

УДК 533.9

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НАД АМАЛЬГАМОЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗРЯДНЫХ ЛАМПАХ

С. В. Гавриш

Специальное конструкторское бюро “Зенит”, 124489 Зеленоград, Москва
E-mail: svgavr@list.ru

Выполнен теоретический и численный анализ процесса испарения двухкомпонентных соединений в парах щелочных металлов в разрядных лампах. С использованием разработанной математической модели расчета давления насыщенных паров металла над амальгамой получены зависимости массовой доли компонентов в разрядном объеме от конструктивных параметров и теплофизических характеристик лампы.

Ключевые слова: давление насыщенных паров, амальгама, щелочной металл, разряд, плазмообразующая среда, ртуть, цезий.

В настоящее время источники излучения с разрядом в парах щелочных металлов широко используются как в гражданской [1], так и в оборонной [2] промышленности. В зависимости от области применения данных газоразрядных ламп диапазоны их спектрально-энергетических характеристик излучения существенно различаются. Одним из основных параметров, характеризующих процессы в разряде, является давление плазмообразующих компонентов, для определения которого необходимо учитывать два аспекта. Во-первых, существует непосредственная связь давления паров металлов с излучательными и электрическими характеристиками плазмы. Во-вторых, в условиях эксплуатации (принудительное или естественное охлаждение, влияние температуры окружающей среды, влияние отражающей системы и т. д.) характеристики лампы могут существенно отличаться от прогнозируемых. В настоящей работе предлагается метод расчета давления компонентов плазмообразующей среды для конкретной конструкции лампы в условиях эксплуатации.

Теоретический анализ кинетики испарения многокомпонентной смеси. Лампу с щелочными добавками можно представить в виде разрядного объема, сообщающегося с резервуаром, в котором находится излучающая металлическая добавка (ртуть, щелочной металл) в конденсированном состоянии. При работе разрядного источника резервуар нагревается до определенной температуры (температуры холодной точки $T_{х.т}$) и металл заполняет плазменный канал.

В случае однокомпонентного наполнителя в соответствии с правилом фаз Гиббса двухфазная равновесная система жидкий металл — пар имеет только одну степень свободы, поэтому при задании одного параметра однозначно определяются значения остальных характеристик системы, в том числе давления паров. Связь между параметрами состояния однокомпонентной двухфазной системы на линии раздела фаз жидкость — пар определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса [3]

$$\frac{dP_M}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{п} - V_{ж})},$$

где P_M — равновесное давление пара металла; T — температура жидкой фазы; ΔH — энтальпия испарения (парообразования); $V_{п}$, $V_{ж}$ — объемы пара и жидкости при температуре T и давлении, равном давлению насыщенного пара. Из приведенного уравнения

следует, что температура однокомпонентной двухфазной системы жидкость — пар однозначно определяет давление паровой фазы.

В источниках излучения с разрядом в парах щелочных металлов в качестве второго компонента наполнителя лампы часто используется ртуть или щелочной металл [1]. Компоненты наполнителя вводятся в разрядную трубку в виде амальгамы или несвязанных металлов, которые при дальнейшей технологической термообработке образуют соединения [4]. При возникновении однородного сплава двух металлов увеличивается число переменных, определяющих состояние равновесия системы. В этом случае давление насыщенного пара одного металла, так же как и общее давление, зависит не только от температуры, но и от состава сплава: $P_M = f(T, r)$ (r — молярная доля данного металла в сплаве; P_M — давление насыщенного пара данного металла над соединением).

Еще одно соотношение между давлением насыщенного пара металла и его концентрацией в сплаве следует из закономерностей для идеальных растворов (закона Рауля)

$$P_A = P_{0A}r_A, \quad P_B = P_{0B}r_B,$$

где P_{0A} , P_{0B} — давление насыщенного пара над чисто металлическими компонентами А и В.

Для реальных металлических растворов обычно имеют место отклонения от линейной зависимости между давлением пара и составом сплава, что обусловлено различием энергий взаимодействия частиц сплава.

