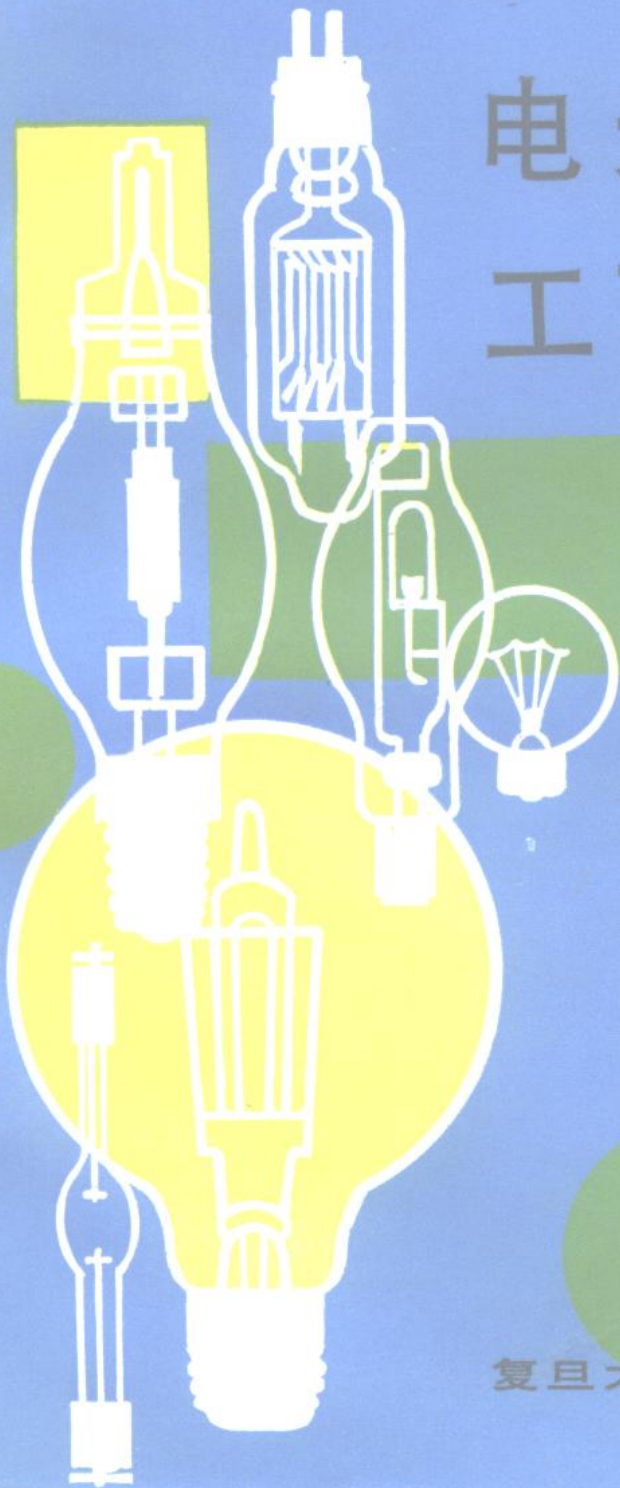


电光源 工艺

上册

方道腴
蔡祖泉
编著

复旦大学出版社



TM 923.1
F17
1

325037

电光源工艺

上册

方道腴 蔡祖泉 编著



复旦大学出版社

内 容 提 要

本书以物理概念为主线，阐述电光源用材料的工艺特点和电光源制造的工艺原理，具有一定的原理性和较强的实用性。本书分上、下两册，上册全面地论述电光源生产中所用材料的性能、特点、使用和部分材料的制备，下册系统地描述和探讨了电光源制造中采用的各种工艺和技术。

