

光源市照明

译文集

第 2 卷 第 3 集

全国灯泡工业科技情报站

光源与照明

译文集

第2卷 第3集

1985年12月25日

出版

内 容

近年来电光源材料的进展

- 五、灯用荧光粉 1
- 六、灯用钨丝 12
- 七、灯用电极材料 20
- 八、红外反射膜材料 30
- 九、远红外辐射材料 38
- 十、放电灯用发光材料 46

现代铁路照明的趋势 56

《照明设计》特集

- 一、总论 65
- 二、博物馆的照明设计 71

樱桥的照明 79

樱桥的高亮度发光晶体管安全

- 指示灯 81

涂红外反射膜的实用高效卤钨灯 84

用光谱测量法测量气体放电灯总

- 光通和色度参量的体会 91

简讯 102

近年来光源材料的进展

五、灯用荧光粉

1. 前言

由于稀土类金属离子激活的荧光粉的开发和应用, 荧光灯进入了一个新的发展时期。新的荧光粉的开发和质量的改进进行得非常活跃, 长时期在荧光灯用荧光粉中居于主要地位的卤磷酸钙荧光粉, 正在被稀土类金属激活的荧光粉所代替。

作为灯用材料的稀土类激活的荧光粉的特点是:

(1) 因为发光谱带狭窄, 所以能够将发光能量集中在所需求的波长上。

(2) 因为在短波长紫外线激发下, 稳定性高, 而且高温特性也很好, 所以能够应用于高负载设计的荧光灯和高压水银灯的色修正。

但是, 稀土类激活的荧光粉还存在着一些有待于今后研究改进的问题:

(1) 价格高。

(2) 在灯泡制造工艺中, 存在着荧光粉稳定性不好的现象。在与其他荧光粉混合使用的场合, 因老化率不同而明显影响灯泡工作中的光色变化。这一点不如宽谱带发光的荧光粉。

本文以灯用荧光粉为中心, 介绍一下对目前正在应用的荧光粉的评价以及今后的改进课题。

2. Eu^{2+} 激活的荧光粉

稀土类金属离子的发光, 有 $4f$ 壳层的离子跃迁而产生的发光和从 $5d$ 壳层向 $4f$ 壳层的离子跃迁而产生的发光。而 Eu^{2+} 的发光则

是由 $^5D_0 - ^7F_2$ 跃迁而产生的。晶体母体有 Y_2O_3 和 YVO_4 以及 $Y(PV)O_4$ 。第一种用于荧光灯，后两种用于高压汞灯。

图1所示的是 Y_2O_3 和 YVO_4 在常温中的激发光谱和光谱分布。

$Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光粉在253.7毫微米的紫外线激发下发光效率很好，其发光峰值约在611毫微米处。它是目前应用于荧光灯红色发光的唯一稀土类激活荧光粉，是三基色荧光灯中不可缺少的荧光粉。由于 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光粉的温度特性也很好，而且因短波长紫外线而引起的颜色中心的生成也很少，

所以是管壁负载大的紧凑型荧光灯的红色成分所必须采用的荧光粉。

此外，在最近市场上出售的色温

5000 K的普通昼白色荧光灯中，

为了提高卤磷酸钙荧光灯的显色性以及发光效率，也添加了少量

的 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光粉。

$YVO_4: Eu^{3+}$ 及 $Y(PV)O_4:$

Eu^{3+} 荧光粉虽然也是由253.7毫微米的紫外线激发发光，但是由于它们的发光峰值在619毫微米处，与发光峰值在611毫微米处的 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光粉相比，视感效率差，所以还没有在荧光灯上实际应用。这两种荧光粉，由于高温特性特别好，所以被应用于高压汞灯的色修正。在高温中，由于激发光谱移动到长波长一侧，因此在365毫微米紫外线的激发下也有很好的发光效率，与透明形灯泡相比，光效和显色性均可提高10%左右。发光峰值在626毫微米处的 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 荧光粉虽然在提高显色性方面也有一定的作用，但还没有进入实用阶段。据报道，其他正在研究的由 Eu^{3+} 激活