В случае отклонения от закона Рауля для идеальных растворов необходимо заменить концентрации активностями a_i и ввести коэффициенты активности y_i каждого компонента:

$$P_i = a_i P_{0i}, \quad a_i = y_i r_i.$$

Особенности конструкции импульсных цезиевых ламп. Приведенные выше уравнения основаны на допущении, что во всем разрядном объеме температура (включая температуру холодной точки) одинакова. Однако при работе реальных источников излучения наблюдается градиент температуры как по радиусу, так и вдоль разрядного канала. Кроме того, заэлектродные области (балластные объемы) оказывают существенное влияние на теплофизическое состояние плазменного столба.

В настоящее время созданы источники излучения нового типа (в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне) с разрядом в смеси цезия (Cs), ртути (Hg) и ксенона (Xe), помещенной в сапфировую оболочку [5]. На рис. 1 приведена конструкция такого источника. Наполненная (Cs–Hg–Xe)-смесью сапфировая разрядная трубка (горелка) расположена во внешней оболочке (колбе) из того же материала. Пространство между горелкой и внешней колбой

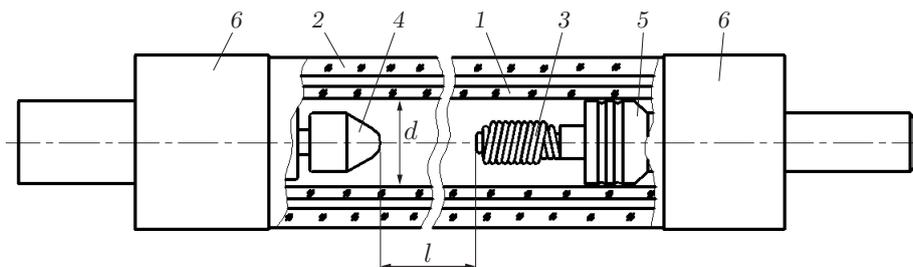


Рис. 1. Конструкция импульсной цезиевой лампы:

1 — сапфировая разрядная трубка; 2 — сапфировая оболочка; 3 — катод; 4 — анод; 5 — ниобиевый колпачок; 6 — коваровые токовводы внешней колбы; d , l — диаметр и длина разрядного канала

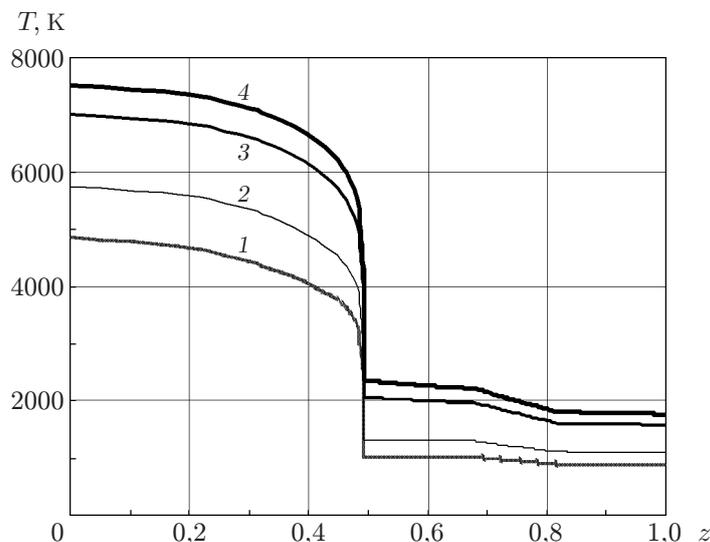


Рис. 2. Распределение температуры разряда в (Cs–Hg–Xe)-смеси, помещенной в сапфировую оболочку [5], при различных значениях удельной мощности разряда W :

1 — $W = 155$ Вт/см, 2 — $W = 320$ Вт/см, 3 — $W = 800$ Вт/см, 4 — $W = 1100$ Вт/см

заполнено газом с высокой теплопроводностью, например неонem. Принудительное охлаждение воздухом внешней оболочки позволяет снять тепловую нагрузку с горелки.

