



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 057 084 A1** 2007.05.31

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 057 084.4**

(22) Anmeldetag: **30.11.2005**

(43) Offenlegungstag: **31.05.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01K 1/06** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische  
Glühlampen mbH, 81543 München, DE**

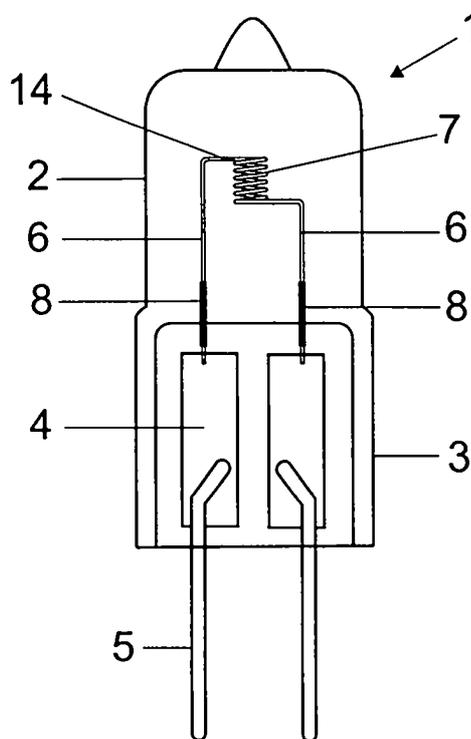
(72) Erfinder:

**Bunk, Axel, 81379 München, DE; Damm, Matthias,  
Dr., 85080 Gaimersheim, DE; Rosenbauer, Georg,  
91717 Wassertrüdingen, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Halogenglühlampe mit carbidhaltigem Leuchtkörper**

(57) Zusammenfassung: Glühlampe mit carbidhaltigem Leuchtkörper und mit Stromzuführungen, die den Leuchtkörper halten, wobei ein Leuchtkörper zusammen mit einer Füllung in einem Kolben vakuumdicht eingebracht ist, wobei der Leuchtkörper ein Metallcarbids aufweist, dessen Schmelzpunkt oberhalb dem von Wolfram liegt, wobei der Kohlenstoffgehalt des Metallcarbids kleiner ist als es einer vollständigen Carburierung entsprechen würde, wobei eine vollständige Carburierung so zu verstehen ist, dass sie zur Entstehung von Metallcarbiden führt, bei denen die Anzahl der Metallatome und der Kohlenstoffatome in einem ganz-zahligen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung geht aus von einer Halogen-glühlampe mit carbidhaltigem Leuchtkörper gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Derartige Lampen werden für die Allgemeinbeleuchtung und für fotooptische Zwecke verwendet.

## Stand der Technik

**[0002]** Glühlampen und Halogen-glühlampen besitzen gegenüber Entladungslampen den Vorteil, dass sie keine hochgiftigen Stoffe wie Quecksilber enthalten und schnell geschaltet werden können. Im Gegensatz zu Entladungslampen und auch LEDs kommen sie ohne komplexe Vorschaltgeräte aus. Der Hauptnachteil der Halogen-glühlampen bzw. Glühlampen besteht in der verglichen mit LEDs und Entladungslampen geringeren Effizienz.

**[0003]** Eine bekannte Option zur Steigerung der Effizienz von Glühlampen ist die Verwendung von Glühkörpern aus hochschmelzenden Keramiken wie Tantalcarbide. Siehe hierzu z.B. Becker, Ewest: „Die physikalischen und strahlungstechnischen Eigenschaften des Tantalcarbids“, Zeitschrift für technische Physik, Nr. 5, S. 148–150 und Nr. 6, S. 216–220 (1930)). Die Steigerung der Effizienz ergibt sich aus der Tatsache, dass der Glühkörper aus Metallcarbide wegen des, verglichen mit den reinen Metallen, viel höheren Schmelzpunkts bei höherer Temperatur betrieben werden kann: Schmelzpunkt für TaC ist 3880°C gegenüber 3410°C für Wolfram. Zudem ist verglichen mit Wolfram der Emissionskoeffizient der Carbide im sichtbaren Bereich größer als im infraroten Spektralbereich. Insbesondere Tantalcarbide ist ein besserer „Selektivstrahler“ als Wolfram.

**[0004]** Ein Problem beim Betrieb von Tantalcarbide-Leuchtkörpern bei hohen Temperaturen stellt die Entkarburierung dar; diese führt zur Bildung von Subcarbiden mit höherem spezifischem Widerstand und niedrigerem Schmelzpunkt und damit zur raschen Zerstörung des Leuchtkörpers. Besonders problematisch dabei ist, dass der Kohlenstoff-Dampfdruck über dem Tantalcarbide relativ groß ist. Bei derselben Betriebstemperatur ist die Verdampfungsrate in  $\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  des Kohlenstoffs über Tantalcarbide um mehr als eine Größenordnung größer als diejenige des Wolframs über einer Wolframoberfläche. Zu Details hinsichtlich den Verdampfungs-geschwindigkeiten verschiedener hochschmelzender Carbide siehe L. Eberle „Verdampfungsverhalten hochschmelzender Carbide für thermionische Stromerzeuger“, Die Atomwirtschaft Mai 1964, Seite 220–226. Bei einer Temperatur von 3000 K ist der Kohlenstoff-Gleichgewichtsdampfdruck über Tantalcarbide um mehr als zwei Größenordnungen größer als derjenige des

Wolframs über einer Wolframoberfläche. Hinzu kommt, dass zur vollen Nutzung der vorteilhaften Eigenschaften des TaC dieses bevorzugt bei deutlich höheren Temperaturen betrieben werden muss als das Wolfram, wobei dann auch die Verdampfung des Tantalcarbids nicht mehr zu vernachlässigen ist bzw. sogar stärker wird als diejenige des Kohlenstoffs, vgl. das zuletzt angegebene Literaturzitat. Die starke Kohlenstoffverdampfung führt – wenn keine geeigneten Gegenmaßnahmen getroffen werden – außerdem zu einer raschen Kolbenschwärzung, welche den Lichtaustritt durch den Glaskolben verhindert.