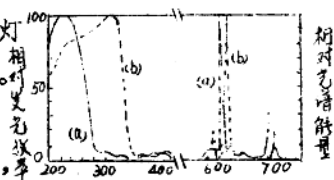


图1. Eu^{3+} 激活荧光粉的激发光谱和光谱分布

(a) Y_2O_3 (b) YVO_4

的荧光粉有卤硅酸盐、硼酸铝和硼酸铜、镁等，但是这些荧光粉从实用方面来看非常困难。

3. Tb^{3+} 以及 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 激活的荧光粉

Tb^{3+} 的发光是由 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 跃迁而产生的发光。主跃迁是 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ，所以它是发光峰值在 543 毫微米附近的绿色发光。由于采用 Ce^{3+} 作为激活剂，可增加发光效率，所以现在正在实用的全部是 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 激活的荧光粉。具有代表性的是 Y_2SiO_5 、 $MgAl_{11}O_{19}$ 、 $LaPO_4$ 和 $GdMgB_5O_{10}$ 。据报道还有用硅酸盐置换 $LaPO_4$ 中的一部分磷酸基的荧光粉。

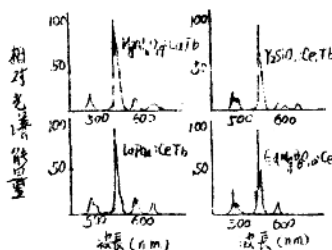


图 2. 各种 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 激活荧光粉的光谱分布

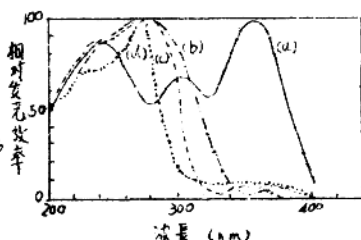


图 3. 各种 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 激活荧光粉的激发光谱

- (a) Y_2SiO_5 ;
- (b) $MgAl_{11}O_{19}$;
- (c) $LaPO_4$;
- (d) $GdMgB_5O_{10}$ 。

图 2 是以上这些荧光粉的光谱分布，图 3 是这些荧光粉的激发光谱。从图 2 中可以看出，这些荧光粉的光谱分布状况极其相似，只是在光谱的细微结构和辅助发光的强度分布上有些不同。 Tb^{3+} 发光的荧光粉首先应用在配有 CdS 系液筒的 PFC 复印机的曝光用

荧光灯上, 现在已成为三基色荧光灯的主要荧光粉。

复印机用灯泡一般是高负载的。 Tb^{3+} 发光荧光粉与以前采用的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉相比, 具有远为优良的工作特性。由于锐利的主发光光谱和 CaS 的光谱灵敏度特性非常匹配, 所以实用效率是 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的两倍左右。 Tb^{3+} 发光的荧光粉还应用于传真的原稿照明用荧光灯。最近的传真是依靠 MOS (金属氧化物半导体) 和 CCD (电荷耦合器件) 这样的固体元件而进行原稿读出。因为 Tb^{3+} 的发光和这些摄像元件的灵敏度特性非常匹配, 而且对防止色彩衰变也有理想的效果。

在采用这些荧光粉作为三基色荧光灯绿色成份の場合, 辅助发光强度的细小变化会影响到灯泡的显色性。由 $^6\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁而产生的约在 490 毫微米附近的发光越大, 显色指数 (R_a) 就越高。此外, 通过减少 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的添加量, 可以削弱由 $^6\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^6\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁而产生的长波长一侧的发光强度, 但会导致特殊显色指数 R_9 的降低。

4. Eu^{2+} 激活的荧光粉

Eu^{2+} 的发光是由 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ 跃迁而产生的。因为是在 $5d$ 壳层, 所以发光和激发特性敏感地与结晶场的变化相对应。为此, 开发了遍及相当宽广的波长范围、由各种母体组成的荧光粉, 并且提供实用。在这里介绍几种不同应用领域内的主要的荧光粉:

(1) 重氮复印机上荧光灯用荧光粉

稀土类激活荧光粉在荧光灯上最早是应用于重氮复印机上荧光灯。1966年由 Eu^{2+} 激活的 $\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2$ 稀土类荧光粉代替以前的 Pb 激活的 MgSrBa 硅酸盐和 MgCa 磷酸盐荧光粉, 首先应用于大量生产的荧光灯上。其后, 开发了发光效率更高的 $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$

