder auch nur in einem beliebigen Teilbereich gasdicht mit dem SiO_2 -Glaskolben verschmolzen werden. Es ist nur ein einziges Kompositpulver zur Herstellung erforderlich. Da die Stromdurchführung über ihre gesamte Länge eine gleichbleibend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, muss beim Einschmelzen einer Elektrode in die Stromdurchführung nicht auf deren Eintauchtiefe in das Kompositmaterial geachtet werden. Mit dem Anteil an Edelmetall in der Stromdurchführung kann die Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der für die Stromdurchführung vorzugsweise im Bereich von $< 5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ gewählt wird, erfolgen. Als besonders vorteilhafte Eigenschaft der Stromdurchführung wurde erkannt, dass das Kompositmaterial mit SiO_2 und dem Edelmetallanteil in Bereich von $\geq 10 \text{ Vol.-%}$ bis $\leq 50 \text{ Vol.-%}$ bei Temperaturen von größer circa 1200°C leicht verformbar ist. Bei Temperaturen von größer circa 1600°C biegen sich beispielsweise als Stäbe ausgebildete Stromdurchführungen unter ihrem Eigengewicht rissfrei bis zu einem Winkel von 90° ohne Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials. Ein Ausrichten beziehungsweise Begradigen einer solchen Stromdurchführung ist dadurch möglich.

[0007] Diese mechanischen Eigenschaften entsprechen zwar dem des reinen Quarzglases, jedoch erstaunte, dass sie auch für das Kompositmaterial mit seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und Stromübertragungsfähigkeit gelten. Eine gemessene Stromübertragungsfähigkeit von 20 Ampere bei einem Stab aus Kompositmaterial mit einem Durchmesser von 2mm weist auf ein zusammenhängendes Netzwerk der Edelmetallkomponente hin, das normalerweise steif und kaum verformbar wäre. Diese Kombination von Eigenschaften des Kompositmaterials, die sich aus Verformungseigenschaften des reinen Quarzglases und der Leitfähigkeit des Edelmetalls bildet, ermöglicht eine präzise und sehr einfache Montage von Elektroden oder Kontaktstiften an der Stromdurchführung. So kann beispielsweise an das Ende der Stromdurchführung, welches in Richtung des Inneren des Glaskolbens zeigt, eine Wolframelektrode befestigt werden, indem die Elektrode zusammen mit dem Pulvergemisch erhitzt wird. Auch ein Einsintern in bereits gebildetes Kompositmaterial ist möglich. Zudem kann eine Elektrode auch in auf circa 1200°C erhitztes, zähflüssiges Kompositmaterial gesteckt werden. In allen drei Fällen wird in einfacher Weise eine ausreichend leitfähige elektrische Verbindung erzeugt. Die Verbindung eines Kontaktstiftes mit der Stromdurchführung auf deren dem Glaskolben abgewandten Ende ist in gleicher Weise möglich. Das Ausrichten beziehungsweise Korrigieren der Position und Lage der

Elektrode beziehungsweise des Kontaktstiftes sowie ein Korrigieren der Geradheit der Stromdurchführung selbst kann ebenfalls bei Temperaturen von circa 1200°C erfolgen. Vorzugsweise ist das Kompositmaterial durch Erhitzen eines Pulvergemisches aus Edelmetallpulver und SiO_2 -Glaspulver gebildet. Das Edelmetall kann dabei auch durch eine Edelmetall-Legierung gebildet sein. Als besonders für das Kompositmaterial geeignet haben sich die Edelmetalle Platin, Rhodium, Ruthenium, Rhenium und Iridium erwiesen. Eine elektrische Leitfähigkeit der Stromdurchführung sollte vorzugsweise im Bereich von $> 0,01 \text{ m}/\Omega\text{mm}^2$ gewählt werden. Die Dicke der SiO_2 -Schicht sollte im Bereich von $5 - 25 \mu\text{m}$, insbesondere aber im Bereich von $7 - 15 \mu\text{m}$ liegen. Besonders geeignet ist ein Edelmetallpulver, welches eine spezifische Oberfläche nach BET (Brunauer-Emmett-Teller) im Bereich von $0,01$ bis $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Von Vorteil ist zudem, ein Edelmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) im Bereich von 3 bis $30 \mu\text{m}$ einzusetzen. Das SiO_2 -Glaspulver weist vorzugsweise eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 10 bis $100 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Eine mittlere Teilchengröße (d_{50}) für das SiO_2 -Glaspulver im Bereich von $0,1$ bis $10 \mu\text{m}$ hat sich bewährt. Besonders kostengünstig ist es, wenn nur ein Edelmetallanteil im Kompositmaterial in einem Bereich von 10 Vol.-% bis 25 Vol.-% vorhanden ist.