**[0005]** Zur Lösung bzw. Zurückdrängung dieses Problems finden sich in der Literatur mehrere Ansätze.

**[0006]** Eine in US 3 405 328 erwähnte Möglichkeit besteht darin, den Kohlenstoff im Überschuss in dem Tantalcarbideleuchtkörper zu lösen. Der nach außen vom Leuchtkörper abdampfende Kohlenstoff, der sich an der Kolbenwand niederschlägt, wird dann durch Diffusion aus dem Inneren heraus ersetzt. Der Kolbenradius ist so groß, so dass der sich abscheidende Kohlenstoff über eine so große Fläche verteilt wird, dass dies meist akzeptiert werden kann. Ansonsten können zur Zurückdrängung der Kolbenschwärzung auch Kreisprozesse eingesetzt werden.

**[0007]** Eine weitere Möglichkeit stellt der Zusatz von Kohlenstoff und Wasserstoff zum Füllgas dar, siehe z.B. US 2 596 469. Dabei entsteht in der Lampe ein Kohlenstoff-Kreisprozess. Der bei hohen Temperaturen abdampfende Kohlenstoff reagiert bei niedrigeren Temperaturen mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, welche durch Konvektion und/oder Diffusion zur Wendel zurücktransportiert werden, wo sie sich wieder zersetzen. Der dabei entstehende Kohlenstoff wird wieder an die Wendel angelagert. Für einen funktionierenden Kohlenstoff-Kreisprozess muss meist ein Wasserstoff-Überschuss eingesetzt werden, um die Abscheidung von Kohlenstoff (in Form von Ruß) im Lampengefäß zu vermeiden. Z.B. muss bei Verwendung von Methan oder Ethen der Partialdruck des Wasserstoffs um ca. einen Faktor 2 größer sein als derjenige des Kohlenwasserstoffs. Anderenfalls kommt es zur Abscheidung von Kohlenstoff im Lampengefäß. Da die notwendigen Konzentrationen von Kohlenstoff und Wasserstoff meist im Bereich bis zu einigen Prozent liegen müssen, wirkt sich der hohe Anteil an Wasserstoff negativ auf die Effizienz der Lampe aus.

**[0008]** Zur Verringerung des Effizienzverlusts wurden neben dem Wasserstoff auch Halogene zur Reaktion mit dem Kohlenstoff eingesetzt, siehe z.B. US 3 022 438. Der vom Leuchtkörper abdampfende Kohlenstoff reagiert in den kalten Bereichen nahe der Kolbenwand mit z.B. Chloratomen zu Verbindungen wie  $\text{CCl}_4$ , wodurch eine Abscheidung des Kohlen-

stoffs an der Wand vermieden wird. Die Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen werden durch Transportprozesse wie Konvektion und Diffusion in Richtung des Glühkörpers zurück transportiert, wobei sie sich im wärmeren Bereich unter Freisetzung des Kohlenstoffs zersetzen. Der Kohlenstoff kann wieder an die Wendel angelagert werden. Um den Kohlenstoff durch Halogen und Wasserstoff an einer Abscheidung zu hindern, muss gemäß US 3 022 438 sowohl die Menge des insgesamt in die Lampe eingebrachten Halogen-Elements als auch die Menge des Elements Wasserstoff jeweils größer sein als die insgesamt in der Gasphase vorhandene Menge an Kohlenstoff. Da sich die Kohlenstoff-Chlor- und Kohlenstoff-Brom-Verbindungen nur bei Temperaturen um oder unter ca. 150°C bilden können, ist die Anwendung des Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozesses auf Lampen mit relativ großem Kolbenvolumen und damit Kolbentemperaturen um oder unter 200°C beschränkt. Der Kohlenstoff-Halogen-Kreisprozess auf Basis von Chlor oder Brom funktioniert sicherlich nicht mehr bei Temperaturen oberhalb 300°C und entsprechend kleinen Abmessungen des Kolbens.

**[0009]** In der DE-A 10358262 wird beschrieben, wie durch Überlagerung zweier Kreisprozesse sowohl Kohlenstoff als auch Tantal zum Leuchtkörper zurück transportiert werden und somit eine Abscheidung dieser beiden Elemente auf der Kolbenwand verhindert wird.

**[0010]** Eine in der Anmeldung DE-A 10 2004 052 044.5 beschriebene Möglichkeit, die schnelle Decarburierung eines Tantalcarbids – Leuchtkörpers zu verhindern, besteht darin, diesen in einer von außen so stark mit Kohlenstoff angereicherten Atmosphäre zu betreiben, dass eine Verarmung des Leuchtkörpers an Kohlenstoff vermieden wird. Bevorzugt wird der Leuchtkörper in einer Atmosphäre betrieben, in der der Kohlenstoff-Dampfdruck etwa dem Gleichgewichtsdampfdruck des Kohlenstoffs über dem Tantalcarbids entspricht. Dies wird erreicht, indem permanent Kohlenstoff von einer Quelle in eine Senke transportiert wird.

#### Darstellung der Erfindung

**[0011]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, bei einer gattungsgemäßen Lampe die Lebensdauer zu erhöhen und die Kolbenschwärzung zu reduzieren.