以及 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 荧光粉。这些荧光粉的光谱分布如图4所示。从重氮复印机的光谱灵敏度考虑,虽然采用 $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 荧光粉比较理想,但是从在高负载下灯泡工作特性考虑。现在的主流还是采用 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 荧光粉。

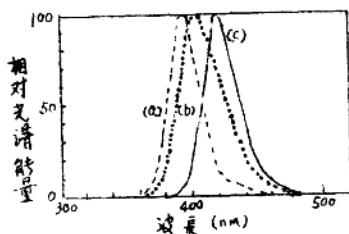


图4. 重氮复印机用各种 Eu^{2+} 激活荧光粉的光谱分布

- (a) $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$; (b) $\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2$;
(c) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

(2) 三基色荧光灯用荧光粉

三基色荧光灯的兰色成分,现在实用的是铝酸盐系列和卤磷酸盐系列荧光粉。属于前者的有 BaMg 铝酸盐荧光粉,它最早使用于三基色荧光灯上。用于三基色,一般的分子式是 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{27}$,但是光谱分布和激发光谱根据 Al_2O_3 和金属成份的比例以及 Eu 的浓度而会发生变化。

图5所示的是三组 BaMg 铝酸盐荧光粉的成份构成及其光谱分布。在卤磷酸盐系列中,含有 Sr 的碱土类金属的氯磷灰石是主流。纯粹的氯磷酸锶 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉是峰值在447毫

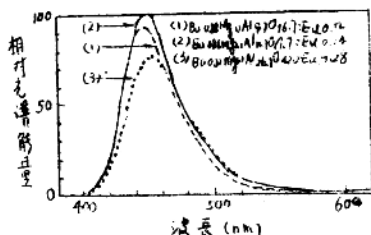


图 5. Eu^{2+} 激活的 BaMg 磷酸盐荧光粉的母体组成和光谱分布的关系

微米附近的锐线发光，但是，如用 Ca 来置换一部分 Sr ，峰值就移动到长波长一侧。 Ca 的浓度约为 1 克分子时，发光峰值在 452 毫微米处。用 Ba 置换的场合，峰值会向短波长一侧移动，但是还没有有关 $\text{Sr}-\text{Ba}$ 系列的较为系统的报道。在 $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Ba}$ 系列中，

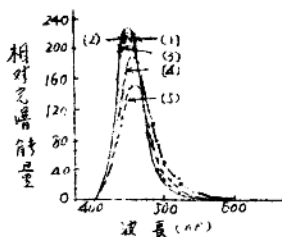
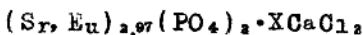


图 6. Eu^{2+} 激活的 SrCa 氯磷灰石荧光粉的母体组成和光谱分布的关系



λ_p

(1)	$\text{X} = 0.3$	447	(4)	$\text{X} = 2.0$	453
(2)	$\text{X} = 0.5$	448	(5)	$\text{X} = 3.0$	454
(3)	$\text{X} = 1.0$	450			

Ca, Ba 的浓度各为 1 克分子时, 发光峰值约在 445 毫微米处。据说, 添加少量的 Ba 可改善灯泡的工作特性。此外, 还有报道说, 用硼酸基来置换一部分磷酸基, 可增加发光强度。图 6 所示的是 $Sr-Ca$ 氯磷灰石系列荧光粉的光谱分布。

在作为三基色荧光灯的蓝色成分使用时, 光谱分布极其重要。一般来说, 发光峰值波长越是长, 发光半宽度越大, 显色指数 (R_a) 就越高, 但是光效却降低, 而发光峰值波长越是短, 发光半宽度越是小, 显色指数 (R_a) 越低, 但是光效却提高。具有光效和显色性二者兼顾的光谱分布的母体成分的选择非常重要。

(3) 高显色性荧光灯用荧光粉

Eu^{2+} 的跃迁一般来说斯托克斯 (注) 位移小, 激发谱带的长波长端和发光谱带的短波长端重叠在一起。因此, 不仅会吸收长波长紫外线, 而且会吸收一部分蓝色光。