[0008] Der Einsatz des erfindungsgemäßen SiO_2 -Glaskolbens mit Stromdurchführung für Hochleistungs-Entladungslampen ist aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit, Leitfähigkeit und Gasdichtheit der Durchführung ideal.

[0009] Das Problem wird für ein Verfahren dadurch gelöst, dass das Pulvergemisch auf maximal $1200 - 1600^\circ\text{C}$ erhitzt wird, dass nach dem Erhitzen auf das gasdichte Kompositmaterial im Bereich der Verbindung mit dem SiO_2 -Glaskolben die SiO_2 -Schicht aufgetragen wird, dass die Stromdurchführung in eine Öffnung des SiO_2 -Glaskolbens eingeführt wird und im Bereich der SiO_2 -Schicht bei einer Temperatur $> 1600^\circ\text{C}$ gasdicht mit dem SiO_2 -Glaskolben verbunden wird.

Das Auftragen der SiO_2 -Schicht auf das Kompositmaterial erfolgt vorzugsweise in Form einer Paste oder einer Suspension durch Sprühen oder Drucken oder Tauchen, wobei nachfolgend die SiO_2 -Schicht auf dem Kompositmaterial eingebrannt werden sollte.

Der Auftrag der SiO_2 -Schicht auf das Kompositmaterial kann aber auch durch Aufdampfen, Sputtern, chemische Abscheidung oder thermisches Spritzen erfolgen.

[0010] Das Problem wird für ein Verfahren bei Einsatz der Edelmetalle Ruthenium und/oder Rhenium und/oder Iridium für das Komposit auch dadurch gelöst, dass das Pulvergemisch auf maximal $1200 - 1600^\circ\text{C}$ erhitzt wird, dass das gasdichte Kompositmaterial nach dem Erhitzen zumindest teilweise bei einer Temperatur $\geq 1600^\circ\text{C}$ in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre geglüht wird, wodurch das Edelmetall an der Oberfläche des Kompositmaterials oxidiert und verdampft und zumin-

dest im Bereich der Verbindung mit dem SiO₂-Glaskolben der Lampe die SiO₂-Schicht erzeugt wird, dass die Stromdurchführung in eine Öffnung des SiO₂-Glaskolbens eingeführt wird und im Bereich der SiO₂-Schicht bei einer Temperatur > 1600°C gasdicht mit dem SiO₂-Glaskolben verbunden wird.

Dieses Verfahren nutzt die Erkenntnis, dass die Metalle Ruthenium, Rhenium und Iridium, welche flüchtige Oxide bilden, bei Erhitzen des Kompositmaterials auf eine Temperatur ≥ 1600°C in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre oberflächlich oxidieren und verdampfen. Es bildet sich während des Glühens eine geschlossene dünne SiO₂-Schicht um das Kompositmaterial aus, die ein weiteres Abdampfen des Metalls verhindert und mit dem SiO₂ der Glaskapsel einwandfrei und gasdicht verschmelzbar ist. Die Verschmelzung ist mechanisch so stabil, dass vermutlich ein atomarer Verbund zwischen dem SiO₂ der Glaskapsel, der durch Glühen erzeugten SiO₂-Schicht und dem SiO₂ im Kompositmaterial gebildet wird.

[0011] Als Sauerstoff enthaltende Atmosphäre wird dabei vorzugsweise Luft verwendet, aber auch reiner Sauerstoff oder weitere Gasgemische, die einen Sauerstoffanteil aufweisen, sind verwendbar.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Temperatur beim Erhitzen des Pulvergemisches stufenweise auf maximal 1200 - 1600°C erhöht wird.

