

碱金属蒸汽灯内管壁早期发黑的研究

方无忌 王焕灯 于开义
钱玉兰 金庭臻 李新娣

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文研究了影响钾汞灯、钠铷灯和钾铷灯等碱金属蒸汽灯内管壁早期发黑的机制,并提出了改进意见。

Study on early blacking of the internal tube wall of alkali metal vapor lamps

Fang Wuji Wang Huandeng Yu Kaiyi
Qian Yulan Jin Tingzhen Li Xindi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Mechanism for early blacking in alkalimetal vapor lamps, such as potassium-mercury lamp, sodium-rubidium lamp and potassium-rubidium lamp, is discussed, and suggestions for improvement are given.

我们研制了碱金属蒸汽灯,它在可见和近红外光谱区有较强的辐射,而紫外输出很低,光泵效率可达9%^[1]。这些优点都是目前小型固体激光器常用光源(如氙灯、氩灯和碘钨灯等)所不具备的。此外,碱金属蒸汽灯可以运用于空间通讯等方面^[2]。

我们所研制的供小型固体激光器用的碱金属蒸汽灯有:钾汞灯、钾铷灯和钠铷灯,是以石英材料作外壳,内管(即放电管)采用 $\phi 8 \times 80$ 毫米的透明多晶氧化铝陶瓷管,其结构如图1所示。在脉冲重复频率 $f=5 \sim 10$ 次/秒,平均功率为460瓦,脉冲峰值功率数万瓦的点燃条件下,工作几个小时后,发现灯的透明陶瓷内管壁有严重发黑的现象,其发黑部位见图2。由此大大地影响灯的光效和寿命。因此,弄清灯管内壁早期发黑的原

因,是我们研究碱金属蒸汽灯的一个重要课题。

J. E. Creedon^[3]对碱金属蒸汽灯的发黑问题作过一些研究。我们也选择了几支内管



图1 碱金属蒸汽灯的结构

- 1—石英外套管(抽真空); 2—双铅带;
- 3—玻璃焊料封接区; 4—铯帽; 5—阴极;
- 6—陶瓷内灯管; 7—阳极; 8—铯排气管;
- 9—铅筒; 10—气泡; 11—铅片

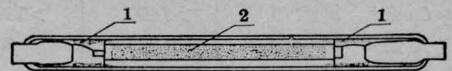


图2 灯内管发黑部位

- 1—内管渗漏的钾(或钠、铷)附着在外管的内壁上;
- 2—内管壁发黑部位(黑点越密发黑越严重)

收稿日期: 1980年12月8日。

壁发黑较严重的灯作为样品，进行了检测分析，得到一些初步结果。

的情况也较为严重。最后是由于碱金属从内管中渗出并附着在外管的内壁上而寿命终止(见图2)。

一、样品灯的工作状况

我们选用的四支样品灯的编号、灯类别、填充物质的填充量、电极材料、工作条件等均列在表1中。

表中指明，用4-8号和D-9-27号灯测出了激光输出随灯的充电电压变化的特性曲线。而11-0-5号灯从一开始就工作在激光输出最佳的电压1050伏，测其在这种条件下的寿命，工作时间比其它几支长一些，发黑

二、测试结果与分析

用SMI-300离子探针对4-8、11-0-5和D-9-27号灯的内管壁发黑区进行了分析，其结果列于表2。从表看出，4-8号钾铷灯发黑部位的钾、铷、钠的含量比未发黑部位的高；D-9-27号钾灯发黑部位的汞、铷、钾的含量比未发黑部位的高。4-3号灯用俄歇能谱仪对内管壁发黑区进行扫描分析，其扫描

表1 样品灯的工作条件*

灯号	灯型	填充量					电极材料	工作条件			实验目的	寿命(小时)	通断周期(次)
		K (毫克)	Na (毫克)	Rb (毫克)	Hg (毫克)	Xe (托)		预电离 电流 (毫安)	激光阈 值电压 (伏)	工作电压 (伏)			
4-8	K-Rb-Xe	2	—	2	—	40	Ce-W	470	300	450~1200	测激光输出特性曲线	4	1
11-0-5	K-Hg	2	—	—	15	40	氧化物	450	345	1050	寿命实验	8	3
D-9-27	K-Hg	2	—	—	15	40	Ce-W	—	325	600~1275	测激光输出特性曲线	5	1
4-3	Na-Rb-Xe	—	3	2	15	40	Ce-W	—	480	600~750	测激光输出特性曲线	0.5	1