**[0012]** Diese Aufgabe wird gelöst durch kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

**[0013]** Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, Änderungen am Grundmaterial so durchzuführen, dass der Schmelzpunkt erhöht und der Dampfdruck

erniedrigt werden. Diese Maßnahmen wirken sich in jedem Fall in Richtung einer Erhöhung der Lebensdauer bzw. einer Reduktion der Kolbenschwärzung aus.

**[0014]** Es hat sich gezeigt, dass der Schmelzpunkt der Carbide TaC, HfC und ZrC ansteigt, wenn diese leicht an Kohlenstoff verarmen und somit unterstöchiometrische Carbide vorliegen. Während z.B. der Schmelzpunkt des nahezu stöchiometrischen Tantalcarbids  $TaC_{0,98}$  im Bereich zwischen 3830°C und 3880°C liegt, wird der Schmelzpunkt von  $TaC_{0,8}$  bei etwa 4000°C bestimmt. Analog findet man für den Schmelzpunkt des nahezu stöchiometrischen HfC<sub>0,97</sub> einen Bereich von 3700°C–3760°C, während der Schmelzpunkt von HfC<sub>0,9</sub> zu 3820°C bestimmt wird. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes ist ebenfalls mit einer Erniedrigung des Kohlenstoff-Dampfdrucks verbunden. Es hat sich daher als vorteilhaft herausgestellt, für das Material des Leuchtkörpers der Metallcarbide MeC (Me = Ta, Zr, Hf) einen unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt zu verwenden, bevorzugt im Bereich zwischen  $x = 0,5$  und  $x = 0,95$ . Besonders bevorzugt wird für  $TaC_x$   $0,75 < x < 0,85$ , für  $HfC_x$   $0,85 < x < 0,95$  gewählt.

**[0015]** Leuchtkörper aus Metallcarbiden werden meist durch Carburierung der jeweiligen Metalle hergestellt, vgl. z.B. G. Hörz, „Aufkohlung und Entkohlung von Niob und Tantal“, Metall 27, Heft 7 (Juli 1973), Seiten 680–687. Hergestellt werden können Lampen mit Leuchtkörpern aus unterstöchiometrischen Metallcarbiden z.B. durch eine unvollständige Carburierung der jeweiligen Metalle. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass der Kohlenstoffgehalt in den jeweiligen Leuchtkörpern vor deren Gebrauch bei voller Betriebstemperatur durch Homogenisierung bei einer niedrigeren Temperatur ausgeglichen wird, ansonsten besteht bei z.B. Verwendung von Drähten der Leuchtdraht an der Außenseite aus dem möglicherweise sogar mit Kohlenstoff übersättigtem Metallcarbids, während sich in der Mitte des Drahtes noch eine „Seele“ aus dem niedriger schmelzenden Subcarbids  $Ta_2C$  oder sogar noch mehrere Bereiche aus den Phasen des  $Ta_2C$  bzw. Ta befinden, vgl. z.B. Okoli, R. Haubner, B. Lux, „Carburization of tungsten and tantalum filaments during low pressure diamond deposition“, Surface and Coatings Technology, 47 (1991), 585–599. Die Homogenisierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen, bei denen einerseits die Kohlenstoff-Abdampfung noch keine Rolle spielt, andererseits jedoch die Geschwindigkeit der Diffusion von Kohlenstoff in TaC bzw.  $Ta_2C$  bzw. Ta schon hinreichend hoch ist. Bevorzugt eignet sich für die Homogenisierung ein Temperatur-Bereich zwischen 2400 K und 3000 K, bevorzugt bis 2800 K.

**[0016]** In diesem Zusammenhang soll kurz auf den Ausfallmechanismus von Lampen mit Leuchtkörpern aus einem Metallcarbids eingegangen werden. Der

Ausfallmechanismus folgt meist zumindest prinzipiell dem „Hot-Spot-Modell“ wie für Lampen mit Wolfram-Wendel beschrieben z.B. in H. Hörster, E. Kauer, W. Lechner, „Zur Lebensdauer von Glühlampen“, Philips techn. Rdsch. 32, 165–175 (1971/72). Bedingt durch eine kleine „Störung“ entlang des Leuchtkörperdrahtes, z.B. durch einen erhöhten Leistungseintrag an einer Korngrenze, einer geringen lokalen Änderung der Materialdaten, einer lokal begrenzten Verringerung des Drahtdurchmessers, einer lokalen Verunreinigung im Leuchtdraht, einem zu geringen Abstand zweier Windungen bei Gebrauch von Wendeln usw. kommt es zu einer geringfügigen lokal begrenzten Erhitzung einer Stelle gegenüber der Umgebung (lokale Begrenzung auf max. 2 Windungen). Die lokale Erhöhung der Temperatur bewirkt, dass von dieser Stelle verstärkt Material abdampft und diese Stelle somit bevorzugt gegenüber der Umgebung verjüngt wird, wodurch der Widerstand an dieser Stelle ansteigt. Da die Erhöhung des Widerstands auf einen kleinen Bereich begrenzt ist, ändert sich dadurch der Gesamtwiderstand des Leuchtkörpers praktisch nicht oder wird lediglich um einen erheblich geringeren Bruchteil erhöht als der Widerstand an der betrachteten Stelle. An der eng begrenzten Stelle mit leicht erhöhtem Widerstand erfolgt ein erhöhter Leistungseintrag, weil derselbe bzw. nur vergleichsweise geringfügig erniedrigte Strom durch diese jetzt einen erhöhten Widerstand aufweisende Stelle fließt. Dadurch wird die Temperatur weiter erhöht, was wiederum die Verjüngung dieser Stelle gegenüber der Umgebung beschleunigt usw.. Auf die beschriebene Weise beschleunigt sich die Ausbildung einer dünnen Stelle von selbst und führt schließlich zum Durchbrennen des Leuchtdrahtes an dieser Stelle. Bei Lampen aus Metallcarbiden wie Tantalcarbid kommt als weiterer Effekt gegenüber Glühkörpern aus Wolfram hinzu, dass das bei der Kohlenstoff-Verdampfung entstehende Subcarbid  $Ta_2C$  einen um einen Faktor von mehr als 3 höheren spezifischen elektrischen Widerstand aufweist als TaC, vgl. z.B. S, Okoli, R. Haubner, B. Lux, „Carburization of tungsten and tantalum filaments during low pressure diamond deposition“, Surface and Coatings Technology, 47 (1991), 585–599. Dieser Einfluss führt dazu, dass sich der destruktive Mechanismus bei Leuchtkörpern aus Tantalcarbid noch schneller aufschaukelt als bei solchen aus Wolfram.