Kostengünstig ist ein Verfahren, bei welchem das Pulvergemisch vor dem Erhitzen geformt wird. Bewährt hat sich, das Pulvergemisch vor dem Erhitzen formgebend zu pressen oder zu extrudieren. Wird ein ungeformtes Pulvergemisch erhitzt, was selbstverständlich auch möglich ist, so muss das daraus entstandene Kompositmaterial formgebend bearbeitet werden. Aufgrund der höheren Festigkeit des Kompositmaterials muss dies in der Regel durch wenig kostengünstige, spanabhebende Verfahren realisiert werden.

[0012] Folgende Beispiele 1 bis 6 sowie Figur 1 sollen den Gegenstand der Erfindung beispielhaft erläutern. So zeigt

- Bsp. 1 ein Verfahren zur Herstellung einer Stromdurchführung mit Ruthenium,
 - Bsp. 2 ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer Stromdurchführung mit Ruthenium,
 - Bsp. 3 eine Leitfähigkeitsmessung an einer Stromdurchführung mit Ruthenium,
 - Bsp. 4 eine Strombelastbarkeitsprüfung an einer Stromdurchführung mit Ruthenium,
 - Bsp. 5 eine mögliche Art der Montage einer Elektrode und eines Kontaktstiftes und
 - Bsp. 6 eine weitere mögliche Art der Montage einer Elektrode und eines Kontaktstiftes.
- Fig. 1 eine Entladungslampe mit SiO₂-Entladungsgefäß

Beispiel 1:

[0013] Für das Pulvergemisch wird ein Edelmetallpulver aus Ruthenium mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 0,96m²/g und einer mittleren Teilchengröße d₅₀ von 9,4µm verwendet.

Das SiO₂ wird mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 53m²/g und einer mittleren Teilchengröße d₅₀ von 4,4µm eingesetzt. 75Vol.-% SiO₂ - Pulver und 25Vol.-% Edelmetallpulver werden unter Zugabe von destilliertem Wasser homogen gemischt und zu einer Paste verarbeitet. Diese Paste wird zu einem Strang mit einem Durchmesser von 2,5mm extrudiert und an Luft getrocknet. Der getrocknete Strang wird in inerter Atmosphäre, vorzugsweise in Argon, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von maximal 15°C/min auf 1500°C erhitzt, wobei eine stufenweise Erhitzung durch ein Konstanthalten der Temperatur bei 500°C, 800°C und 1100°C über jeweils 30 min realisiert wird. Die Endtemperatur von 1500°C wird 2h gehalten. Der abgekühlte Kompositstrang mit einem Durchmesser von 1,9mm wird gleichmäßig dünn mit einer Paste belegt, die nur aus dem SiO₂ mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 53m²/g und einer mittleren Teilchengröße d₅₀ von 4,4µm unter Zumischung von destilliertem Wasser gebildet ist. Die Paste wird an Luft getrocknet und bei 1550°C über 30min auf dem Kompositstrang eingebrannt. Der mit einer < 0,1 mm dicken SiO₂-Schicht beschichtete Kompositstrang beziehungsweise die Stromdurchführung wird auf eine Länge von 25mm geschnitten und — gegebenenfalls nach Montage einer Elektrode und eines Kontaktstiftes — in die rohrförmige Öffnung einer SiO₂ — Glaskapsel eingeführt, wobei die rohrförmige Öffnung einen Innendurchmesser von 2mm und einen Außendurchmesser von 5,9mm aufweist. Der Bereich der rohrförmigen Öffnung wird, beispielsweise mit einer Wasserstoff-Flamme, lokal auf circa 1700°C erhitzt. Dadurch kollabiert die rohrförmige Öffnung auf die Stromdurchführung und bildet einen gasdichten, mechanisch stabilen Verbund. Ein Schliffbild der Verbindungsstelle von Glaskapsel zu Stromdurchführung zeigte keine Übergangslinien, die zum Beispiel durch Inhomogenitäten wie Poren, Risse oder Gefügeunterschiede gebildet werden, zwischen Kompositmaterial und SiO₂-Schicht beziehungsweise zwischen SiO₂-Schicht und Glaskapsel mehr, sondern es war lediglich eine einheitliche SiO₂-Phase zu erkennen.