由于蓝色部的汞辉线会阻碍荧光灯的高显色性的获得, 所以以前在日本工业标准 (JIS) 的显色 AAA 等级的高显色性荧光灯上采用双重涂膜结构, 即由能吸收汞辉线的滤色层和发光荧光粉层组成的结构。但是, 由于滤色层不只是吸收汞辉线, 而且还会吸收荧光粉的发光, 所以要获得高光效非常困难。在提高荧光灯的显色性方面, 490 毫微米附近的发光极其重要。因此, 如能开发发光峰值在 490 毫微米附近, 而且能吸收蓝色部的汞辉线的荧光粉, 就有可能提高高显色荧光灯的光效。在由 Eu^{2+} 激活的荧光粉系列中, 满足上述这些条件的荧光粉有几种已实用化。这几种荧光粉是 $2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3 : Eu^{2+}$ 、 $(BaCaMg)_{20}(PO_4)_8Cl_2 : Eu^{2+}$ 以及 $Sr_4Al_{14}O_{28} : Eu^{2+}$ 。由于这几种荧光粉的反射光谱能随着母体成份的比例或 Eu 的浓度而发生变化, 所以能够得到汞辉线

满意而吸收率高的荧光粉。

图7是上述三种荧光粉的激发光谱和光谱分布。如将这三种荧光粉和含有 $(\text{SrMg})_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 荧光粉的其他荧光粉混合使用，能够制成色温为5000K，显色指数为99，光效比原来双重涂膜结构的灯泡提高约20%

的高显色AAA级荧光灯。在发光半宽度大的

$(\text{BaCaMg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中，只要添加 $(\text{SrMg})_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 荧光粉就可获得上述灯泡特性。这种灯制造比较容易，但是需使用较多的高价的稀土类激活荧光粉。

而 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉因发光半宽度小，所

以仅仅添加 $(\text{SrMg})_2(\text{PO}_4)_2$

$:\text{Sn}^{2+}$ 荧光粉，不能获得高显色性，需要再添加其他荧光粉。如混合使用好几种荧光粉，灯泡制造较为困难，而稀土类激活荧光粉的使用量则较少。总之，上述介绍的几种混合荧光粉无论使用哪一种，所得到的荧光灯的光效和显色指数基本上都差不多，没有什么显著不同。

由 Eu^{2+} 激活的荧光粉除上面介绍的以外，据报道还有许多种。分子式为 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的卤硅酸荧光粉由于高温特性良好，所以被使用于高压汞灯的色修正。这种荧光粉如图8所示，

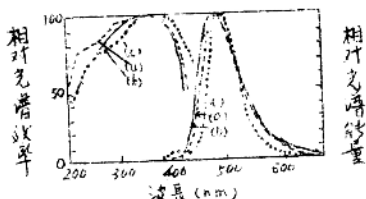


图7. 显色AAA级荧光灯上采用的 Eu^{2+} 激活青绿色荧光粉的激发光谱和光谱分布

- (a) $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$;
- (b) $(\text{BaCaMg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$;
- (c) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.

激发光谱从200毫微米到450毫微米，非常宽广。发光峰值约在490毫微米处。曾经探讨过将它作为高显色荧光灯的青绿色成分的可能性，但是由于工作特性不好，所以到现在还没有实际应用。除此之外，还有 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_3\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ， $(\text{SrBa})\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 等荧光粉实际应用的例子，在这里就不作介绍了。

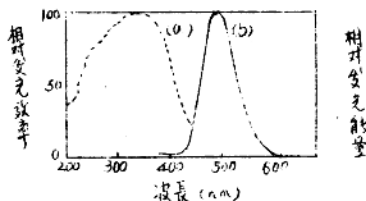


图8. $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱
以及光谱分布
(a) 激发; (b) 发光。

5. $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 以及 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 激活的荧光粉