**[0017]** Da der partiell entkohlte Leuchtkörper bereits insgesamt einen gegenüber voll aufgekohltem Metallcarbid erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand aufweist, ist somit die Differenz zum Maximum des spezifischen elektrischen Widerstands des Metallcarbids  $MeC_x$  (meist bei ca.  $x \approx 0,5$ ) kleiner als für das voll aufgekohlte Metall-Carbid  $MeC$ . Damit ist beim unvollständig aufgekohlten bzw. partiell entkohlten Metallcarbid  $MeC_x$  mit  $x < 0,95$  die maximal mögliche Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstands bei der Bildung einer heißen Stelle kleiner

als bei vollständig aufcarburiertem Metallcarbid. Die durch die Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstands bei der Entcarbrierung einer gegenüber der Umgebung heißeren Stelle bedingte Beschleunigung der Hot-Spot-Bildung ist somit bei dem partiell aufgekohltem bzw. unvollständig aufgekohltem Metallcarbid geringer.

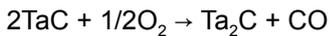
**[0018]** Zur Vermeidung der Hot-Spot-Bildung ist es günstig, die Oberfläche des Leuchtkörpers durch chemische Abtragsprozesse zu „glätten“. Daher ist es vorteilhaft, zur Erzeugung von Leuchtkörpern aus Metallcarbiden mit einem unterstöchiometrischen Gehalt an Kohlenstoff den Leuchtkörper zunächst vollständig zu carburieren und anschließend wieder partiell zu decarburieren. Bei der Decarburierung werden Konzentrationsunterschiede aufgebaut, d.h. der Leuchtkörper (z.B. der Leuchtdraht) verarmt an der Außenseite an Kohlenstoff. Vor Inbetriebnahme des Leuchtkörpers sollte daher eine Homogenisierung stattfinden, d.h. durch eine Diffusion des Kohlenstoffs von innen nach außen sollen Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden. Diese Homogenisierung sollte bevorzugt bei Temperaturen zwischen 2300 K und 3000 K vorgenommen werden, d.h. bei Temperaturen, bei denen die Verdampfung von Tantal und Kohlenstoff noch hinreichend langsam, andererseits die Diffusion von Kohlenstoff schon hinreichend schnell ist (Ziel: eine möglichst kurze Verfahrenszeit).

**[0019]** Bei der Decarburierung sollten bevorzugt chemische Reaktionssysteme zum Einsatz kommen, bei denen lediglich gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, die den aus dem Metallcarbid entfernten Kohlenstoff enthalten. Dabei sollte das chemische Gleichgewicht bevorzugt stark auf der Seite der den entfernten Kohlenstoff tragenden gasförmigen Reaktanden liegen. Dadurch wird gewährleistet, dass bei der chemischen Decarburierung – anders als bei der zur Hot-Spot-Bildung führenden Verdampfung – sich keine Schwachstellen im Leuchtkörper ausbilden. Daher sollte die Temperatur bei der chemischen Decarburierung bevorzugt in einem solchen Temperaturbereich liegen, bei dem

- a) die Verdampfung von Tantal und Kohlenstoff noch keine große Rolle spielen, andererseits aber die Diffusion von Kohlenstoff aus dem Inneren heraus zur Oberfläche des Leuchtkörpers bereits so schnell erfolgt, dass aus dem Inneren heraus Kohlenstoff nachgeliefert werden kann und die Decarburierung nicht nach Abreaktion einer dünnen Schicht an der Oberfläche zum Erliegen kommt, und
- b) das Gleichgewicht im gesamten relevanten Temperaturbereich ganz auf der Seite der den Kohlenstoff tragenden Reaktionsprodukte liegt und die Reaktion möglichst für alle Temperaturen im Bereich zwischen der maximalen Temperatur am Leuchtkörper bei der Entkohlung und einer um

ca. 500 K niedrigeren Temperatur gleich schnell abläuft; damit erfolgt der chemische Angriff nicht bevorzugt auf heißeste Stellen; sondern der gesamte Leuchtkörper wird gleichmäßig chemisch angegriffen; dünne heiße Stellen genauso schnell wie dickere kältere. Bei dieser chemischen Reaktion sollte kein (oder nur in geringem Maße) Tantal abgetragen werden.