Beispiel 2:

[0014] Gemäß Beispiel 1 wird ein Kompositstrang erzeugt, wobei eine Endtemperatur beim stufenweisen Erhitzen von 1300°C eingehalten wird. Der Kompositstrang wird bei 1620°C in Luft 30min lang geglüht. Zu Beginn des Glühprozesses ist kurzzeitig ein Abdampfen von Rutheniumoxid festzustellen. Nach dem Abkühlen ist das Kompositmaterial allseitig mit einer dünnen SiO₂-Schicht überzogen und die Stromdurchführung

kann gemäß Beispiel 1 in eine rohrförmige Öffnung der Glaskapsel eingeschmolzen werden.

Beispiel 3:

[0015] Für das Pulvergemisch wird ein Edelmetallpulver aus Ruthenium mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $0,29\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $5,0\mu\text{m}$ verwendet. Das SiO_2 wird mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $53\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $4,4\mu\text{m}$ eingesetzt. 88Vol.-% SiO_2 — Pulver und 12Vol.-% Edelmetallpulver werden unter Zugabe von destilliertem Wasser homogen gemischt und zu einer Paste verarbeitet. Diese Paste wird zu einem Strang mit einem Durchmesser von 2,5mm extrudiert und an Luft getrocknet. Der getrocknete Strang wird in inerter Atmosphäre, vorzugsweise in Argon, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von maximal $15^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1300°C erhitzt, wobei eine stufenweise Erhitzung durch ein Konstanthalten der Temperatur bei 500°C , 800°C und 1100°C über jeweils 30 min realisiert wird. Die Endtemperatur von 1300°C wird 2h gehalten. Der Kompositstrang wird bei 1620°C in Luft 30min lang geglüht. Zu Beginn des Glühprozesses ist kurzzeitig ein Abdampfen von Rutheniumoxid festzustellen. Nach dem Abkühlen ist das Kompositmaterial allseitig mit einer dünnen SiO_2 -Schicht überzogen.

Die so hergestellte Stromdurchführung wird an den Stirnseiten von der SiO_2 -Schicht befreit und einer elektrischen Leitfähigkeitsprüfung unterzogen. Es ergab sich ein Leitfähigkeits-Wert von $0,047\text{m}/\Omega\text{mm}^2$.

Beispiel 4:

[0016] Die Stromdurchführung aus Beispiel 2 mit einem Durchmesser von 1,9mm wurde einer Strombelastbarkeitsprüfung unterzogen. Dazu wurde die stabförmige Stromdurchführung zwischen zwei Kupferklemmen eingespannt und an Luft mit Strom beaufschlagt. Der Strom konnte bis zu einem Wert von 20 Ampere erhöht werden, wobei sich die Stromdurchführung auf circa 1700°C aufheizte. Erst eine Erhöhung des Stromes auf 22 Ampere führte zum Durchschmelzen der Stromdurchführung. Somit ergibt sich eine mögliche Stromdichte in Höhe beachtlicher $7,05\text{ A}/\text{mm}^2$ für die getestete Stromdurchführung.

Beispiel 5:

[0017] Für das Pulvergemisch wird ein Edelmetallpulver aus Ruthenium mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $0,96\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $9,4\mu\text{m}$ verwendet. Das SiO_2 wird mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $53\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $4,4\mu\text{m}$ eingesetzt. 75Vol.-% SiO_2 — Pulver und 25Vol.-% Edelmetallpulver werden unter Zugabe von destilliertem Wasser homogen gemischt und zu einer

Paste verarbeitet. Diese Paste wird zu einem Strang mit einem Durchmesser von 2,5mm extrudiert und an Luft getrocknet. Der getrocknete Strang wird in inerter Atmosphäre, vorzugsweise in Argon, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von maximal $15^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1300°C erhitzt, wobei eine stufenweise Erhitzung durch ein Konstanthalten der Temperatur bei 500°C , 800°C und 1100°C über jeweils 30 min realisiert wird. Die Endtemperatur von 1300°C wird 2h gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Stromdurchführung auf eine Länge von 15mm geschnitten und in die Stirnseiten des Kompositstranges jeweils ein Sackloch mit einer Tiefe von 3mm und mit einem Durchmesser von 1 mm gebohrt. In eines der Sacklöcher wird eine Wolframdrahtelektrode eingeführt und in das andere ein Kontaktstift aus Molybdän. Die Oberfläche des Kompositstranges wird anschließend gleichmäßig dünn mit einer Paste belegt, die nur aus dem SiO_2 mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $53\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $4,4\mu\text{m}$ unter Zumischung von destilliertem Wasser gebildet ist. Die Paste wird an Luft getrocknet und bei 1550°C über 30min auf dem Kompositstrang, der die Elektrode und den Kontaktstift aufweist, eingebrannt. Es entsteht eine stromleitende, mechanisch stabile Verbindung zwischen Kompositmaterial und Elektrode sowie Kompositmaterial und Kontaktstift.