本书可供从事电光源生产和研究的工程技术人员和科学研究工作者参考阅读，也可作为培训电光源制造的技术人员的专业教材。



电 光 源 工 艺

上 册

方道腴 蔡祖泉 编著

复旦大学出版社出版

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张10.375 字数 297,000

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印数1—8,000

ISBN7—309—00159—1/O·41 定价：3.50元

前 言

采用人造光源照明是现代文明社会的象征之一。随着四化建设的发展,电光源在人民生活、工农业生产、交通运输、国防、医疗卫生、文化娱乐等各领域中的地位越来越重要。

为了适应我国四化建设的需要,加速我国电光源工业的发展,促进电光源学科技术的不断进步,提高电光源产品的质量,培养从事于电光源生产、科学研究和开发的技术人材,我们根据自己多年来在电光源制造方面的实践、研究和心得体会,并参考国内外同行们从事电光源制造和研究的成果和丰富的经验,谨编写本书,敬献给从事于电光源生产和研究的有关科技人员参考。

本书以物理概念为主线,阐述电光源用各种材料的工艺特点和电光源制造的工艺原理,具有一定的原理性和较强的实用性。本书分上、下两册出版。上册着重于介绍电光源生产中所用材料的性能、特点和用途;下册着重于论述电光源制造中所采用的各种工艺和技术及其原理。本书在编写出版过程中得到著名的稀土材料和稀土荧光粉生产厂——上海跃龙化工厂的支持,在此表示衷心感谢。

限于我们的水平,书中错误或不妥之处难免,敬请读者批评指正。

编著者

1987年12月

于复旦大学电光源研究所

目 录

前 言

第1章 介质材料	1
1.1 玻璃的概念	1
1.1.1 玻璃的定义	1
1.1.2 玻璃的结构	2
1.1.3 玻璃的组成	5
1.2 玻璃的性质	6
1.2.1 玻璃的机械性质	6
1.2.2 玻璃的热性质	6
1.2.3 玻璃的粘度	9
1.2.4 玻璃的电学性质	10
1.2.5 玻璃的光学性质和真空性能	13
1.2.6 玻璃的化学稳定性	14
1.2.7 玻璃的析晶和失透	15
1.3 电光源工业常用玻璃	16
1.3.1 对光源用玻璃的要求	16
1.3.2 电光源常用玻璃	17
1.3.3 灯工吹制玻璃	29
1.4 石英玻璃	30
1.4.1 石英玻璃的性能	31
1.4.2 石英玻璃的制法、特点和用途	34
1.4.3 灯用石英玻璃的一些问题	34
1.4.4 掺杂石英玻璃	37
1.5 焊料玻璃	38
1.5.1 对焊料玻璃的要求	39
1.5.2 焊料玻璃的特性	40
1.5.3 影响结晶性焊料玻璃性能的主要工艺因素	43
1.5.4 高压钠灯封接用焊料玻璃的组成和制备	46

1.6 陶瓷	49
1.6.1 对陶瓷材料的要求	50
1.6.2 高铝瓷	50
1.6.3 透光多晶氧化铝陶瓷	52
1.6.4 蓝宝石	59
1.6.5 金属陶瓷	61
1.7 云母、石墨和石棉	63
1.7.1 云母	63
1.7.2 石墨	65
1.7.3 石棉	67
第2章 金属和合金	69
2.1 金属和合金的基本概念	69
2.1.1 金属的基本概念	69
2.1.2 合金的基本概念	71
2.2 金属的主要性质	72
2.2.1 金属的机械性质	72
2.2.2 金属的热性质	75
2.2.3 金属的电性质	76
2.2.4 金属的化学性质	77
2.3 高熔点金属及合金	77
2.3.1 钨	78
2.3.2 钼	87
2.3.3 铌和钽	89
2.3.4 钛和锆	91
2.4 低熔点金属及合金	92
2.4.1 镍、铁和铁镍合金(可伐、杜美丝)	93
2.4.2 铜和铝	101
2.5 特殊用途的金属及合金	103
2.5.1 碱金属	103
2.5.2 汞	105
2.5.3 贵金属	112
2.5.4 碱土金属和镁	113
2.5.5 稀土金属	115
2.5.6 焊料	115