Очевидно, что такая сложная конструкция предполагает наличие радиального градиента температуры при работе лампы. На рис. 2 показано рассчитанное в работе [5] температурное поле (Cs–Hg–Xe)-лампы с двумя сапфировыми оболочками ($z = r/R_k$, где r — текущий радиус; R_k — радиус внешней колбы). В расчетах предполагалось, что давление плазмообразующей среды равно $P = 0,5$ МПа при соотношениях компонентов Cs и Hg, Cs и Xe 1,0 и 1,5 соответственно; коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности лампы — $0,001$ Вт/(см² · К); радиус разрядного канала $R = 0,35$ см; толщины внутренней и внешней оболочек — $0,13$ см; ширина зазора — $0,1$ см. Частота следования токовых импульсов составляла 500 Гц при их длительности 120 мкс. Предполагалось, что пространство между оболочками заполнено смесью гелия с неонem, в которой молярная доля гелия составляла $0,6$.

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что при изменении электрической мощности от 155 до 1100 Вт/см температура в центре разряда T_p изменяется от 4800 до 7500 К, а температура разрядной трубки — от 1000 до 2250 К. На рис. 2 видно, что тепловое поле разряда имеет пологий фронт до значения $0,7R$. Затем температура резко уменьшается, что обусловлено влиянием оболочки, ограничивающей разряд. Очевидно, что в результате изменения давления компонентов будет изменяться градиент температуры в плазмообразующей среде.

В качестве пускового газа в разрядных источниках ИК-диапазона обычно используется ксенон при давлении 20 мм рт. ст. [1]. Наличие неконденсирующихся газов в парах приводит к появлению градиента концентраций и парциальных давлений в паровой области [6]. Однако в рассматриваемом случае вследствие низкого давления ксенона в разряде можно принять допущение, что испарение происходит в вакууме.

С учетом сказанного выше сформулируем систему уравнений, с использованием которой можно рассчитать давление компонентов над сплавом в реальном разрядном источнике. В качестве примера рассмотрим амальгаму щелочного металла. Однако разработанная

расчетная модель может быть распространена на различные двухкомпонентные смеси щелочных металлов, так как они образуют соединения и их свойства описываются законом Рауля [3, 4].

Математическая модель расчета давления паров металлов над амальгамой.

При испарении амальгамы объем лампы заполняется парами щелочной добавки и ртути, а при достаточном количестве вводимого вещества устанавливается динамическое равновесие жидкой и парообразной фаз. При этом давления паров щелочного металла P_M и ртути P_{Hg} определяются температурами в разрядном T_p и заэлектродном T_3 объемах V_p , V_3 , исходной массовой долей компонентов в амальгаме g_M^0 и g_{Hg}^0 и массой амальгамы $G_{ам}$. В процессе испарения массовая доля компонентов в амальгаме вследствие большой летучести паров ртути меняется, и в равновесном состоянии доли компонентов в амальгаме становятся другими (g_M и g_{Hg}), отличными от начальных значений g_M^0 и g_{Hg}^0 .

Для исследования влияния различных параметров на давление паров щелочной добавки и ртути была составлена система уравнений

$$G_M + G_{Hg} + G_{ам} = G; \quad (1)$$

$$G_M = \frac{P_M V_p}{R_M T_p} + \frac{P_M V_3}{R_M T_3}; \quad (2)$$

$$G_{Hg} = \frac{P_{Hg} V_p}{R_{Hg} T_p} + \frac{P_{Hg} V_3}{R_{Hg} T_3}; \quad (3)$$

$$P_M = P_M^0 r_M; \quad (4)$$

$$P_{Hg} = P_{Hg}^0 r_{Hg}; \quad (5)$$

$$r_M + r_{Hg} = 1; \quad (6)$$

$$g_M = \frac{G g_M^0 - G_M}{G_{ам}}. \quad (7)$$

Введем дополнительные соотношения, связывающие молярные и массовые доли компонентов в амальгаме в рабочем состоянии лампы:

$$r_M = \frac{g_M}{g_M + (1 - g_M) \mu_M / \mu_{Hg}}; \quad (8)$$

$$r_{Hg} = \frac{1 - g_M}{(\mu_{Hg} / \mu_M) g_M + 1 - g_M}. \quad (9)$$

В выражениях (1)–(9) G_M , r_M и G_{Hg} , r_{Hg} — масса пара и молярные доли щелочного металла и ртути в работающей лампе соответственно; $G_{ам}$ — масса амальгамы в работающей лампе; μ_M , μ_{Hg} — относительные молекулярные массы щелочного металла и ртути; $R_M = R_0 / \mu_M$, $R_{Hg} = R_0 / \mu_{Hg}$ — газовые постоянные щелочного металла и ртути; R_0 — универсальная газовая постоянная; P_M^0 , P_{Hg}^0 — давление насыщенных паров излучающей добавки и ртути как отдельных веществ.