**[0020]** Ein Beispiel für ein solches chemischen Reaktionssystem stellt das System Tantal-Carbid – Sauerstoff dar. Hier wirkt der Sauerstoff stark decarburierend auf das Metall-Carbid ein, z.B:



**[0021]** Das Gleichgewicht liegt für alle Temperaturen, bei denen die Diffusion des Kohlenstoffs durch das TaC hinreichend schnell erfolgt – d.h. bei ca.  $T > 2200 \text{ K}$  – und andererseits die Verdampfung von Kohlenstoff und Tantal noch hinreichend klein sind – d.h. ca. bei  $T < 3000 \text{ K}$ , komplett auf der Seite des Kohlenmonoxid. Da die Reaktion bei den hohen Temperaturen auch hinreichend schnell abläuft, werden alle Stellen des Leuchtkörpers gleichmäßig stark chemisch „geätzt“. Statt reinem Sauerstoff können auch andere Sauerstoff tragende Verbindungen, welche sich bei den hohen Temperaturen hinreichend schnell zersetzen und Sauerstoff freisetzen, als Precursor verwandt werden, z.B. Lachgas  $\text{N}_2\text{O}$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , auch organische Verbindungen wie Formaldehyd, Aceton. Reines Kohlenmonoxid eignet sich naturgemäß nicht, weil hier der Sauerstoff bereits fest abgebunden ist. Eine Bildung von Tantaloxiden findet nicht bzw. nur untergeordnet statt, weil die Stabilität des CO bei den hier relevanten hohen Temperaturen viel größer ist. An den kälteren Wendelabgängen können sich Tantaloxide bilden. Diese werden in dem in der Regel Verbindungen mit Kohlenstoff enthaltenden Füllgas bei höheren Temperaturen wieder unter Bildung von Kohlenmonoxid reduziert. Die Existenz von Kohlenmonoxid im Füllgas hat keine negativen Auswirkungen auf den bei hohen Temperaturen betriebenen Leuchtkörper.

**[0022]** Bei der Entkohlung sollte die Konzentration des die Entkohlung bewirkenden Stoffes bevorzugt so klein gewählt werden, dass die Geschwindigkeit der Entkohlung allein durch die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftretenden Sauerstoff-Atome (welche evtl. aus dem Zerfall eines Precursors entstanden sind) bestimmt wird. Findet bei zu großen Konzentrationen des zur Entkohlung eingesetzten Reagens eine vollständige Entkohlung an der Außenseite des Leuchtkörpers statt, so entsteht auf der Außenseite des Leuchtkörpers eine Schicht aus Tantal, welche ihrerseits wieder Schichten aus Tantal-Subcarbiden umhüllt, die ihrerseits wieder das Tantalcarbid umfassen. Z.B. ein Leuchtdraht besteht dann aus einer Seele aus Tantalcarbid, welche von

einem Mantel aus Tantalsubcarbid (bzw. evtl. zwei Phasen von Tantalsubcarbiden) umfasst wird. Das Tantalsubcarbid wird von einem Mantel aus Tantal umhüllt. Ist die Entkohlung so weit fortgeschritten, dass sich an der äußeren Oberfläche bereits eine Schicht aus Tantal gebildet hat, so wird die Geschwindigkeit der Entkohlung von der Diffusion des Kohlenstoffs durch das Tantal bzw. das Tantalsubcarbid bestimmt. Da der Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Kohlenstoff durch Tantal bzw. Tantalsubcarbid mit steigender Temperatur stark ansteigt, werden dann heißere Stellen bevorzugt entkohlt. Je weiter die Entkohlung fortgeschritten ist, um so höher ist nach der Homogenisierung der spezifische elektrische Widerstand. D.h., dass lokal begrenzt heißere Stellen am Leuchtkörper unter diesen Bedingungen bevorzugt entkohlt werden und somit im Lampenbetrieb wegen des folglich hier lokal erhöhten spezifischen elektrischen Widerstands mehr Leistung eingetragen wird als in der Umgebung, was zu einer weiteren lokalen Temperaturerhöhung führt und somit die „Hot-Spot“ Bildung fördert. Unter diesen Randbedingungen bei der Entkohlung werden somit Temperaturdifferenzen längs des Leuchtkörpers weiter verstärkt. Um dies zu vermeiden, sollten die Randbedingungen bei der Entkohlung bevorzugt so eingestellt werden, dass der für alle Stellen nahezu gleiche Partialdruck der Sauerstoff-Atome an der Oberfläche des Leuchtkörpers die Geschwindigkeit der Entkohlung bestimmt. D.h. der Entkohlungsgrad sollte durch das nur vergleichsweise gering von der Temperatur abhängige Produkt  $Z \cdot p \cdot t$  bestimmt werden ( $Z$ : Stoßzahl,  $p$ : Partialdruck des Sauerstoffs bzw. der die Entkohlung bewirkenden Substanz,  $t$ : Zeit). In diesem Fall verdoppelt sich z.B. die Geschwindigkeit der Entkohlung, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs bzw. der sauerstoffhaltigen Substanz verdoppelt wird.

**[0023]** Es muss darauf geachtet werden, dass der sauerstoffhaltige Precursor, wenn er auf den Leuchtkörper trifft, über weite Temperatur-Bereiche bereits zerfallen ist, weil anderenfalls wieder die Kinetik des Zerfalls des Precursors zu der zu vermeidenden bevorzugten Entkohlung heißerer Stellen führt.

**[0024]** Wird zur Herstellung von unterstöchiometrischen Metallcarbiden das Verfahren der unvollständigen Aufkohlung eingesetzt, so können die in den letzten Absätzen beschriebenen möglichen Komplikationen nicht auftreten. Bei diesem Verfahren werden die heißesten Stellen am weitesten aufgekohlt und weisen daher nach der Homogenisierung einen geringeren spezifischen elektrischen Widerstand auf als die Umgebung. Dadurch werden bestehende Temperaturunterschiede eher ausgeglichen; allerdings muss man auf die glättende Wirkung bei der Einwirkung der entkohlenden Substanz verzichten. Die Glättung kann ggf. in einem weiteren Verfahrensschritt durchgeführt werden, z.B. in einer nachgelagerten Be-

handlung mit Halogen, Sauerstoff, usw.

