

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 61/073

H01J 61/82

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94117905.2

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1069440C

[22] 申请日 1994. 10. 7 [24] 颁证日 2001. 5. 2

[21] 申请号 94117905.2

[30] 优先权

[32] 1993. 10. 7 [33] BR [31] 09301051

[73] 专利权人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 M · F · C · 威廉森

P · D · 古德尔 W · 范尔克

[56] 参考文献

EP0136726 1985. 4. 10 H01J61/073

审查员 郭永菊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

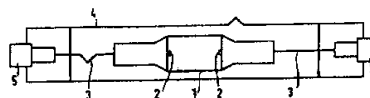
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 高压金属卤化物放电灯

[57] 摘要

一种高压金属卤化物放电灯,具有设在透光灯管(1)中的钨电极(2),该灯管以真空密闭的方式封接。电极(2)包括分布于其块体内的发射体,并由选自氧化铟和氧化锆的第一氧化物和选自氧化钇、氧化镧、氧化铈、氧化铪的第二氧化物构成,并且实际上没有氧化钍。本放电灯在整个灯的寿命中使最初的光输出亮度维持在一个高的程度。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种高压金属卤化物放电灯, 设置有以真空密闭方式封接的透光灯管(1), 并含有带稀有气体和金属卤化物的电离填充物; 其中钨电极(2)与通过灯管引出的电流导体(3)相连接, 电极设有氧化物电子发射体, 其特征在于电极(2)包括分布在其块体内的选自氧化铪和氧化锆的第一氧化物和选自氧化钇, 氧化镧、氧化铈、氧化铈的第二氧化物; 并且没有氧化钍, 而第二氧化物在第一和第二氧化物总和中所占的比例为 $M \text{ mol}\%$, 其中:

当第一氧化物为 HfO_2 , 第二氧化物为 Y_2O_3 时, $M = 5-60 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 ZrO_2 , 第二氧化物为 Y_2O_3 时, $M = 5-65 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 HfO_2 , 第二氧化物为 La_2O_3 时, $M = 30-40 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 ZrO_2 , 第二氧化物为 La_2O_3 时, $M = 30-40 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 HfO_2 , 第二氧化物为 Ce_2O_3 时, $M = 25-40 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 ZrO_2 , 第二氧化物为 Ce_2O_3 时, $M = 30-35 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 HfO_2 , 第二氧化物为 Sc_2O_3 时, $M = 5-44 \text{ mol}\%$;

当第一氧化物为 ZrO_2 , 第二氧化物为 Sc_2O_3 时, $M = 5-44 \text{ mol}\%$.

2. 根据权利要求 1 的高压金属卤化物放电灯, 其特征在于, 当氧化钇作为第二氧化物时, 添加的第一氧化物的量最高至第二氧化物的 2.33 倍, 当氧化镧和氧化铈作为第二氧化物时, 添加的第一氧化物的量为第二氧化物的 2 倍。

3. 根据权利要求 1 或 2 的高压金属卤化物放电灯, 其特征在于氧化铪是第一氧化物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的高压金属卤化物放电灯, 其特征在于氧化物电子发射体占电极的 10% 重量。

5. 根据权利要求 4 的高压金属卤化物放电灯, 其特征在于所

述灯含有的金属卤化物选自卤化钪和稀土卤化物，氧化物电子发射体占电极的 5%重量。

6. 根据权利要求 5 的高压金属卤化物放电灯，其特征在于氧化物电子发射体占电极的 2%重量。

高压金属卤化物放电灯

本发明涉及一种具有透光灯管的高压金属卤化物放电灯，该灯管采用真空密闭的方式封接并含有带惰性气体和金属卤化物的电离填充物，其中钨电极与通过灯管引出的电流导体相连接，电极设有氧化物电子发射体。

这种高压金属卤化物放电灯已公知于US4574219。在靠近已知的灯电极的悬空端设有，例如覆盖有钨和金属氧化物的金属陶瓷，该金属氧化物选自钪、铝、镧、钍、铀和锆的氧化物以及它们的混和物，在这种情况下金属陶瓷含有2-30%重量的金属氧化物。

这些电极的目的是使灯能够在点燃后快速地进入工作状态，避免前期的辉光放电。为了这一目的，金属陶瓷是多孔的，以使电极有低的热导率从而迅速达到其工作温度。

电极结构的复杂性和因此而来的复杂的电极制造构成了已知灯的缺陷。已知灯的另一个缺陷是放射性氧化钍的使用。这就使得在灯的生产过程和电极的生产过程中以及在灯的寿命终结时，周围环境恶化。再一个缺陷是当使用的氧化物不是氧化钍时，发射体会比较快的耗尽。