* 点灯能源网路为四节方波仿真线， $L_4=10$ 微亨 $C_4=8$ 微法 工作频率 $f=10$ 次/秒

表2 表面发黑区离子探针定性分析

样品编号	4-8 号		11-0-5 号		D-9-27 号		空白	石墨	
	K、Re、Xe、Ce-W 电极		K、Hg、Xe、氧化物电极		K、Hg、Xe、Ce-W 电极				
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 1	
	流 强 $\times 10^{-16}$ (安培)								
元 素	C 12 ⁺	4.2	2.4	57	25	30	14	11	15
	O 16 ⁺	45	29	46	36	30	80	6	2.2
	Na 23 ⁺	190	74	69	48	84	240	39	16
	Mg 24 ⁺	140	38	67	38	80	220	120	15
	Si 28 ⁺	30	18	—	33	有干扰	120	70	5.2
	K 39 ⁺	810	850	>1400	>1400	>1400	370	60	16
	Ca 40 ⁺	710	>1400	>1400	720	760	620	720	4
	Al 27 ⁺	450	370	350	260	420	760	240	—
	Rb 85 ⁺	510	790	23	34	140	31	—	—
	Sr 88 ⁺	140	170	85	62	60	120	120	—
	Ba 138 ⁺	110	180	>1400	>1400	60	86	110	—
	Zr 90 ⁺	—	—	810	760	有干扰	有干扰	—	—
Hg 202 ⁺	—	—	—	—	7	0.7	—	—	

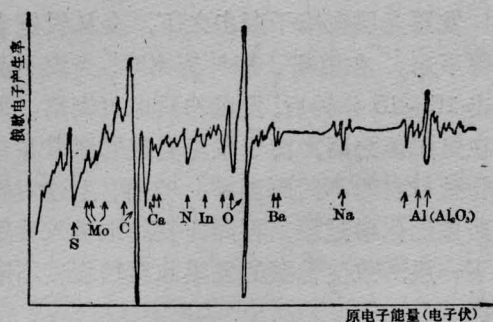


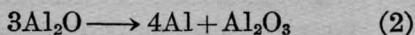
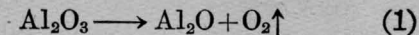
图3 表面发黑俄歇能谱仪扫描曲线

灯号: 4-3 灯型: 钠钨钨灯 电极材料: Ce-W 填充量: Na-3毫克, Rb-2毫克, Hg-15毫克, Xe-40托

曲线见图3。从这条曲线看出,在管壁表层内含有大量的碳、钙、氧、钡、钠和铝。对表2和图3所示的这些结果进行分析,结合我们的具体实验条件和实验过程中的观察,认为碱金属蒸汽灯内管壁早期发黑是由下列几种原因造成的:

① 管壁材料热分解

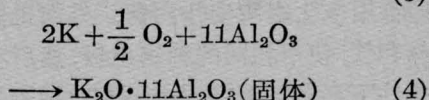
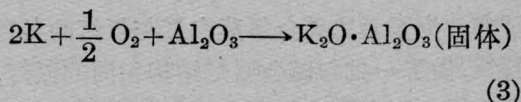
用透明多晶氧化铝陶瓷材料作放电管的管壁材料,管壁工作温度是不允许超过1250°C的。若超过这个温度就会引起管壁材料的热分解^[4],其化学反应式是:



陶瓷氧化铝(Al_2O_3)热分解后,所生成的挥发性氧化亚铝(Al_2O)再继续分解为氧化铝和铝,然后沉积在管壁内,使管壁发黑,图3曲线上就出现了氧和铝的谱峰,就说明这个原因。我们还用HSW-71型双波长红外比色温度计实测得管中央的最高温度为1300°C,事实说明了在这样的高温、高负载运转条件下,(1)、(2)式所示的热分解化学反应是存在的。

② 碱金属与管壁材料的化学反应

如果灯中存在杂质气体,特别是存在氧气,就会使碱金属和多晶氧化铝管在高温下发生化学反应^[6]。例如,钾、氧和 Al_2O_3 通过如下反应:



将形成 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 β -氧化铝($\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)。这种反应将使管壁被腐蚀而发黑。其他碱金属如钠、铷与 Al_2O_3 也会发生类似的化学反应。因此在表2和图3曲线上出现钾、钠、铷等碱金属物质。