**[0025]** Die Verfahrensführung bei der unvollständigen Aufkohlung wird bevorzugt so ausgelegt, dass

- die Einwirkzeit des zur Carburierung benutzten Gasmisches gegenüber der vollständigen Carburierung so verkürzt wird, dass sich der Aufkohlungsgrad im Tantalcarbidgebiet im angegebenen Zielbereich befindet.
- der Kohlenstoffgehalt im zur Aufkohlung benutzten Gas (vorteilhaft  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  – Gemisch, möglich sind aber auch andere Kohlenwasserstoff-Wasserstoff-Inertgas Gemische) herabgesetzt wird.
- die Temperatur des aufzukohlenden Drahtes erniedrigt wird. (vorteilhaft von typischerweise 2900 K–3100 K auf ca. 2600 K–2800 K). Die Absenkung der Leuchtkörpertemperatur kann zum einen über eine geringere Leistungseinbringung erfolgen aber auch bei gleicher Leistungszufuhr über eine erhöhte Wärmeableitung über das Aufkohlungsgas.

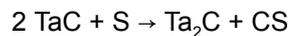
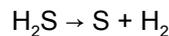
**[0026]** Der bei der unvollständigen Aufkohlung zur Folge erhöhte Wasserstoffgehalt im Metallcarbidgebiet (z.B. Tantalcarbidgebiet) kann zu einer verstärkten Abgabe von Wasserstoff im Lampenbetrieb führen. Diese Wasserstoffabgabe im Lampenbetrieb führt zu einer Verringerung der Schwärzung und zu einer Erhöhung der Lebensdauer im Lampenbetrieb. Der vom Leuchtkörper abdampfende Kohlenstoff reagiert durch den bei höheren Temperaturen herausgelösten Wasserstoff nahe der Kolbenwand zu Kohlenwasserstoffen (insbesondere Methan), das dann wieder bei höheren Temperaturen aufgespalten wird und so den bereits eingangs erwähnten Kohlenstoff-Wasserstoff-Kreisprozess bildet.

**[0027]** Bei der unvollständigen Aufkohlung wirkt sich eine Erhöhung des Druckes des wasserstoffreichen Aufkohlungsmittels zudem positiv aus (von ca. typischerweise 1 mbar auf ca. 1000 mbar). Durch die höhere Wärmeleitung – bedingt durch den höheren Druck – im wasserstoffreichen Aufkohlungsgas (z.B.  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Gemisch) liegt eine höhere Glastemperatur in der aufzukohlenden Lampe vor, was zu einer Begünstigung der Wasserstoffdiffusion in den vorhandenen Lampenkolben (bevorzugt aus Quarzglas) führt. Dadurch kann zumindest teilweise verhindert werden, dass später im Lampenbetrieb der für den C-H-Kreisprozess notwendige Wasserstoff aus dem Füllgas zu schnell im Quarzglas absorbiert wird. Neben dem Glas können auch die metallischen Bauteile (z.B. aus uncarburisiertem Tantal bestehender Wendelabgang nahe der Quetschkante in [Fig. 1](#), Gestellteile, Überzugswendeln, Halter, usw., eventuell auch angeschweißte Katalysatoren, wie z.B. in DE 10 2004 059 174 1 beschrieben) aufgrund des höheren Wasserstoff-Partialdruckes auch mehr Wasserstoff lösen bzw. als Metallhydrid binden. Diese stark mit Wasserstoff beladenen Metalle absorbieren dann

später im Lampenbetrieb weniger Wasserstoff bzw. geben evtl. sogar Wasserstoff ab und tragen somit dazu bei, dass der Wasserstoffgehalt während des Lampenbetriebs stabilisiert oder leicht erhöht wird und somit das Eintreten der Kolbenschwärzung hinausgezögert oder verhindert wird. Bei Verwendung eines Drucks von beispielsweise 1 bar bei der Aufkohlung liegt der Wasserstoff-Partialdruck bei der Aufkohlung näher am späteren Wasserstoff-Partialdruck in der abgeschlossenen Lampe im Lampenbetrieb. Damit entspricht das sich während der Aufkohlung einstellende Gleichgewicht zwischen Wasserstoffadsorption bzw. -absorption und Wasserstoffdesorption weitgehend den Verhältnissen in der abgeschlossenen Lampe, d.h. später im Lampenbetrieb ist der Wasserstoffpartialdruck in der Lampe stabiler, weil die Beladung der einzelnen Bauteile mit Wasserstoff den Gleichgewichtsverhältnissen der gefüllten Lampe näher kommt.

**[0028]** Statt Sauerstoff kann zur Entkohlung auch Schwefel verwendet werden, z.B. in Form von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$ , Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  oder auch Mercaptanen. Im relevanten Temperaturbereich von ca.  $2200\text{ K} < T < 3000\text{ K}$  entsteht die sehr stabile Verbindung CS, durch welche der Kohlenstoff abgeführt werden kann.

**[0029]** Stark vereinfacht kommt es somit zu folgenden Reaktionen:



**[0030]** Ein Zerfall von CS tritt erst bei Temperaturen deutlich oberhalb 3000 K auf. Auch hier kommt es zu keiner Reaktion zu Tantal-sulfiden zumindest bei den betrachteten hohen Temperaturen im Leuchtkörper oberhalb 2200 K. Tantal-sulfide entstehen an den kälteren Wendelabgängen.