一般来说， Mn^{2+} 的 $d-d$ 跃迁是禁戒跃迁，几乎没有由 Mn^{2+} 直接激发而产生的发光，但有通过 Eu^{2+} 或 Ce^{3+} 的非放射性能量跃迁而双重激活的荧光粉。由 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 共激活的荧光粉有 $\text{BaMg}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 。 Mn 占据 Mg 的位置，是发光峰值在515毫微米附近的绿色发光。 Mn 浓度小时，基本上都是 Eu^{2+} 的发光，随着 Mn 浓度的提高， Eu^{2+} 的发光相应减少，而 Mn^{2+} 的发光相应增加。图9所示的是与 Mn 量的变化相对应的发光光谱分布。

这种荧光粉特性极其稳定。在高负载的 S_0 液筒系统 PPC 复印

机用荧光灯上使用时，工作特性良好。

还有，如果用于发光峰值为 570 毫微米的高效率卤磷酸钙荧光粉的色修正，和一般的发光峰值在 580 毫微米的卤磷酸钙荧光粉相比，显色指数相等，但光通量可提高约 6 %。由于这种荧光粉的激发光谱延伸到长波长区，而且高温特性良好，所以也可使用于高色温的显色改进型高压汞灯。除此之外，还有有关 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的报道，对此这里不作介绍。

Mn^{2+} 的发光，通过和 Ce^{3+} 的共激活也能产生。具有代表性的是 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉。这种荧光粉的一般分子式是 $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ ，但是由于用 Gd 置换 Ln 时， Mg 量即使很少也能获得高强度的 Mn^{2+} 的发光，所以 Gd^{3+} 有助于从 Ce^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量传递。 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉如图 10 所示，它的发光峰值波长约 630 毫微米，发光半宽度约 80 毫微米，光色为桔黄。 Mn^{2+} 的发光是最长波长的发光。如在本文 3 中介绍过的那样， $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 由 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 激活也能获得效率良好的绿色发光。如果 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 由 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 共同激

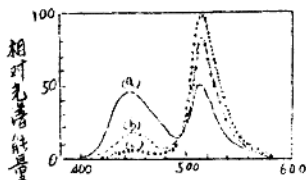


图 9. $\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_{10}\text{O}_{27}:\text{Eu}_{0.2}:\text{Mn}_x$ 的光谱分布

(a) $x=0.07$; (b) $x=0.2$;
(c) $x=0.4$ 。

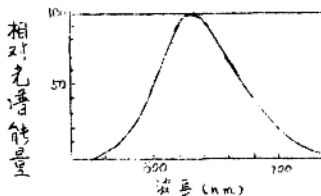


图 10. $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ 的光谱分布

活, 那么 Tb^{3+} 的发光和 Mn^{2+} 的发光共同存在, 它们的发光比例由它们的浓度比例来决定。将这种荧光粉和本文 4 (8) 中介绍过的 $Sr_{14}Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 以及卤磷酸钙荧光粉混合使用, 开发了色温度在 $3000\sim 5000K$ 的范围中显色指数 95 左右、光效 $66lm/w$ 左右的荧光灯。此外, 据报道还有用 $Ce^{3+}-Mn^{2+}$ 共同激活 Sr -氯磷灰石的荧光粉。

$Eu^{2+}-Mn^{2+}$, $Ce^{3+}-Mn^{2+}$ 的共激活, 在很多种的母体组成中有实现的可能性。它将是今后新荧光粉开发的一个关键技术。

6. 结束语

以上介绍了近年来崭露头角的稀土类激活的荧光粉的大概情况。本文中并没有谈到很早就开发的由 Ce^{3+} 单独激活的荧光粉。但是也有象 YAG (钇铝石榴石): Ce^{3+} 那样今后有可能应用的荧光粉。

自从稀土类荧光粉在荧光灯上正式使用以来, 虽然日子不长, 但是它的应用范围却飞速地扩大。尽管这样, 目前还不能说在荧光粉以及灯泡制造工艺方面技术已臻完善。虽然荧光粉具有极其良好的特性, 但是在荧光灯的应用上, 也有许多荧光粉的特性未能充分地发挥出来。今后新的荧光粉还将不断地被开发出来, 与此同时, 改进灯泡制造工艺, 以便将质量稳定的荧光粉和稀土类激活荧光粉的特性充分发挥出来这一点也很重要。