实际上,从目前的制灯工艺过程来看,有许多环节都会使氧气残留于内管。例如,氧化铝的管壁材料和油蒸气的高温热分解;零件、填充物质及内管去气不彻底;玻璃焊料中氧化物成分的分解、氙气不纯等。即使灯管内没有氧气残存,但由于灯在运转过程中始终处于高温状态,而碱金属的性质又十分活泼,也能与管壁材料发生化学反应,对管壁材料起腐蚀作用。

③ 油蒸汽对管壁发黑的影响

在图3曲线上,有明显的碳和氧的俄歇能谱峰,除上述氧化铝管壁材料热分解出来的氧外,还有油蒸汽在灯高温运转时分解出氧和碳。这是灯内管壁发黑的又一个因素,而油主要是蒸馏碱金属时残留的。

④ 电极溅散的影响

我们使用了两种电极材料,一种是浸渍了锆酸钡电子粉的氧化物电极材料,如11-0-5号灯;一种是锻打的铈钨电极材料,如4-3、4-8和D-9-27号灯。就电子发射性能而言,氧化物电极应该优于铈钨电极材料。但是我们的灯是在脉冲重复频率条件下使用,脉冲电流很大,结构疏松的氧化物电极就显得不耐轰击。从表2数据和图3中看出,4-3、4-8和D-9-27号等用铈钨材料作电极,在灯管发黑部位未发现有铈、钨溅散的迹象,而使用氧化物电极的11-0-5号灯在发黑区中钡、锆的含量就相当高。

这种看法在我们的实验观察中可以得到

证实。为了对比碱金属蒸汽灯与氙灯的各种特性,做了一批与碱金属灯结构相同的氙灯,即都用氧化铝陶瓷作内管,外面也做有石英外套管,使用相同的铯钨电极,然后在相同的条件下点燃。结果是钾汞灯、钾铷灯和钠铷灯都出现管壁发黑现象,而氙灯的灯管内壁未出现发黑现象。这个对比说明,确实是内管填充的钾、铷、钠等碱金属物质使灯管发黑,而铯钨电极在我们的使用条件下几乎是不溅散的。

⑤ 玻璃焊料成份的分解

表2和图3曲线上Ca是玻璃焊料中CaO所分解出来的。

三、讨 论

碱金属蒸汽灯在高温运转下产生化学反应,在内管壁上形成了一个成份复杂的发黑壳层,它包括管壁材料热分解的产物(Al和 Al_2O_3)、碱金属与管壁材料高温化学反应的产物($K_2O \cdot Al_2O_3$ 和 β -氧化铝)、油蒸汽热分解的产物(碳)等等。若使用氧化物电极,还包括有电极溅散物。

形成的发黑壳层不但使碱金属量减少,缩短了灯的寿命,而且引起管壁失透,灯的光效下降。管壁由于发黑,吸热效应加剧,管壁温度更高,这又进一步加剧了化学反应。

发黑壳层在离子轰击之下,会从管壁上脱落下来。在用离子探针探测时,当离子流轰击10~15分钟后,发黑物质即可剥离。或者在灯熄弧之后,由于发黑壳层的膨胀系数与管壁材料的不同而剥离。这样,上述对管壁腐蚀的化学过程,再周而复始地进入管壁的下一层,致使管壁的发黑和腐蚀程度不断加深。

要提高灯的光效和寿命,必须避免上述化学反应的发生。这需要减少灯的管壁功率负载,控制灯管管壁温度在 $1250^\circ C$ 以下;严格制灯工艺,使氧气、油蒸汽等杂质气体尽量少地沾污灯的零件,或残留于灯内。采用氩气保护的操作工艺从原理上讲是提高灯寿命的积极措施。此外可以将多晶氧化铝用无机助溶剂进行化学抛光,或采用单晶氧化铝即白宝石管制作内灯管,也是克服灯管发黑的有效途径。

参 考 文 献

- [1] Bayha W. T.; *IEEE Trans. Electron Devices*, 1970, **ED-17**, 612.
- [2] J. D. Barry; *Optics and Laser Technology*, 1977 (Oct.), 207.
- [3] J. E. Creedon; *IEEE Conference Record of 1970 Conference on Electron Device Techniques*, 161.
- [4] 洪永清等;《电光源通讯》, 1980, No. 3.
- [5] 王焕灯等;《激光》, 1981, **8**, No 5.
- [6] AD-B009109.