2.5.7 其他金属	118
第3章 气体和气体燃料	119
3.1 空气.....	119
3.1.1 空气的组成和性质	119
3.1.2 空气的分离和应用	120
3.2 氢气和氧气.....	121
3.2.1 氢气和氧气的主要性质	121
3.2.2 氢气和氧气的制备	123
3.2.3 氢气和氧气的应用	125
3.3 氮气和二氧化碳.....	126
3.3.1 氮气	126
3.3.2 二氧化碳	127
3.4 稀有气体(惰性气体).....	127
3.4.1 稀有气体的主要性质	127
3.4.2 稀有气体的制备和提纯	128
3.5 燃料气体.....	134
3.5.1 气体燃料的性质	135
3.5.2 电光源生产中所用的气体燃料	136
3.5.3 煤气的净化	142
3.5.4 煤气火焰的结构和性能	143
3.5.5 煤气的安全使用	145
第4章 阴极材料	146
4.1 阴极的电子发射.....	146
4.1.1 热电子发射阴极	146
4.1.2 次级发射体阴极	150
4.2 低气压放电灯用的阴极材料.....	153
4.2.1 发射材料(三元碳酸盐)涂层	153
4.2.2 分解和激活	164
4.2.3 基金属	170
4.2.4 氧化物阴极的寿命	173
4.3 高强度放电灯用的阴极材料.....	174
4.3.1 发射材料(钨酸盐、钨酸盐、钨酸盐、稀土氧化物).....	175
4.3.2 激活	183

4.3.3 基金属	184
4.4 大电流放电灯用的阴极材料	189
4.4.1 钍钨阴极	189
4.4.2 铈钨阴极	190
4.4.3 大电流放电灯阴极的加工和处理	191
第5章 吸气剂	192
5.1 吸气原理	193
5.1.1 蒸散吸气因素	193
5.1.2 表面吸附因素	194
5.1.3 扩散因素	195
5.2 蒸散型吸气剂	196
5.2.1 钡类吸气剂	196
5.2.2 红磷吸气剂	201
5.2.3 五氟化三磷吸气剂	203
5.3 非蒸散型吸气剂	203
5.3.1 非蒸散型吸气剂的激活和再生	204
5.3.2 单质型吸气剂	205
5.3.3 铍铝 16 合金吸气剂	206
5.3.4 释汞吸气剂	209
5.3.5 非蒸散型吸气剂在电光源中的应用	211
第6章 灯用荧光粉	214
6.1 光致发光荧光粉的发光机理和特性	215
6.1.1 光致发光荧光粉的发光机理	215
6.1.2 光致发光荧光粉的特性	218
6.2 光致发光荧光粉的制备	225
6.2.1 原材料提纯	225
6.2.2 半成品的合成及配料、混料	227
6.2.3 高温灼烧	228
6.2.4 后处理	230
6.3 低压汞放电灯用荧光粉	230
6.3.1 照明用卤磷酸钙荧光粉	233
6.3.2 稀土窄发射带荧光粉	252
6.3.3 特种用途用荧光粉	260