发射体通常存在于放电灯的电极中或电极上以便于电子的发射。有发射体与没有发射体的电极材料相比具有较低的逸出功的

比例，在工作中电极将呈现较低的温度，那么电极材料的蒸发和灯管上蒸气的淀积就很小，其结果是灯具有较高的变化维持性：在灯的整个寿命内其初始发光效率(lm/w)被很好的维持。特别是有害的氧化钍具有低逸出功。

EP0136726-A2 公开了一种发射极使用相似氧化材料的高压钠放电灯，在电极中或电极上存在一种或若干种钇、镧、铈、铊、钍、铍和铀的氧化物，这些氧化物比有时在高压钠放电灯中用来作为发射体的氧化钡更为稳定，所以被认为可减少灯管中钠的损失。

US3700951公开了具有耐熔电极的高压钠和高压汞放电灯，耐熔电极的发射体设置在这些电极的每一个悬空端的柱体中，发射体由钨、钼或钽与选自镧系元素和钍的第一金属和选自原子序数为22-28，44-46，76-78的元素的第二金属制成，所说的第一和第二金属的合金润湿钨、钼或钽，这些灯具有与上述第一种灯相同的缺陷。

US4303848公开了一种烧结体放置在钨电极棒上的高压放电灯，该烧结体由钨、钼、钽及其混合物与钇、锆、铝氧化物及其混合物以及作为发射体的碱土化合物制成。这里氧化物的作用是取代氧化钍以防止碱土化合物与金属之间的接触，因而使用了高达30%重量的相当大量的氧化物。

本发明的目的是提供一种起始段落所述类型的高压金属卤化物放电灯，它的电极实际上没有氧化钍，同时该灯所具有比较高的发光维持性。

根据本发明，这一目的是这样实现的，电极包括分布在其内

的选自氧化铪和氧化锆的第一氧化物和选自氧化钇、氧化镧、氧化铈和氧化铈的第二氧化物，并且实际上没有氧化钍，而第二氧化物在第一和第二氧化物总和中占M克分子(mole)百分比，M所具有的数值到在表1中：

表 1

第一氧化物(I)	第二氧化物(II)	M (mole % II)
HfO ₂	Y ₂ O ₃	5-60
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	5-65
HfO ₂	La ₂ O ₃	30-40
ZrO ₂	La ₂ O ₃	30-40
HfO ₂	Ce ₂ O ₃	25-40
ZrO ₂	Ce ₂ O ₃	30-35
HfO ₂	Sc ₂ O ₃	5-44
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	5-44

当灯含有多于一种的第二氧化物时，每一个第二氧化物各具有其克分子百分比M与之成比例的第一氧化物的含量，例如灯含有Y₂O₃和La₂O₃及第一氧化物M^IO₂，那么克分子百分比My=Y₂O₃*100%/(Y₂O₃+{M^IO₂})和M_{La}=La₂O₃*100%/(La₂O₃+{M^IO₂})遵守表中数值，总(克分子)量M^IO₂= {M^IO₂}+ [M^IO₂]。

当灯有两种第一氧化物时，第二氧化物的(克分子)百分含量按与第二氧化物其各自的每一种第一氧化物含量的总和成比例地给出。例如灯含有 Y_2O_3 和两种第一氧化物，则

$$My = Y_2O_3 * 100\% / (HfO_2 + Y_2O_3 + ZrO_2) = 5-60$$

根据本发明的高压金属卤化物放电灯的电极实质上没有氧化钪，尽管如此，灯仍具有良好的发光维持性。这是很明显的，因为第一氧化物具有比较高的逸出功A(eV)，它仅略低于钨但高于氧化钪，这一点从表2中可清楚地看出。

表 2

材料	A (eV)
W	4.5
ZrO ₂	4
HfO ₂	3.8
ThO ₂	2.6

根据上述数据，可以推断出第一氧化物不适合发射使用的要求，尤其不适合本发明的目的。第一氧化物由于其电子发射困难，会产生比较高的电极温度，钨蒸气压会比较高并使灯管快地变黑。