Beispiel 6:

[0018] Für das Pulvergemisch wird ein Edelmetallpulver aus Ruthenium mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $0,96\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $9,4\mu\text{m}$ verwendet.

Das SiO_2 wird mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $53\text{m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Teilchengröße d_{50} von $4,4\mu\text{m}$ eingesetzt. 75Vol.-% SiO_2 — Pulver und 25Vol.-% Edelmetallpulver werden unter Zugabe von destilliertem Wasser homogen gemischt und zu einer Paste verarbeitet. Diese Paste wird zu einem Strang mit einem Durchmesser von 2,5mm extrudiert und an Luft getrocknet. Der getrocknete Strang wird in inerter Atmosphäre, vorzugsweise in Argon, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von maximal $15^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 1300°C erhitzt, wobei eine stufenweise Erhitzung durch ein Konstanthalten der Temperatur bei 500°C , 800°C und 1100°C über jeweils 30 min realisiert wird. Die Endtemperatur von 1300°C wird 2h gehalten. Der Kompositstrang wird abgekühlt, auf eine Länge von 15mm geschnitten und anschließend bei 1620°C in Luft 30min lang geglüht. Zu Beginn des Glühprozesses ist kurzzeitig ein Abdampfen von Rutheniumoxid festzustellen. Nach dem Abkühlen ist das Kompositmaterial allseitig mit einer dünnen SiO_2 -Schicht überzogen. Die Stromdurchführung wird an einer Stirnseite auf 1500°C erhitzt und eine Wolframdrahtelektrode circa 2mm in das zähflüssige Kompositmaterial eingedrückt. In gleicher Weise wird der Kontaktstift am anderen Ende der Stromdurchführung befestigt.

Es entsteht eine stromleitende, mechanisch stabile Verbindung zwischen Kompositmaterial und Elektrode sowie Kompositmaterial und Kontaktstift.

[0019] Figur 1 zeigt eine Entladungslampe im Sinne der erfinderischen Lösung, die eine Stromdurchführung 1 und einen SiO₂-Glaskolben in Form eines Entladungsgefäßes 2 aufweist. Das Entladungsgefäß 2 weist im Bereich der Stromdurchführung 1 einen rohrförmige Abschnitt 3 mit einer Öffnung auf, in welche die Stromdurchführung 1 eingeschmolzen ist. Die Stromdurchführung 1 ist aus einem Kompositmaterial 1a gebildet, das von einer dünnen SiO₂-Schicht 1b umgeben ist. Das Ende der Stromdurchführung 1, welches in den Entladungsraum des Entladungsgefäßes 2 hineinragt, weist eine Wolframelektrode 4 auf. Das Ende der Stromdurchführung 1, welches aus dem Entladungsgefäß 2 hinausragt, weist einen Kontaktstift 5 aus Molybdän auf.