6.4	高压汞放电灯用荧光粉	263
6.4.1	氟锆酸镁和磷酸盐荧光粉	266
6.4.2	钒酸钇、钒磷酸钇和钒硼酸钇荧光粉	269
6.4.3	卤硅酸荧光粉	272
6.5	荧光粉涂覆液	272
6.5.1	荧光粉涂覆液用材料	272
6.5.2	卤磷酸钙荧光粉涂覆液的配制	274
6.5.3	彩色荧光粉涂覆液的配制	278
6.5.4	稀土窄发射带荧光粉涂覆液的配制	278
6.5.5	荧光高压汞灯用荧光粉涂覆液的配制	278
第7章 灯用其他材料		
7.1	卤素和卤化物	281
7.1.1	卤素	282
7.1.2	卤化物	283
7.2	真空技术常用材料	291
7.2.1	真空泵油	291
7.2.2	真空脂、真空封蜡、蓖麻油和蜂蜡	293
7.2.3	真空橡胶	295
7.2.4	分子筛和活性炭	296
7.2.5	冷凝剂和干燥剂	297
7.2.6	环氧树脂、氯化银和磷酸盐	299
7.3	焊泥、焊剂和印记材料	301
7.3.1	灯头焊泥材料	301
7.3.2	焊剂材料	304
7.3.3	印记材料	306
7.4	塑料	308
7.4.1	塑料的一般特性	308
7.4.2	塑料的组成	308
7.4.3	塑料的加工方法	311
7.5	橡胶	312
7.5.1	硅橡胶	313
7.5.2	氟橡胶	313
7.5.3	其他橡胶	315
7.6	零件净化用材料	316

7.6.1 有机溶剂	316
7.6.2 腐蚀材料	317
7.6.3 蒸馏水和去离子水	318
参考资料	320

第1章 介质材料

1.1 玻璃的概念

1.1.1 玻璃的定义

自然界中,物质有四态,这就是气态、液态、固态及等离子体态。气态有两种形式,即普通气体和电离气体;液态也有两种形式,即普通液体和液晶;固态也有两种根本不同的形式,即结晶体和无定形体。

玻璃态是无定形态的主要形式。玻璃态物质是具有较高硬度和一定透明度的均匀脆性体,其断面呈贝壳状。玻璃态是位于晶态和液态中间的一种状态。玻璃外表具有弹性,这与结晶固体相似;玻璃结构缺乏对称性,呈各向同性,这又与液体相一致。

凡玻璃态物质都具有若干共同的物理化学性质。典型的玻璃体具有如下特性:

- 1) 各向同性,即在所有方向上性质是相同的(只有异常玻璃才有各向异性现象);
- 2) 无熔点,当玻璃从液态变化到刚性状态(或是从刚性状态变化到液态)时,玻璃的性质无不连续或突变;
- 3) 熔融和固化是可逆的,即反复地加热到熔融态,又按同一制度冷却,会恢复原来的性质(如果不发生结晶或分相的话);
- 4) 不透气;
- 5) 通过适当的热处理,由于晶化,将失去玻璃光泽。

玻璃的定义可简述如下:由过冷却熔融液体制得的所有无定形物体,不管其化学成分如何,冷凝温度范围多大,统称为玻璃。玻璃在冷凝过程中,由于粘度的逐渐增高而具有固体的力学性质,而且从液态向玻璃态的转变过程应是可逆的。

1.1.2 玻璃的结构

类似于晶体的晶格结构,玻璃由各种原子团构成结构网络,有三度空间的网络(骨架结构),也有二度空间和一度空间的结构网络(层状和链状结构)。各种原子团是玻璃的基本结构单元,无机玻璃的结构单元诸如形成三角体($[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{AsS}_3]$ 等)、四面体($[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{GeSe}_4]$ 等)、八面体($[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{SbTe}_6]$ 等)。有一些离子(如碱金属离子)孤立地在结构网络以外的空隙中。图 1-1 表示典型的硅酸钠($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)玻璃结构的平面示意图。