Преобразуя выражение (2) с учетом (4), (8), можно рассчитать массу пара щелочного металла при рабочих давлениях:

$$G_M = D \frac{g_M}{g_M + (1 - g_M) \mu_M / \mu_{Hg}}. \quad (10)$$

Здесь

$$D = \frac{P_M^0 V_p \mu_M}{R_0} \left(\frac{1}{T} + \frac{a_1}{T_3} \right), \quad a_1 = \frac{V_3}{V_p}.$$

Подставляя выражения (5), (9) в уравнение (3), получаем выражение для массы пара ртути

$$G_{\text{Hg}} = G_{\text{M}} \frac{P_{\text{Hg}}^0}{P_{\text{M}}} \frac{1 - g_{\text{M}}}{g_{\text{M}}}. \quad (11)$$

Таким образом, с учетом выражений для G_{M} , G_{Hg} уравнение (1) преобразуется к уравнению, позволяющему определить g_{M} :

$$ag_{\text{M}}^2 + bg_{\text{M}} + c = 0. \quad (12)$$

Здесь

$$a = D(P_{\text{Hg}}^0/P_{\text{M}}^0 - 1) + (1 - \mu_{\text{M}}/\mu_{\text{Hg}})G, \\ b = -[D(P_{\text{Hg}}^0/P_{\text{M}}^0 - 1) - (\mu_{\text{M}}/\mu_{\text{Hg}})G(1 + g_{\text{M}}^0) + Gg_{\text{M}}^0], \quad c = -(\mu_{\text{M}}/\mu_{\text{Hg}})Gg_{\text{M}}^0.$$

Следует отметить, что уравнение (12) имеет одно решение $g_{\text{M}} = (-b + \sqrt{b^2 - 4ac})/(2a)$, так как $ac < 0$ ($a > 0$, $c < 0$).

В случае ненасыщенных паров, т. е. в отсутствие амальгамы, система уравнений (1)–(9) упрощается:

$$G_{\text{M}} + G_{\text{Hg}} = G; \\ G_{\text{M}} = \frac{P_{\text{M}}V_{\text{p}}\mu_{\text{M}}}{R_0} \left(\frac{1}{T_{\text{p}}} + \frac{a_1}{T_3} \right), \quad G_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}}V_{\text{p}}\mu_{\text{Hg}}}{R_0} \left(\frac{1}{T_{\text{p}}} + \frac{a_1}{T_3} \right). \quad (13)$$

В случае ненасыщенных паров справедливы формулы $G_{\text{M}} = Gg_{\text{M}}^0$, $G_{\text{Hg}} = Gg_{\text{Hg}}^0$. Подставляя эти формулы в (13), получаем следующие выражения для давлений плазмообразующих компонентов:

$$P_{\text{M}} = \frac{Gg_{\text{M}}^0R_0}{V_{\text{p}}\mu_{\text{M}}} \frac{1}{d}, \quad (14) \\ P_{\text{Hg}} = \frac{Gg_{\text{Hg}}^0R_0}{V_{\text{p}}\mu_{\text{Hg}}} \frac{1}{d}, \quad d = \frac{1}{T_{\text{p}}} + \frac{a_1}{T_3}.$$

Эти выражения позволяют прогнозировать давление добавок в зависимости от конструктивных характеристик лампы (диаметр, межэлектродное расстояние, заэлектродный объем, температура холодной точки, масса амальгамы и т. д.). Расчеты проводятся в следующей последовательности: из (14) определяется P_{M} , и если $P_{\text{M}} > P_{\text{M}}^0$, то рассматривается случай разряда в насыщенных парах, т. е. из (12) определяется g_{M} ; из (8), (9) — r_{M} , r_{Hg} ; из (10), (11) — G_{M} , G_{Hg} ; из (7) — $G_{\text{ам}}$.