Patentansprüche

1. SiO₂-Glaskolben mit mindestens einer Stromdurchführung aus einem gasdichten Kompositmaterial, wobei das Kompositmaterial aus einem Edelmetall mit einem Schmelzpunkt > 1700°C und aus SiO₂ gebildet ist und zumindest teilweise mit einer SiO₂-Schicht bedeckt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetall und das SiO₂ homogen im Kompositmaterial verteilt sind, dass ein Edelmetallanteil im Kompositmaterial in einem Bereich von ≥ 10Vol% bis ≤ 50Vol% vorhanden ist und dass die SiO₂-Schicht das Kompositmaterial zumindest im Bereich der Verbindung mit dem SiO₂-Glaskolben bedeckt.
2. SiO₂-Glaskolben nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kompositmaterial durch Erhitzen eines Pulvergemisches aus Edelmetallpulver und SiO₂-Glaspulver gebildet ist.
3. SiO₂-Glaskolben nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetall aus einer Edelmetall-Legierung gebildet ist.
4. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetall aus Platin und/oder Rhodium gebildet ist.
5. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetall aus Ruthenium und/oder Rhenium und/oder Iridium gebildet ist.
6. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stromdurchführung eine elektrische Leitfähigkeit von > 0,01m/Ωmm² aufweist.
7. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die SiO₂-Schicht eine Dicke im Bereich von 5 - 25µm aufweist.
8. SiO₂-Glaskolben nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der SiO₂-Schicht 7 - 15µm beträgt.
9. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetallpulver eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 0,01. bis 10 m²/g aufweist.
10. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetallpulver eine mittlere Teilchengröße (d₅₀) im Bereich von 3 bis 30µm aufweist.
11. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 2 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das SiO₂-Glaspulver eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 10 bis 100 m²/g aufweist.
12. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 2 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das SiO₂-Glaspulver eine mittlere Teilchengröße (d₅₀) im Bereich von 0,1 bis 10µm aufweist.
13. SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Edelmetallanteil im Kompositmaterial in einem Bereich von ≥ 10Vol% bis 25Vol% liegt.
14. Hochleistungs-Entladungslampe mit einem SiO₂-Glaskolben nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verfahren zu Herstellung einer gasdichten Verbindung zwischen einem SiO₂-Glaskolben und einer Stromdurchführung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulvergemisch auf maximal 1200 - 1600°C erhitzt wird, dass nach dem Erhitzen auf das gasdichte Kompositmaterial im Bereich der Verbindung mit dem SiO₂-Glaskolben die SiO₂-Schicht aufgetragen wird, dass die Stromdurchführung in eine Öffnung des SiO₂-Glaskolbens eingeführt wird und im Bereich der SiO₂-Schicht bei einer Temperatur > 1600°C gasdicht mit dem SiO₂-Glaskolben verbunden wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftragen der SiO₂-Schicht auf das Kompositmaterial in Form einer Paste oder einer Suspension durch Sprühen oder Drucken oder Tauchen erfolgt und dass die SiO₂-Schicht auf dem Kompositmaterial eingebrannt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, dass das Auftragen der SiO₂-Schicht auf das Kompositmaterial durch Aufdampfen, Sputtern, chemische Abscheidung oder thermisches Spritzen erfolgt.

18. Verfahren zur Herstellung einer gasdichten Verbindung zwischen einem SiO₂-Glaskolben und einer Stromdurchführung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulvergemisch auf maximal 1200 - 1600°C erhitzt wird, dass das gasdichte Kompositmaterial nach dem Erhitzen zumindest teilweise bei einer Temperatur $\geq 1600^\circ\text{C}$ in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre gegläht wird, wodurch das Edelmetall an der Oberfläche des Kompositmaterials oxidiert und verdampft und zumindest im Bereich der Verbindung mit dem SiO₂-Glaskolben der Lampe die SiO₂-Schicht erzeugt wird, dass die Stromdurchführung in eine Öffnung des SiO₂-Glaskolbens eingeführt wird und im Bereich der SiO₂-Schicht bei einer Temperatur $> 1600^\circ\text{C}$ gasdicht mit dem SiO₂-Glaskolben verbunden wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Sauerstoff enthaltende Atmosphäre Luft verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur beim Erhitzen stufenweise auf maximal 1200 - 1600°C erhöht wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulvergemisch vor dem Erhitzen geformt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulvergemisch vor dem Erhitzen gepresst oder extrudiert wird.

Claims

1. SiO₂ glass bulb having at least one current lead-through comprising a gas-tight composite material, the composite material being formed from a noble metal having a melting point $> 1700^\circ\text{C}$ and from SiO₂ and being at least partly covered with an SiO₂ layer, **characterized in that** the noble metal and the SiO₂ are homogeneously distributed in the composite material, that a proportion of noble metal in a range from $\geq 10\%$ by volume to $\leq 50\%$ by volume is present in the composite material and that the SiO₂ layer covers the composite material at least in the region of the joint with the SiO₂ glass bulb.
2. SiO₂ glass bulb according to Claim 1, **characterized in that** the composite material is formed by heating a powder mixture comprising noble metal

powder and SiO₂ glass powder.