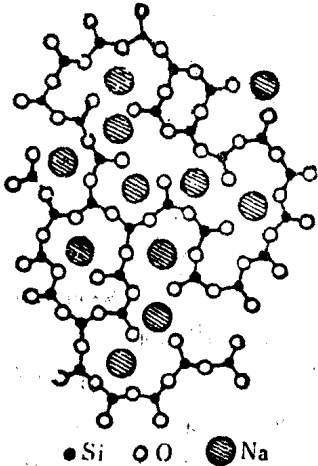


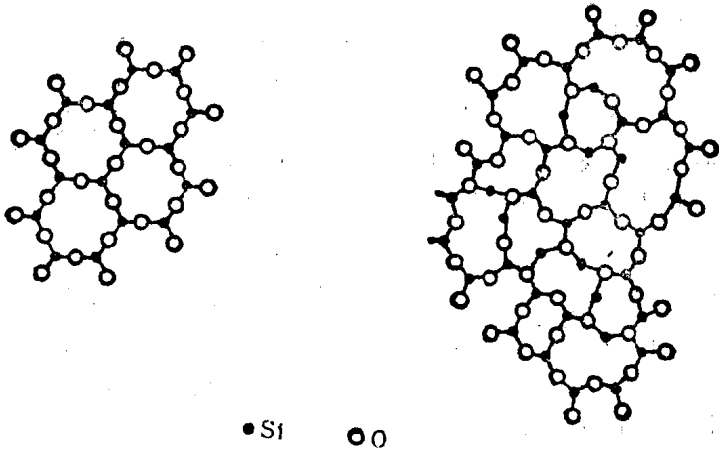
图 1-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃结构的示意图

关于无机玻璃态物质的结构,存在着不少学说,按其主要论据,可以归纳为三个方面——网络理论、晶子理论和聚集理论。近半个世纪以来,进行了不少

结构分析的实验,但由于涉及的问题比较复杂,到目前为止还没有一个一致的结论。目前较为流行的玻璃结构学说是无规则网络学说和晶子学说。

1. 无规则网络学说

网络学说认为,在玻璃和单晶中应形成三维连续点阵。但玻璃点阵和晶体点阵不同,玻璃点阵是不对称的、非周期性的。物质形成玻璃态的本领,取决于形成三维无序点阵(骨架)的可能性。最简单玻璃(SiO_2 、 B_2O_3)等的点阵应由相互连结的多面体(四面体,三角体)构成。玻璃与晶体不同的地方在于多面体的位置,这可由图 1-2 a 和 b 看出。图 1-2 a 给出了 SiO_2 形氧化物的二维晶体点阵;而图 1-2 b 给出了 SiO_2 处于玻璃态时的点阵结构。由图可以看出,石英晶体和石英玻璃都是以 Si 原子居中、O 原子占顶角的正四面体结构,通过



(a) 石英晶体

(b) 石英玻璃

图1-2 石英晶体和石英玻璃之间结构差异的二维示意图

Si-O-Si 键相互结合在一起而构成空间网络。石英晶体为有序结构，而在石英玻璃点阵中，多面体可相互任意地转向，O 原子和中心原子 Si 相连的两键之间的夹角，随一个 O 原子到另一个 O 原子而变，这就形成了这样的连续无序网络结构。

玻璃的基本无序性，使 SiO_2 分子间的结合力不一致，因此它没有明显的熔点，在升温 and 降温中只表现为粘度的连续变化。但是在粘度为 $10^{11} \sim 10^{14} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 时(对应的温度范围为 $400 \sim 600^\circ\text{C}$)，有许多特性(如密度、折光率、热容、电阻率和热膨胀系数等)的变化都表现出不连续性。对此的解释是：玻璃态中作为连接 SiO_2 分子的 O 原子的两个键之间的夹角虽然不再是严格的 180° ，存在着差异，但其范围却在 $100^\circ \sim 180^\circ$ 之间摆动，并不是全方位的。

在钠玻璃中，含有 Na_2O ，使 O 原子对 Si 原子的比例相应增大，而出现网架的开裂，Na 原子(离子)也就居于破裂网孔之中。 Na_2O 含量愈多，开裂的网孔也就愈多，于是玻璃表现得越“软”，如图 1-1 所示。