第二氧化物比第一氧化物具有低得多的逸出功，但略高于ThO₂，这一点从表3可清楚地看到。

表 3

材料	A (eV)
Y_2O_3	2.8
La_2O_3	3.1
Ce_2O_3	3.2
ThO_2	2.6

然而，第二氧化物在高温条件下具有比较高的挥发性，例如，当以30%体积含量分布遍及钨电极整体时，在真空中、2625K 和 2775K加热10小时后，发现氧化钇分别损失了其自身质量的39.85%和79.2%。灯管上淀积的白色氧化物与淀积的黑色钨相比，对灯的发光维持性实际上损害很小，但具有作为其发射体的第二氧化物的电极将很快消耗掉它的发射体。

惊奇的是，钨电极中的第一氧化物和第二氧化物的组合导致比较少的发射体材料的损失，这一点已经被表4所列的电极在加热炉中真空加热10个小时的试验证实。

表 4

电极	体积%氧化物	M (mole %)	Δm_{2625K} (%)	Δm_{2775K} (%)
W + Y ₂ O ₃	30	100	39.85	79.2
W + HfO ₂	30	0	8.0	11.5
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	30	20	8.0	8.1
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	30	43	14.6	20
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	30	57	8.85	12.0
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	7	25	6.85	6.95
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	7	33	4.1	5.3
W + Y ₂ O ₃ + HfO ₂	7	50	7.1	9.1

表4示出了本发明的灯电极与仅含有氧化钇的电极相比，其发射极材料在温度为2625K和2775K时，质量损失 Δm_{2625K} Δm_{2775K} K是非常小的。需要注意的是这样一种情况，所有类型的灯在正常工作状态不会达到2800K的温度。所以，这种温度和真空条件仅仅是为了在短期试验中获得发射体材料稳定性的清晰显示。

在有氧化铪存在的情况下(表4中第3到8行)，氧化物的损失比不存在这种氧化物(第1行)要低的多，这是非常明显的。更明显的是，当氧化物含量为比较低的7%体积的情况下(第6至8行)，氧化物的损失很低，甚至低于电极中仅有的其自身损失非常小的氧化铪(第2行)的损失。

业已发现，在很宽的化学配比范围内，氧化铪和氧化钇产生具有氟石类型结构的稳定的氧化物混合物。这可以解释在宽的混合范围内这些氧化物可以成功地作为电极的发射体材料来使用。第一和第二氧化物的其它组合在或靠近组成 $M^{II}{}_2M^I{}_2O_7$ 处也会产生稳定的氧化物混合物和/或稳定的混合氧化物，虽然这些混合的氧化物中各成分具有不同的溶解度，在这里 M^{II} 是第二氧化物金属， M^I 是第一氧化物金属。这样的稳定的混合氧化物可以有氟石，烧绿石或别的结晶类型的结构。通常混合氧化物比相应的第二氧化物具有较高的熔点和/或较低蒸气压。

在本发明的实际灯里，发射体通常将选用比较高的第二氧化物含量，因为它有比较低的逸出功。另一方面，由于在较低含量的情况下电极的发射材料损失较低，这样可对发射体进行优选。当氧化钇作为第二氧化物使用时，优选向第二氧化物中添加等量于第二氧化物或最高至 2.33 倍于第二氧化物的量的第一氧化物 ($M=30-50\text{mole}\%$)。当氧化铪作为第二氧化物使用时，优选向第二氧化物中添加略低于第二氧化物的量的或最高至 2 倍于第二氧化物量的第一氧化物 ($M=30-44\text{mole}\%$)。当使用不同的第二氧化物时，优选向第二氧化物中添加的第一氧化物的量近似为第二氧化物的量的 2 倍 ($M \approx 33\text{mole}\%$)。当氧化镧和氧化铈作为第二氧化物时，添加的第一氧化物的量约为第二氧化物的 2 倍。

第一和第二氧化物的其它组合的类似数据列在表 4a 中。

表 4a

	体积%氧化物	M (mole %)	Δm_{1625K} (%)	Δm_{2775K} (%)
W + Sc_2O_3	30	100		72.1
W + Sc_2O_3 + ZrO_2	30	20		9.6
W + Sc_2O_3 + ZrO_2	30	40		9.9