Расчет параметров, определяющих давление паров цезия и ртути над амальгамой. В качестве исходных данных в расчетах приняты следующие параметры: размеры разрядного канала (далее — лампа 7/90): $d = 7$ мм, $l = 90$ мм, масса амальгамы 10 мг, относительные молекулярные массы ртути и цезия 133,0 и 200,0 соответственно. Значения давления насыщенных паров чистых компонентов над собственным расплавом взяты из работ [7, 8]. Температура наиболее холодной точки варьировалась в диапазоне от 723 до 923 К, температура на оси разряда — от 4500 до 6500 К, температура в заэлектродном объеме — от 1000 до 2500 К.

Результаты, полученные на основе предложенной модели, представлены на рис. 3–5.

На рис. 3,а показана зависимость давления насыщенных паров ртути в разрядной цезиевой лампе 7/90 от массы амальгамы (дозировки). В расчетах принималось, что соотношение концентраций компонентов в исходной амальгаме ($\text{Cs}/\text{Hg} = 0,2/0,8$) при любой

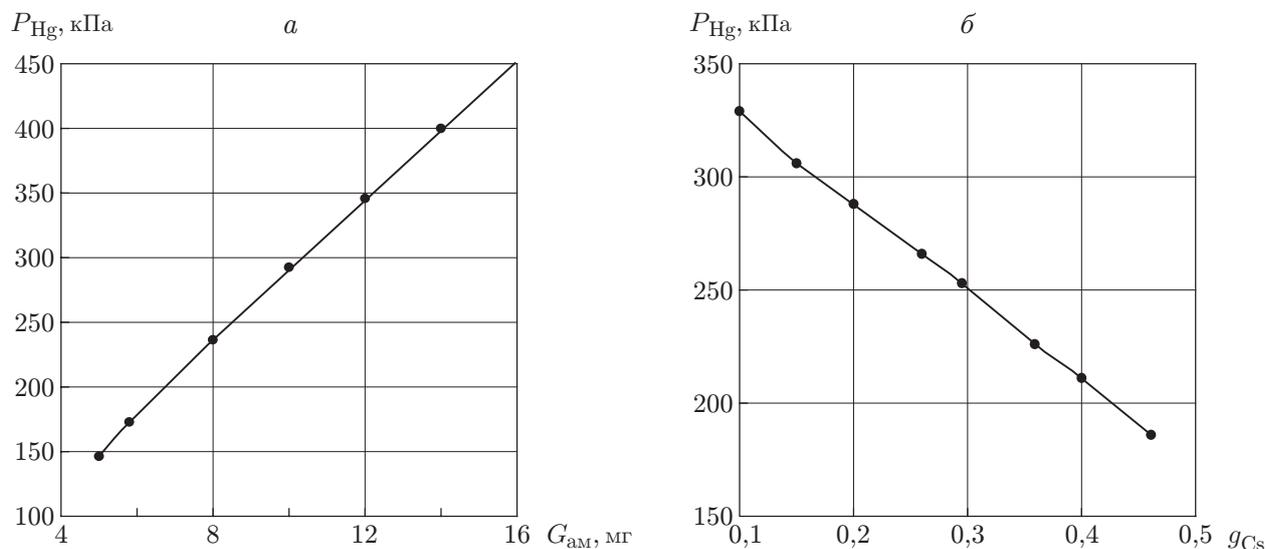


Рис. 3. Зависимости давления насыщенных паров ртути в разрядной (Cs–Hg–Xe)-лампе 7/90 от массы (а) и массовой доли (б) амальгамы

дозировке остается неизменным. Из рис. 3,а следует, что зависимость P_{Hg} от $G_{\text{ам}}$ близка к линейной и при увеличении массы соединения в три раза давление ртути увеличивается в три раза. При этом давление насыщенных паров Cs незначительно увеличивается (с 40,0 до 43,9 кПа). Расчеты показывают, что при работе лампы в номинальном режиме, т. е. при фиксированной температуре холодной точки $T_{\text{х.т}}$ и различных дозировках амальгамы, состав соединения меняется. Массовая доля цезия в разогретой амальгаме возрастает, в то время как массовая доля ртути уменьшается. Это обусловлено увеличением коэффициента активности Hg. Если массовую долю Cs в исходной дозировке увеличить, то давление насыщенного пара ртути резко уменьшится (см. рис. 3,б), тогда как давление насыщенного пара цезия увеличится с 33,25 до 49,20 кПа.