3. SiO₂ glass bulb according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the noble metal is formed from a noble metal alloy.
4. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the noble metal is formed from platinum and/or rhodium.
5. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the noble metal is formed from ruthenium and/or rhenium and/or iridium.
6. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the current lead-through has an electrical conductivity of $> 0.01 \text{ m}/\Omega\text{mm}^2$.
7. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the SiO₂ layer has a thickness in the range of 5 - 25 μm .
8. SiO₂ glass bulb according to Claim 7, **characterized in that** the thickness of the SiO₂ layer is 7 - 15 μm .
9. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 2 to 8, **characterized in that** the noble metal powder has a BET specific surface area in the range from 0.01 to 10 m^2/g .
10. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 2 to 9, **characterized in that** the noble metal powder has a median particle size (d_{50}) in the range from 3 to 30 μm .
11. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 2 to 10, **characterized in that** the SiO₂ glass powder has a BET specific surface area of from 10 to 100 m^2/g .
12. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 2 to 11, **characterized in that** the SiO₂ glass powder has a median particle size (d_{50}) in the range from 0.1 to 10 μm .
13. SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 12, **characterized in that** the proportion of noble metal in the composite material is in a range from $\geq 10\%$ by volume to 25% by volume.
14. High-power discharge lamp comprising an SiO₂ glass bulb according to any of Claims 1 to 13.
15. Process for the production of a gas-tight joint between an SiO₂ glass bulb and a current lead-through according to any of Claims 1 to 13, **characterized in that** the powder mixture is heated to not more than 1200 - 1600°C, that the SiO₂ layer is

applied to the gas-tight composite material in the region of the joint with the SiO₂ glass bulb after the heating, that the current lead-through is introduced into an opening of the SiO₂ glass bulb and is joined gas-tight to the SiO₂ glass bulb in the region of the SiO₂ layer at a temperature > 1600°C.

16. Process according to Claim 15, **characterized in that** the application of the SiO₂ layer to the composite material is effected in the form of a paste or of a suspension by spraying or printing or immersion and that the SiO₂ layer is fired on the composite material.
17. Process according to Claim 15, **characterized in that** the application of the SiO₂ layer to the composite material is effected by vapour deposition, sputtering, chemical deposition or thermal spraying.
18. Process for the production of a gas-tight joint between an SiO₂ glass bulb and a current lead-through according to Claim 5, **characterized in that** the powder mixture is heated to not more than 1200 - 1600°C, that, after the heating, the gas-tight composite material is at least partly ignited at a temperature of ≥ 1600°C in an oxygen-containing atmosphere, with the result that the noble metal is oxidized and vaporized on the surface of the composite material and the SiO₂ layer is produced at least in the region of the joint with the SiO₂ glass bulb of the lamp, that the current lead-through is introduced into an opening of the SiO₂ glass bulb and is joined gas-tight with the SiO₂ glass bulb in the region of the SiO₂ layer at a temperature > 1600°C.
19. Process according to Claim 18, **characterized in that** air is used as the oxygen-containing atmosphere.
20. Process according to any of Claims 15 to 19, **characterized in that** the temperature during the heating is increased stepwise to not more than 1200 - 1600°C.
21. Process according to any of Claims 15 to 20, **characterized in that** the powder mixture is moulded prior to heating.
22. Process according to Claim 21, **characterized in that** the powder mixture is compression moulded or extruded prior to heating.

Revendications

1. Ampoule en verre au SiO₂ comprenant au moins une traversée électrique constituée d'un matériau composite étanche aux gaz, le matériau composite

étant réalisé à partir d'un métal noble avec une température de fusion supérieure à 1700°C et de SiO₂ et étant recouvert au moins partiellement d'une couche de SiO₂, **caractérisée en ce que** :

- le métal noble et le SiO₂ sont répartis de manière homogène dans le matériau composite ;
- une part de métal noble dans le matériau composite est présente dans une plage comprise entre 10 % en volume et 50 % en volume ; et
- la couche de SiO₂ recouvre le matériau composite au moins dans la zone de la liaison avec l'ampoule en verre au SiO₂.