W + Sc ₂ O ₃ + ZrO ₂	8	40		5.2
W + Sc ₂ O ₃ + ZrO ₂	30	40		7.3
W + La ₂ O ₃	30	100	> 80	
W + Ce ₂ O ₃	30	100	> 80	
W + La ₂ O ₃ + ZrO ₂	30	33	57.0	
W + La ₂ O ₃ + HfO ₂	30	33	45.0	
W + Ce ₂ O ₃ + ZrO ₂	30	33	39.2	
W + Ce ₂ O ₃ + HfO ₂	30	33	7.6	

本发明的另一个要点是发射体材料分布遍及电极整体，而不是象US4574219描述的所有实施例那样把发射体材料分布在电极表面的薄层中。发射体材料只有当沿着钨颗粒的边界传输到电极的表面时才会蒸发，但同时被蒸发掉的发射体材料可从电极块中补充。

电极结构也是重要的，因为在电极的贮存和灯的生产过程中被包封在钨内的发射体材料不能或基本不能受到周围空气的影响和污染和/或起因于例如潮湿的分解。此外，混合氧化物对这种影响的敏感性比其组份要小。这一点已被暴露于空气储存的La₂O₃、HfO₂颗粒、La₂O₃+HfO₂颗粒和La₂O₃颗粒的试验证明。储存48小时后，这些颗粒增重分别为0%，1.4%和2.99%。

这种结构的重要性还在于使高压金属放电灯的所期望的电极温度工作成为可能，所期望的电极温度是指压力包封的发射体材料在大气压力下被熔化的温度。由于钨的加入，发射材料除了在电极表面外，在其它的地方不可能改变成份。发射体材料的稳定性允许在大气压力下的比较高的温度进行电极的生产，如烧结步

骤。

电极中的发射体材料的量可以在宽范围中间选取，并取决于高压金属卤化物放电灯的类型。通常，1-30%体积就足够了，根据选取的氧化物这将导致最多不超过约10%重量。当体积含量为所述范围的低端区段时，可容易地得到发射体材料细致地分布在钨母体中的电极。在约25%体积以上较高区段，可见到钨母体中的发射体材料的网状结构的转变，这加速发射体材料向电极表面的传输。当在灯中使用稀土卤化物/或卤化铈作为可电离的充填物时，发射体材料的含量达到5%重量通常就够了，例如约2%重量；对于其它的高压金属卤化物放电灯，发射体材料的含量约为10%重量。在含有稀土卤化物的灯中产生循环过程即以相应的卤化物形式把第一和二氧化物返回至电极。

需要注意的是在本文中提过的US4574219涉及的灯中有用的氧化铝使用量太大时，对本发明的灯是有害的。首先发现这种氧化物在电极材料生产的加热工序过程中基本上被蒸发掉，其次发现这种氧化物导致材料结构的粗化。

现已表明，电极表面上发射体材料的损失可以通过扩散由块体给予补偿。如果电极表面发射材料的较快蒸发是由于具有高电极温度的灯工作状态而发生的以及发射体材料沿钨的颗粒边界的扩散不能满足补偿的要求，那么，可以使用比较高的发射体的含量，以便发射体材料部分地以网状结构存在，并以网络的方式加速传输至电极表面。

由粉末冶金烧结制造的电极已被用于试验发射体材料。粉末材料可通过多种技术手段制造，如溶胶-凝胶的方法、球磨法等。

试验表明，已获得的电极的性能差异很小。烧结的电极非常适合小的材料含量和小的电极数量的情况。然而，根据本发明的灯优先选用拉伸材料制造的电极，它通过拉伸烧结棒获得。拉伸材料的特征在于钨晶体，钨晶体在线或棒的纵向的尺寸比其横向大的多。

电极的钨可含有常见的杂质和添加物，它们控制钨颗粒的生长，例如钾、铝、硅，其含量例如达钨的0.01%重量。

根据高压金属卤化物放电灯的类型，电极可以有各种形状和尺寸。电极在其悬空端或其邻近处可以有一个卷绕部分，例如钨线条，例如制作电极的钨材料。这种卷绕部分可以用来在灯工作期间在电极上提供期望的电极温度梯度或便于灯的点燃。另外，电极也可以在其悬空端为球状或半球状。

电极在灯管内的布置可以是相互接续或者相对而置。灯管可以由具有高 SiO_2 含量的玻璃制成，例如石英玻璃，或结晶材料如多晶氧化铝或蓝宝石。根据要求，灯管可以置于封闭的外部包封。