Как отмечено выше, основным фактором, определяющим давление компонента в разрядном объеме лампы, является температура сплава. При этом давление зависит как от массы амальгамы, так и от соотношения компонентов в исходном соединении. На рис. 4 приведена зависимость давления насыщенного пара цезия от температуры холодной точки. Видно, что увеличение P_{Cs} имеет экспоненциальный характер, при этом значение P_{Hg} (на рис. 4 не показано) практически не меняется.

Данный результат необходимо учитывать при конструировании источников излучения в среднем ИК-диапазоне. Известно, что наличие ртути в разрядных лампах способствует уменьшению удельных потерь в разрядном столбе, так как ртуть имеет низкую теплопроводность [1]. Кроме того, поскольку потенциал ионизации ртути выше, чем у цезия, этот металл не участвует в излучении разряда, но способствует стабилизации теплофизического состояния плазмы. В то же время из [9] следует, что рост давления насыщенного пара цезия приводит к увеличению силы излучения разряда в среднем ИК-диапазоне. Это обусловлено увеличением вероятности свободносвязанных и свободно-свободных переходов в плазмообразующей среде. Поэтому повышение температуры холодной точки разрядного источника ИК-излучения является актуальной конструкторской задачей.

В работе [10] показано, что при фиксированной электрической мощности лампы увеличение радиуса разрядного канала приводит к увеличению интенсивности излучения в среднем ИК-диапазоне. Это объясняется тем, что в ближней ИК-области спектра значение коэффициента оптического поглощения (Cs–Hg–Xe)-плазмы k_{ν} достаточно большое [5],

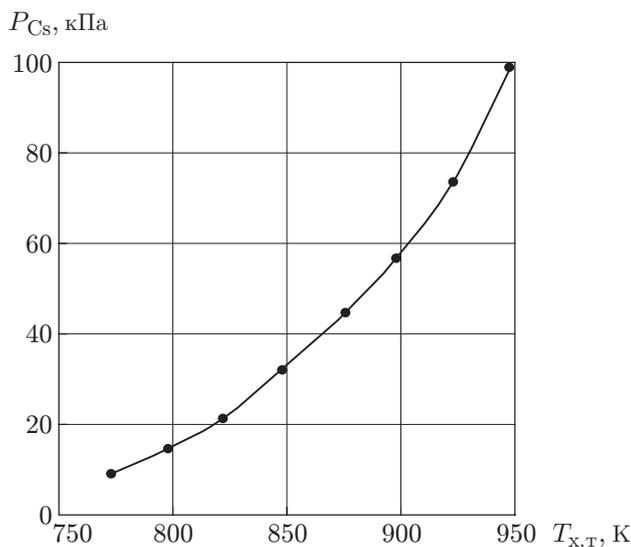


Рис. 4. Зависимость давления насыщенных паров цезия от температуры холодной точки разрядной (Cs–Hg–Xe)-лампы 7/90

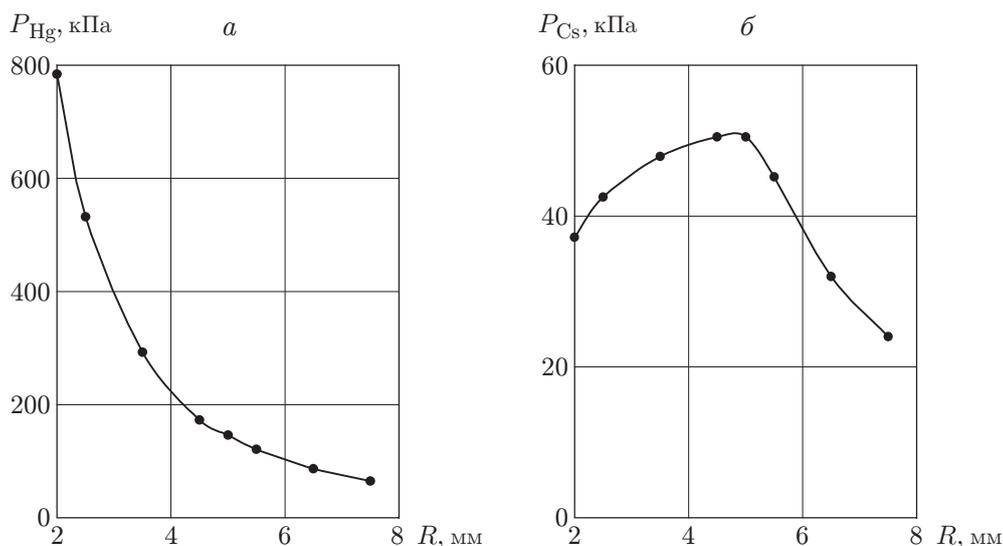


Рис. 5. Зависимости давления насыщенных паров ртути (а) и цезия (б) в разрядной (Cs–Hg–Xe)-лампе 7/90 от радиуса разрядного канала