2. 晶子学说

玻璃结构的晶子学说在不同的时期有不同的说法，最初就有人认

为玻璃由微晶与无定形物质两部分组成，微晶具有正规原子排列并与无定形物质间有明显的界线，其含量占 80% 以上。这种观点显然与一般玻璃在小角度下缺乏 X 射线衍射线这一事实不符。列别捷夫在研究光学玻璃退火中发现，在玻璃折射率随温度变化的曲线中，在 520°C 附近有突变。他认为这是玻璃中石英微晶的同质异晶转变所引起的。以后列别捷夫逐步完善了自己的学说，其要点归纳如下：玻璃是由无数“晶子”组成的，所谓“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序排列区域，它们分散在无定形介质中，并且从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界线。列别捷夫的晶子学说为 X 射线结构分析的数据所证实。

晶子说学派的最初困难在于对玻璃中晶子的大小与数量的意见分歧以及合理地确定“晶子”的化学组成。近年来，关于玻璃结构的晶子学说有了发展。晶子理论学派现在已经不把晶子与微小晶体看作等同的东西，现在所指的晶子是大大变形了的带有相应晶格特征的结构组元，或者讲是原子有序排列的微区；另外，他们也适当地估计了晶子和无序部分在玻璃中的作用。这样一来，晶子学说和无规则网络学说间原则上的矛盾已逐渐消失。

随着对玻璃性质及其结构的深入研究，各方面都承认，具有近程有序和远程无序是玻璃态物质结构的特点。辩证地看，无序与有序、连续与不连续、均匀性与不均匀性是构成玻璃结构的矛盾的两个方面，它们同时存在于玻璃这统一体中，而且在一定条件下，其中一个方面可能起主导作用，而在玻璃的外部性质上突出地反映出来；当条件改变时，它可能为另一方面所替代。对一般的玻璃而言，结构应以无序、连续以及均匀为主要方面，只有在一定条件下经过热处理后才显示出另一方面为主要特征。例如，在熔融石英液快速冷却下来的过程中，若较快地通过适宜于晶体生长的很窄的温度间隔，由于粘度迅速增长，阻碍了原子的有序排列，因而不可能形成大的晶粒，这就产生了无序的玻璃态。由此可知，玻璃态在热动力学上来说是不稳定的，存在着结晶的倾向。事实上，若玻璃在合适的高温下保持足够长的时间，就会出现所谓“析晶”现象。

玻璃的结构主要决定于组成玻璃的原子团及其相互之间的化学键特性,外界条件如温度、压力和熔体冷却过程中的热历史对玻璃的结构有较大的影响,但居次要地位。

1.1.3 玻璃的组成

根据前人的研究结果,可将作为玻璃原始组分的氧化物分成几类。

1. 玻璃生成体氧化物

能形成玻璃结构网络而成为玻璃的骨架的氧化物被称为是玻璃生成体氧化物,如 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 As_2O_3 、 P_2O_5 等。它们一般形成三角体和四面体,组成连续的结构网络。

2. 玻璃中间体氧化物

能与生成体氧化物一起进入结构网络或处于网络以外的氧化物被称为是玻璃中间体氧化物,如 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 等。这些氧化物的阳离子具有较高的电场强度,能与玻璃中“游离”氧形成四面体 $[\text{RO}_4]$ 进入网络,而与硅氧四面体组成均匀统一的结构网络。不然则以更高的配位数处在网络的间隙。

3. 玻璃网络外体氧化物

以孤立的原子(离子)处在玻璃结构网络以外的氧化物被称为是玻璃网络外体氧化物,如 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Y_2O_3 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 等。这类氧化物的阳离子具有较大的离子半径和较高的配位数,一般充塞于结构网络以外的空隙中。

4. 高级化率氧化物

这些氧化物的阳离子具有高的极化率,电子壳层易变形,它们的性质受周围离子的电场作用而发生改变。这类氧化物如 CdO 、 PbO 、 Tl_2O 、 Bi_2O_3 等。它们在玻璃中的部分性质应随其本身的含量和玻璃