**[0031]** Die Verwendung von Chlor oder Brom ist in dieser Weise nicht möglich, weil Kohlenstoff-Chlor und Kohlenstoff-Brom Verbindungen im relevanten Temperaturbereich nicht mehr existent sind, d.h. diese Verbindungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen meist unter 1000 K bereits in die Elemente zerfallen sind. Da bei so niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeiten der Diffusion durch das Metallcarbidgebiet sehr gering sind, wird nur die äußere Schicht des Leuchtkörpermaterials angegriffen. Zudem entstehen bei den Temperaturen, bei denen  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  usw. gebildet werden (d.h. z.B. Temperaturen meist deutlich unterhalb 1000 K), auch Metallhalogenide, z.B. Tantalhalogenide. Durch den dadurch bedingt auftretenden gleichzeitigen Abtrag von Kohlenstoff und Tantal gelingt es jedoch, die Leuchtkörperoberfläche zu „glätten“ bzw. zu „homogenisieren“. Es hat sich herausgestellt, dass die Behandlung der Drahtober-

fläche gewinnbringend ist, wenn zwischendurch eine höhere Temperatur im Bereich zwischen ca. 2400 K und 3000 K angewandt wird, bei der es zu schnellen Diffusionsvorgängen im Draht kommt. D.h. bei Verwendung von TaC als Leuchtkörpermaterial, dass eine Temperatur von ca. typischerweise ca. 500 K–800 K zur Reaktion mit dem Chlor verwandt wird, zwischenzeitlich für kurze Zeiten (ca. 5 s–20 s) jedoch die Temperatur des Leuchtkörpers auf 2400 K und 3000 K erhöht wird. Dadurch kann auch eine partielle Decarburierung erreicht werden. Bei der Verwendung von Fluor bilden sich vor allem Tantalfluoride.

**[0032]** Analog lässt sich prinzipiell auch Wasserstoff zur Entkohlung verwenden. Wasserstoff reagiert mit Kohlenstoff zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen nur bei Temperaturen deutlich unter 1000 K, d.h. bei Temperaturen, bei denen die Reaktion an der Oberfläche stehen bleibt, weil der Kohlenstoff wegen der viel zu geringen Diffusionsgeschwindigkeit nicht mehr von innen nachgeliefert werden kann. Durch eine kurzzeitige vorübergehende Aufheizung des Leuchtkörpers auf Temperaturen im Bereich zwischen 2400 K und 3000 K wird dem Kohlenstoff wieder die Diffusion aus dem Inneren an die Oberfläche ermöglicht. Danach findet dann wieder bei niedrigerer Temperatur die Entkohlung statt. D.h. durch alternierenden Betrieb des Leuchtkörpers bei niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb 1000 K und höheren Temperaturen im Bereich zwischen 2400 K und 3000 K werden abwechselnd eine Entkohlung auf der Oberfläche des Leuchtkörpers und eine Nachlieferung des Kohlenstoffs aus dem Inneren durchgeführt. Bei dieser Verfahrensführung treten naturgemäß längere Verfahrenszeiten auf als bei der Verwendung von Sauerstoff oder Schwefel. Ein Vorteil dieser Verfahrensführung besteht darin, dass bei Wahl einer „geeigneten“ (bei der die Entkohlungsreaktion bereits hinreichend schnell verläuft) mittleren Temperatur des Leuchtkörpers und hinreichend hohen Partialdrücken an Wasserstoff (welche ebenfalls dazu beitragen, dass die Reaktion hinreichend schnell verläuft) heißere Stellen weniger stark angegriffen werden als kältere, weil das Gleichgewicht mit steigender Temperatur in die Richtung der Kohlenwasserstoff-Zerfallsprodukte verschoben wird.

**[0033]** Der Entkohlungsgrad lässt sich einfach und zerstörungsfrei z.B. durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstands von partiell entkohlten im Vergleich zu voll aufgekohlten Wendeln bestimmen, vgl. z.B. J.R. Cooper and R.L. Hansler, „Variation of Electrical Resistivity of cubic tantalum carbide with composition“, Journal of Chemical Physics 39, 248–249 (1963), oder G. Santoro, „Variation of Some Properties of Tantalum Carbide with Carbon Content“, TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, vol. 227, 1361–1368 (1963). Der Einsatz aufwändigerer – z.B. spektroskopischer –

Methoden – ggf. nach chemischen Umsetzungen – ist ebenfalls möglich, vgl. z.B. die zuletzt angegebene Literaturstelle bzw. die o.g. Arbeit von Hörz.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung(en)

**[0034]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand von mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

**[0035]** [Fig. 1](#) eine Glühlampe mit Carbid-Leuchtkörper gemäß einem Ausführungsbeispiel.

#### Bevorzugte Ausführung der Erfindung

**[0036]** [Fig. 1](#) zeigt eine einseitig gequetschte Glühlampe **1** mit einem Kolben aus Quarzglas **2**, einer Quetschung **3**, und innere Stromzuführungen **6**, die Folien **4** in der Quetschung **3** mit einem Leuchtkörper **7** verbinden. Der Leuchtkörper ist ein einfach gewedelter, axial angeordneter Draht aus TaC, dessen ungewendelte Enden **14** quer zur Lampenachse weitergeführt sind. Die äußeren Zuleitungen **5** sind außen an die Folien **4** angesetzt. Der innere Durchmesser des Kolbens ist 5 mm. Die Wendelenden **14** sind anschließend parallel zur Lampenachse abgebogen und bilden dort die inneren Stromzuführungen **6** als integrale Verlängerung. Die Stromzuführungen **6** sind mindestens über den Teil ihrer gesamten Länge, der im Betrieb nicht heißer als 2000°C wird, mit einer Beschichtung **8** versehen. Diese besteht aus einem Material wie nachfolgend dargestellt.