2. Ampoule en verre au SiO₂ selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le matériau composite est réalisé en chauffant un mélange de poudre, se composant de poudre de métal noble et de poudre de verre au SiO₂.
3. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** le métal noble est réalisé à partir d'un alliage de métaux nobles.
4. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le métal noble est réalisé à partir de platine et/ou de rhodium.
5. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le métal noble est réalisé à partir ruthénium, et/ou de rhénium et/ou d'iridium.
6. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la traversée électrique possède une conductibilité électrique supérieure à 0,01 m/Ωmm².
7. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la couche de SiO₂ présente une épaisseur dans la plage de 5 à 25 µm.
8. Ampoule en verre au SiO₂ selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** l'épaisseur de la couche de SiO₂ est comprise entre 7 et 15 µm.
9. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 2 à 8, **caractérisée en ce que** la poudre de métal noble présente une superficie spécifique selon la méthode BET dans la plage de 0,01 à 10 m²/g.
10. Ampoule en verre au SiO₂ selon l'une des revendications 2 à 9, **caractérisée en ce que** la poudre de métal noble présente une dimension moyenne de particules (d₅₀) dans la plage de 3 à 30 µm.

11. Ampoule en verre au SiO_2 selon l'une des revendications 2 à 10, **caractérisée en ce que** la poudre de verre au SiO_2 présente une superficie spécifique selon la méthode BET dans la plage de 10 à 100 m^2/g . 5
12. Ampoule en verre au SiO_2 selon l'une des revendications 2 à 11, **caractérisée en ce que** la poudre de verre au SiO_2 présente une dimension moyenne de particules (d_{50}) dans la plage de 0,1 à 10 μm . 10
13. Ampoule en verre au SiO_2 selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** la part de métal noble dans le matériau composite se trouve dans une plage de 10 % en volume à 25 % en volume. 15
14. Lampe à décharge haute puissance comprenant une ampoule en verre au SiO_2 selon l'une des revendications 1 à 13. 20
15. Procédé pour fabriquer une liaison étanche aux gaz entre une ampoule en verre au SiO_2 et une traversée électrique selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** : 25
- le mélange de poudre est chauffé au maximum à 1200 - 1600°C ;
 - après la chauffe, la couche de SiO_2 est appliquée sur le matériau composite étanche aux gaz dans la zone de la liaison avec l'ampoule en verre au SiO_2 ; et 30
 - la traversée électrique est introduite dans une ouverture de l'ampoule en verre au SiO_2 et est reliée à l'ampoule en verre au SiO_2 d'une manière étanche aux gaz dans la zone de la couche de SiO_2 à une température supérieure à 1600°C. 35
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'application de la couche de SiO_2 sur le matériau composite est réalisée sous la forme d'une pâte ou d'une suspension par pulvérisation ou par impression ou par immersion, et **en ce que** la couche de SiO_2 est brûlée sur le matériau composite. 40 45
17. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'application de la couche de SiO_2 sur le matériau composite est réalisée par métallisation sous vide, par pulvérisation cathodique, par séparation chimique ou par injection thermique. 50
18. Procédé pour fabriquer une liaison étanche aux gaz entre une ampoule en verre au SiO_2 et une traversée électrique selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** : 55
- le mélange de poudre est chauffé au maximum
- à 1200 - 1600°C ;
- après la chauffe, le matériau composite étanche aux gaz est porté au rouge au moins partiellement à une température supérieure ou égale à 1600°C dans une atmosphère contenant de l'oxygène, ce qui oxyde et fait évaporer le métal noble sur la surface du matériau composite, et génère la couche de SiO_2 au moins dans la zone de la liaison avec l'ampoule en verre au SiO_2 de la lampe ; et
 - la traversée électrique est introduite dans une ouverture de l'ampoule en verre au SiO_2 et est reliée à l'ampoule en verre au SiO_2 d'une manière étanche aux gaz dans la zone de la couche de SiO_2 à une température supérieure à 1600°C.
19. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** de l'air est utilisé comme atmosphère contenant de l'oxygène.
20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, **caractérisé en ce que** la température pendant la chauffe est augmentée par échelons au maximum à 1200 - 1600°C.
21. Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce que** le mélange de poudre est mis en forme avant la chauffe.
22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** le mélange de poudre est pressé ou extrudé avant la chauffe.