要提高三基色荧光灯的特性, 由 Eu^{2+} 发光的蓝色荧光粉的改进特别重要。此外, 在显色性要求不高的场合所使用的高光效低显色荧光灯用荧光粉方面, 希望开发发光峰值在 570 毫微米和 446 毫微米附近的狭窄谱带发光的荧光粉。

尽管依靠荧光粉的大量生产和制造工艺的改进将来有可能降低成本, 但是稀土类激活荧光粉的高价状况却难以改变。从晶体组成

来考虑，这是没有办法的事情。因此，怎样尽可能少地使用稀土类激活荧光粉而最充分地发挥它们的特性，这是今后荧光灯设计上最重要的课题。

随着荧光粉研究开发工作的进一步活跃开展，其结果必定是新的稀土类激活荧光粉不断地被开发，新的灯泡不断地出现。

注：斯托克斯定理——由发光物质发射出来的辐射波长，等于或大于激发此物质所用的辐射波长。

六、灯 用 钨 丝

1. 前言

自从1908年柯力吉(Goolidge)制成的钨丝作为灯丝材料使用以来，人们相继发明了真空白炽灯、充气白炽灯、双螺旋白炽灯以及磨砂白炽灯，在提高灯泡的亮度与寿命方面也不断地努力。与此同时，钨丝的掺杂剂也从氧化钍(TiO_2)向氧化钾(K_2O)、氧化硅(SiO_2)系，再向氧化铝(Al_2O_3)、氧化钾、氧化硅系发展，钨丝的不下垂性的改进不断地取得进展。

从1959年充碘钨灯开始实用以来，白炽灯在高光效，长寿命方面显示了更加飞速的发展。随着这种发展，钨灯丝的使用温度急速上升，同时对钨丝的耐震性也提出了较高的要求。例如，钨灯不仅应用于普通照明、摄影和放映，而且还应用于复印机的曝光、特殊光学仪器以及汽车灯等，使用条件严格而又各不相同。

钨的质量的改进和提高工作是在不断地进行的。一进入十九世纪六十年代,钨的研究就随着电子显微镜和微量分析技术的进步而更加活跃。人们对掺杂剂在钨丝中的存在形态和不下垂结构形成的机理逐渐获得了充分的认识。接着人们又不断地努力研究制造技术的改进。本文主要介绍与钨有关的最近的技术进展:如掺杂剂的添加效果和钨丝特性的关系、灯丝的寿命和变形,以及卤钨灯的发黑和钨丝的耐震性等。

2. 不下垂结构的形成和掺杂剂的关系

添加了氧化铝、氧化钾和氧化硅系掺杂剂的钨丝形成具有楔形晶界的二次再结晶结构(不下垂结构)。关于钨丝中掺杂剂的迁移,人们历来认为掺杂剂在加热时从纤维晶界析出,形成掺杂管。掺杂管的作用是抑制晶粒间钨丝轴方向上生长,提高再结晶温度,形成长而大的再结晶晶粒。由于在添加氧化钾和氧化硅的同时再添加氧化铝具有更加理想的掺杂效果,所以有人认为氧化铝在掺杂效果中起了主要的作用。

随着电子显微镜的进步,对直径 $\phi 67$ 毫米、 $\phi 18$ 毫米等的钨丝可以进行薄膜的直接透过观察。通过观察,看到再结晶的钨丝中排列着 $100\sim 1000\text{\AA}$ 的微小孔。采用扫描式电子显微镜,能够很容易观察到再结晶晶界断面上这些微小孔的排列状态。有人将这些在掺杂钨丝中所特有的、由掺杂剂或者掺杂剂的反应生成物而形成的微小孔隙称为“掺杂孔”。

测定再结晶晶粒的长度 L 和宽度 W ,调查平均再结晶晶粒的形状(L/W)和排列掺杂孔的密度以及钨丝中钾含量的关系,其结果如图1所示。从图中可以看出,钾含量越是多,掺杂孔的排列密度越是增加,长而大的再结晶晶粒,即不下垂结构越是容易形成。但