中其他有关组分的含量而变化。

1.2 玻璃的性质

1.2.1 玻璃的机械性质

玻璃抵抗机械破坏的阻力称为玻璃的机械强度。强度分为抗断、抗压、抗弯、抗扭和抗冲击等。电光源工作者感兴趣的是玻璃的抗张、抗压和抗弯强度。抗张、抗压和抗弯强度是指物体单位截面积能承受的最大张力(拉力)、压力和弯力,如果力的大小超过强度,材料就会被拉裂、压碎和弯断。

玻璃的抗压强度要超过抗张和抗弯强度几十倍。在设计光源的外壳时,主要是考虑抗张和抗弯强度。各种玻璃成分对强度的影响程度可按顺序排列如下(越后面的强度越小):

抗压强度 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$

抗张强度 $\text{CaO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$
 $\rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ (MgO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等影响不大)

抗弯强度 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow$
 $\text{BaO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

玻璃的强度与玻璃表面的状态有密切的联系。实践证明,去除潮气的玻璃要比潮湿的玻璃的强度高3~4倍;表面受损伤(划痕、喷砂)的玻璃的强度比未受损伤的也大大降低。

玻璃长时间在负荷作用下会发生疲劳,到一定时间后会断裂,这就是玻璃的所谓“延迟断裂”。在光源的生产中,某些产品由于退火不够完善,玻璃长时间受到内部应力的作用,在长时间内仍会发生断裂。

在设计中,一般取玻璃的安全抗张强度为 $0.7\text{kg}/\text{mm}^2$ 。

1.2.2 玻璃的热性质

1. 玻璃的热膨胀系数

所有的物体受热以后都要膨胀,玻璃也不例外,一般用线膨胀系数

和体膨胀系数(约为线膨胀系数的三倍)来描述物体受热后膨胀的大小。线膨胀系数是指当物体温度升高 1K 时单位长度上所增加的长度,常用 α 来表示。如九五料玻璃的 $\alpha = 38 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, 其含义就是每厘米长的九五料玻璃温度升高 1K 时长度增加 $38 \times 10^{-7} \text{cm}$ 。

对玻璃的加工来说,玻璃的线膨胀系数是极为重要的参数。两种不同玻璃的熔接,玻璃与金属的封接等,都要求它们有相同或极其接近的线膨胀系数。

玻璃的膨胀系数取决于玻璃的化学组成,在玻璃中添加或增加 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 的含量将使 α 提高,而增加 SiO_2 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 的含量,就能降低膨胀系数。玻璃的膨胀系数可用加和公式近似地算出,熔制的玻璃可取样用膨胀仪测试,也可采用双线玻璃拉丝法来测定。

两种不知其膨胀系数的玻璃能否相接,可由拉丝法来决定:将这两种玻璃在灯工火头上烧熔后,拉成直径大约为 0.1mm 的细丝。截取长为 140mm 的一段细丝,若它冷却后不弯曲,表示两种玻璃的膨胀系数相同;若发生弯曲(图 1-3),表示两种玻璃的膨胀系数不同,而且向外的玻璃的膨胀系数较大。弯曲的程度 h 反映了膨胀系数差别的大

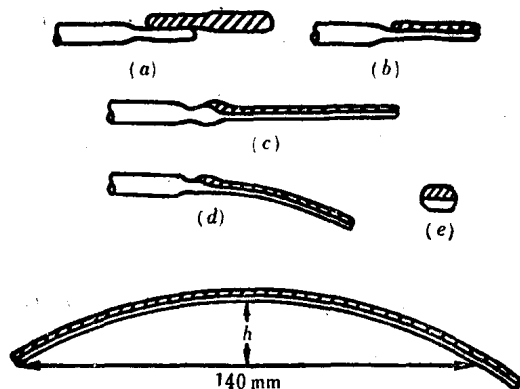


图 1-3 两种玻璃能否相接的简单判别法

小, h 愈大,表示膨胀系数的差别愈大。当 h 大于 6mm 时,此两种玻璃不能相互熔接;当 h 小于 6mm 时,可以外接;当 h 小于 2mm 时,