поэтому в диапазоне спектра свыше 1 мкм разряд излучает относительно тонким поверхностным слоем. Таким образом, увеличивая радиус разряда, можно увеличить площадь светящейся поверхности и как следствие суммарный поток излучения. Однако из анализа полученных в данной работе результатов следует, что давление паров ртути и цезия зависит от объема разрядного канала (см. рис. 5). При неизменных дозировке и составе амальгамы с увеличением радиуса давление насыщенных паров ртути уменьшается. Это объясняется тем, что вследствие большого значения коэффициента активности ртути при $T_{x.t} = 973 K$ масса паров ртути в разряде фиксирована, а увеличение площади внутренней поверхности разрядного канала приводит к снижению давления. В то же время цезий, являющийся менее активным, продолжает заполнять рабочий объем лампы (в рассматриваемом случае внутренний радиус $r = 0,45 mm$) до тех пор, пока не произойдет

разряд в ненасыщенных парах. Поэтому для повышения выхода излучения в среднем ИК-диапазоне необходимо, увеличивая радиус плазменного столба, повышать массу цезия и его концентрацию в амальгаме.

Заключение. Выполнен теоретический анализ процесса испарения двухкомпонентных соединений в парах щелочных металлов в лампах с разрядом. Построенная математическая модель расчета давления насыщенных паров металла над сплавами с ртутью или другим металлом позволила проанализировать зависимости P_{Cs} и P_{Hg} от конструктивных параметров и теплофизических характеристик разряда. Показано, что для увеличения интенсивности излучения в среднем ИК-диапазоне необходимо повышать температуру холодной точки разрядной лампы и увеличивать радиус разрядного канала, одновременно увеличивая массу амальгамы и массовую долю металлического цезия в ней.

Разработанная методика расчета давления насыщенных паров в разрядном канале, в котором находятся источники излучения, может быть использована в случае двухкомпонентных наполнений разрядных ламп при выполнении закона Рауля.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рохлин Г. Н.** Разрядные источники света. М.: Энергоатомиздат, 1991.
2. **Гавриш С. В., Гайдуков Е. Н., Константинов Б. А. и др.** Разрядные источники инфракрасного излучения для специальных целей // Светотехника. 1998. № 3. С. 22–24.
3. **Стромберг А. Г.** Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. М.: Высш. шк., 1988.
4. **Корнилов И. И.** Металлохимические свойства элементов периодической системы / И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, П. И. Пряхина и др. М.: Наука, 1966.
5. **Гавриш С. В., Градов В. М., Терентьев Ю. И.** Особенности конструкции и работы ламп с сапфировыми оболочками // Светотехника. 2008. № 2. С. 12–18.
6. **Ивановский М. Н.** Испарение и конденсация металлов / М. Н. Ивановский, В. П. Сорокин, В. И. Субботин. М.: Атомиздат, 1976.
7. **Справочник химика** / Под ред. Б. П. Никольского. М.; Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1.
8. **Шпильрайн Э. Э.** Теплофизические свойства щелочных металлов / Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович, Е. Е. Тоцкий и др. М.: Изд-во стандартов, 1970.
9. **Pat. 487031 USA, Int. C 1⁴ H 01 J 17/20; H 01 J 61/34.** Pulsed alkali metal vapor discharge lamp with ceramics outer envelope / Katsuya Otani. Mitsubishi N 183533; Filed 14.03.88; Publ. 26.09.89.
10. **Гавриш С. В., Градов В. М., Кобзарь А. И., Кугушев Д. Н.** Разработка модулируемых цезиевых источников ИК-излучения повышенной мощности // Прикл. физика. 2010. № 2. С. 85–90.

*Поступила в редакцию 2/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 17/XI 2010 г.*