附图是根据本发明的高压金属卤化物放电灯的实施例的侧视图。

在图中，高压金属卤化物放电灯设有透光灯管1，在图中它由石英玻璃制成的真空密闭的方式封闭。灯管含有带惰性气体和金属卤化物的电离填充物。所示的灯的填充物包括水银、以及钠、铊、铟、铕、铈的碘化物和100毫巴氩。钨电极2设置在灯管内并与由钼制作的电流导体3相连接，电流导体3通过灯管引出。电极设有氧化的电流发射体。所示的灯具有石英玻璃外包封4，它载有灯头5。

电极2具有分布于其块体内的选自氧化铪、氧化锆的第一氧化物和选自氧化钇、氧化镧、氧化铈、氧化铈的第二氧化物，并且实际上没有氧化钍。第二氧化物占有第一氧化物和第二氧化物总和的M克分子百分比(M mole%)。M的数值列于表1中。

表 1

第一氧化物(I)	第二氧化物(II)	M (mole % II)
HfO ₂	Y ₂ O ₃	5-60
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	5-65
HfO ₂	La ₂ O ₃	30-40
ZrO ₂	La ₂ O ₃	30-40
HfO ₂	Ce ₂ O ₃	25-40
ZrO ₂	Ce ₂ O ₃	30-35
HfO ₂	Sc ₂ O ₃	5-44
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	5-44

所示的灯消耗75W的功率。

根据本发明制造的具有包括各种发射体材料的电极的灯与具有其它发射体材料的灯相比，其余别的有关特性是相同的。电极的制造是把钨粉末与有关的氧化物粉末混合。该混合物被致密和

烧结，获得厚 $360\mu\text{m}$ 的棒状电极，其密度高达理论密度的97%。不过较低密度的电极也可以使用在其它类型的灯上，如在填充物中不含有稀土金属和/或钪的灯。

使灯工作1000小时，测出其电极温度以及灯的发光维持性(维持性)。工作100小时后，每一种类型的灯被打开并测量不存在发射体材料的电极表层的厚度 d ，其结果列在表5中。

表 5

电极	T (K)	维持性(%)	d (μm)
W	2820	65	-
W + 2 vol% Y_2O_3	2760	72	330
W + 2 vol% HfO_2	2730	69	680
W + 2 vol% ThO_2	2710	80	250
W + 2 vol% ThO_2^*	2560	94	30
W + 1 vol% HfO_2 + 1 vol% Y_2O_3	2610	92	40

*取自拉伸线

从表5中可清楚地看到仅含有钨的电极有高电极温度，而且电极发射困难，发光维持性低。灯显示出的很重的变黑是由高温引起的钨的蒸发和淀积所致。

具有氧化钇或氧化钪的电极有稍低但仍然比较高的温度，导致比较差的维持性。就氧化钪而言其在电极的表面有很大的损耗。电极块体对氧化物的蒸发的补充是很慢的。

具有氧化钪的烧结电极有与具有氧化铪电极的相似的温度，但是提供了较好的维持性，而且耗尽深度比上述的灯小。

具有取自拉伸线的电极的灯有最低的电极温度和最高的维持性。与涂钨的烧结电极相比无论是温度上还是在维持性上都有显著的差别。

根据本发明的灯，它的电极温度仅比上一种灯高 50° 但比烧结的涂钪钨电极低 100° 。发光维持性与具有拉伸氧化钪电极的灯相似，但大大好于具有烧结的氧化钪电极的灯。而且耗尽深度很小。它的发射体材料的蒸发小而且大体上从块体中得到补充。在温度、耗尽深度及维持性方面，根据本发明的灯和仅含有第一氧化物或者仅含有第二氧化物的灯之间的区别是显著。这清楚地证明了这些氧化物有最佳的协同效果。

另外的一些灯具有作为电离填充物的稀有气体，水银以及碘化钠，碘化铯和碘化铷的混合物。这些灯有选自表6所示的电极。它们的灯工作1000小时后的维持性和发光效率，如表6中所示。

表 6

电极	维持性 (%)	η (%)
W + 18 vol% ThO ₂	92	74
W + 30 vol% (Y ₂ O ₃ + HfO ₂)	90	67
W + 30 vol% La ₂ Hf ₂ O ₇	95	75

从表6中可清楚地看出, 具有涂钽的电极的灯, 它的电极中的发射体仅稍好于具有 Y_2O_3/HfO_2 的灯中的发射体。 $La_2Hf_2O_7$ 甚至给出比氧化钽更好的维持性和发光效率。

说明书附图