**[0037]** Die aus Tantalcarbide bestehende Glühwendel der schematisch in [Fig. 1](#) gezeigten Lampe, deren grundsätzliche Bauform weitgehend einer auf dem Markt erhältlichen Niedervolt-Halogenglühlampe entspricht, ist durch Carburierung einer aus Tantaldraht (Durchmessers 125 µm) gewickelten Wendel (6 Windungen) entstanden. Zur Entkohlung wurde der TaC Leuchtkörper in der Stängellampe durch Anlegen einer äußeren Spannung auf ca. 3000 K erhitzt. Als entkohlendes Reagens wird ein Inertgas wie Krypton im Druck-Bereich zwischen 10 mbar und 30 mbar sowie einem Zusatz von N<sub>2</sub>O im Konzentrationsbereich zwischen 50 ppm und 200 ppm gewählt. Wählt man für die Einwirkzeit dieses zur Entkohlung eingesetzten Gases eine Zeit im Bereich zwischen 2 Minuten und 8 Minuten, so gelangt man in den Bereich geeigneter Entkohlungsgrade. Bei Verwendung von Xenon als Grundgas, zu dem noch Wasserstoff und Halogen enthaltende Substanzen beigefügt werden, weist die Lampe bei Betrieb an 13 V eine Leistungsaufnahme von ca. 40 W auf, wobei die Farbtemperatur charakteristischerweise um 3500 K liegt.

#### Patentansprüche

1. Glühlampe mit carbidhaltigem Leuchtkörper und mit Stromzuführungen, die den Leuchtkörper

halten, wobei ein Leuchtkörper zusammen mit einer Füllung in einem Kolben vakuumdicht eingebracht ist, wobei der Leuchtkörper ein Metallcarbide aufweist, dessen Schmelzpunkt oberhalb dem von Wolfram liegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kohlenstoffgehalt des Metallcarbids kleiner ist als es einer vollständigen Carburierung entsprechen würde, wobei eine vollständige Carburierung so zu verstehen ist, dass sie zur Entstehung von Metallcarbiden führt, bei denen die Anzahl der Metallatome und der Kohlenstoffatome in einem ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen.

2. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllung Halogen enthält.

3. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper aus Tantalcarbide  $TaC_x$  mit  $x < 1$  besteht, wobei der bevorzugte Kohlenstoffgehalt im Tantalcarbide  $TaC_x$  durch  $0,5 < x < 0,9$  und besonders bevorzugt durch  $0,75 < x < 0,85$  gegeben ist.

4. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper aus Hafniumcarbide  $HfC_x$  besteht, wobei der bevorzugte Kohlenstoffgehalt im Hafniumcarbide  $HfC_x$  durch  $0,5 < x < 0,95$  und besonders bevorzugt durch  $0,85 < x < 0,95$  gegeben ist.

5. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper aus einer Legierung verschiedener Metallcarbide besteht.

6. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper mit einem unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt hergestellt wurde durch eine zunächst vollständige Carburierung des Metalls, gefolgt von einer Entkohlung durch Einwirkung von Sauerstoff, oder  $N_2O$ , oder  $CO_2$ , oder Aceton, oder anderen sauerstoffhaltigen anorganischen oder organischen Substanzen auf den bei Temperaturen oberhalb 2000 K, bevorzugt im Bereich zwischen 2300 K und 3000 K betriebenen Leuchtkörper.

7. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper mit einem unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt hergestellt wurde durch eine zunächst vollständige Carburierung des Metalls, gefolgt von einer Entkohlung durch Einwirkung von Schwefel, oder  $CS_2$ , oder  $CS$ , oder eines Mercaptans, oder anderen schwefelhaltigen anorganischen oder organischen Substanzen auf den bei Temperaturen oberhalb 2000 K, bevorzugt im Bereich zwischen 2300 K und 3000 K betriebenen Leuchtkörper.

8. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper mit einem unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt hergestellt wurde

durch eine unvollständige Carburierung des Ausgangsmetalls.

9. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffgehalt in der Gasphase der Lampe (Lampenkolben, Gestellbauteile, Überzugswendel, Leuchtkörper mit Wendelabgängen) stabiler ist, bevorzugt eingestellt über einen höheren Partialdruck (z.B. 1000 mbar anstatt 1 mbar) beim Aufkohlungsverfahren und damit einer relativ starken Beladung der Bauteile der Lampe (Lampenkolben, Gestellbauteile, Überzugswendel, Leuchtkörper mit Wendelabgängen) mit Wasserstoff.

10. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aus Metallcarbide bestehende Leuchtkörper durch Betrieb in einer halogenhaltigen Atmosphäre geglättet wurde.

11. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper durch alternierenden Betrieb in einer ein Halogen enthaltenden Atmosphäre einerseits bei Temperaturen deutlich unterhalb 1000 K und andererseits im Temperaturbereich zwischen 2400 K und 3000 K vorbehandelt wurde.

12. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper durch alternierenden Betrieb in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre einerseits bei Temperaturen deutlich unterhalb 1000 K und andererseits im Temperaturbereich zwischen 2400 K und 3000 K decarburiert wurde.

13. Verfahren zur Herstellung einer Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper mit einem unterstöchiometrischen Kohlenstoffgehalt hergestellt wurde durch eine unvollständige Carburierung des Ausgangsmetalls.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der aus Metallcarbide bestehende Leuchtkörper durch Betrieb in einer halogenhaltigen Atmosphäre geglättet wurde.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper durch alternierenden Betrieb in einer ein Halogen enthaltenden Atmosphäre einerseits bei Temperaturen deutlich unterhalb 1000 K und andererseits im Temperaturbereich zwischen 2400 K und 3000 K vorbehandelt wurde.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtkörper durch alternierenden Betrieb in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre einerseits bei Temperaturen deutlich unterhalb 1000 K und andererseits im Temperaturbereich zwischen 2400 K und 3000 K decarburiert wurde.

de.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