是也可以看出，钾含量在约 40PPm

以下，长而大的再结晶晶粒形成很困难；反之，钾含量如过多，掺杂孔的排列密度就会增加，并抑制晶粒长大成为微小的再结晶晶粒，造成钨丝的熔断电流下降。这说明在排列掺杂孔的形成中，钾含量的多少起了特别重要的作用。钾与钨相比，原子半径大，在钨的晶格中移动比较困难。此外，钾的沸点低（774°C），在高温中具有很高的

蒸气压（1400°C 中 140 个大气压）。根据上述这些事实可以认为在热处理时，排列掺杂孔的形成主要是由于钨丝中钾的蒸发的缘故。塞尔（H. G. Sell）等人采用俄歇电子光谱分析法进行分析，获得的结果是在钨的晶界破断面存在着原子状的钾，但是没有发现铝和硅。

3. 钨丝制造工艺中的掺杂剂添加效果

铝、钾、硅系掺杂剂通常是在与 W_4O_{11} 相近的蓝色氧化物（Blue Oxide）或 WO_3 组成的黄色氧化物（Yellow Oxide）中添加水溶液状的 H_2SiO_3 ， K_2SiO_3 ， KCl ， $AlCl_3$ 或 $Al(NO_3)_3$ 。因为这些掺杂剂是以氧化物的形状而存在的，所以习惯上把它们称为 Al_2O_3 ， K_2O ， SiO_2 掺杂。经过掺杂的钨氧化物在 550~850°C 温度范围中还原成钨后，用氢氟酸（HF）清洗，除去钨粉周围的掺杂剂。按上述工艺制造的钨粉末的性质是决定钨丝特性的重要因素。根据一些专家的研究结果，在粉末的粒度分布

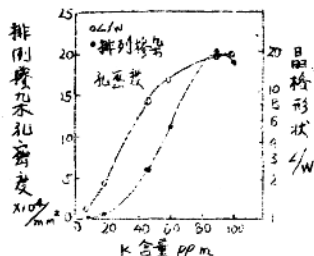


图 1. 钨丝中的钾含量和再结晶晶粒形状 (L/W) 以及排列掺杂孔密度的关系

和钾含量的控制方面，硅和铝的添加是不可缺少的，特别是随着铝添加量的增加，粉末中的钾含量相应提高，从而说明铝添加起了主要的作用。

将用氢氟酸洗净的钨粉末压制成棒状后先进行预烧结，然后在氢气氛(H_2)中通电烧结。图2表示的是掺杂剂在烧结过程中挥发状况以及在烧结体中残留

多少的调查结果。硅在 $1500\sim 1850^\circ C$ 范围中急剧挥发，粉末中的含有量降低到最初的10%以下，而铝和钾在 $1500\sim 2150^\circ C$ 之间，只挥发了粉末中原含有量的10%。但是当温度上升到 $2150^\circ C$ 以上时，铝含量急剧减少，

只残留10PPM，甚至更少。钾即使在 $3000^\circ C$ 的烧结后，残留量仍为粉末中原含有量的60~70%。钨丝中掺杂剂的残留量和烧结体中的残留量是一致的，左右钨丝和灯丝特性的掺杂剂含量由烧结体决定。通过观察，可以看到，在经过掺杂的烧结体中除了有1~3毫米的烧结孔以外，还有许多0.4~1.2毫米的微孔，大的烧结孔中也残留有掺杂剂，因此须将全体大小孔洞都作为掺杂孔对待。

烧结体中存在的掺杂孔在锻造加工和拉丝加工时会产生形变，掺杂孔向加工方向延伸并且扁平化。掺杂孔少的烧结体纤维状结构很发达，掺杂孔逐渐在加工方向上顺序排列。因加工而扁平化的、分离的掺杂孔，通过热处理产生与断面缩小率相应的形状变化。尽

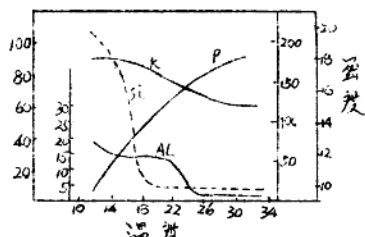


图2. 钨烧结中的密度和掺杂剂的变化