

**Plazma és elektróda folyamatok, degradációs jelenségek
nagynyomású kisülőlámpákban**
(Adalékok és mikroszennyezések hatása a lámpa paramétereire)

Ph.D. értekezés

Böröczki Ágoston
GE Hungary ZRt.

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Atomfizika Tanszék
2006.

Tartalomjegyzék

Előszó	5
1. Bevezetés (A problémakör aktualitása)	7
2. Fényforrás alapok	9
2.1. Fotometriai alapfogalmak	10
2.2. Színtani alapok	12
2.3. Gázkisülések	15
2.3.1. A gázkisülések feszültség-áram karakterisztikája	15
2.3.2. Világítási célra használatos gázkisülések.	
Ködfénykisülés és ívkisülés	18
3. Nagynyomású kisülőlámpák	20
3.1. A fényforrások fejlődéstörténete	20
3.2. Nagynyomású kisülőlámpa típusok	21
3.2.1. Higanylámpák	21
3.2.2. Fémhalogénlámpák	22
4. Célkitűzések	24
5. Elektródafolyamatok vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban	25
5.1. A tóriumos volfrám elektróda	25
5.2. A tórium-dioxid disszociációja nagynyomású kisülőlámpák elektródáiban	28
5.2.1. A kísérleti módszer és alkalmazásának körülményei	29
5.2.2. Vizsgálati eredmények	30
5.2.2.1. A Th fedettség időfüggése a gerjesztő elektronáram függvényében	30
5.2.2.2. A Th fedettség időfüggése rögzített értékű elektronáram mellett	32
5.2.3. A mérési eredmények értékelése	36
5.2.4. Következtetések	36

6. A nagynyomású kisülőlámpák konstrukciós kérdéseivel kapcsolatos eredmények	39
6.1. Csökkentett termikus érzékenyséű fémhalogenid adalék kifejlesztése	39
6.1.1. Korszerű fémhalogénlámpa adalékrendszerek	39
6.1.2. A kifejlesztett új fémhalogén adalékrendszer és jellemzői	43
6.1.3. Következtetések	48
6.2. Az ívhossz változékonyságának csökkenését eredményező elektróda pozícionálási elv kidolgozása	49
6.2.1. Az elektródatávolság (ívhossz) szerepe a nagynyomású kisülőlámpa konstrukciókban	49
6.2.2. Az új elektródapozícionálási elv jellemzői	50
6.2.3. Az ívhossz változékonyság csökkenésének mértéke	52
6.2.3.1. A szélsőséges esetek analízise	52
6.2.3.2. Monte Carlo szimulációs eredmények	55
6.2.4. Következtetések	58
6.3. Akusztikus rezonancia jelenségek vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban	59
6.3.1. Az akusztikus rezonancia jelensége	59
6.3.2. Az akusztikus rezonancia módusok jellemzőinek meghatározása	60
6.3.3. Az akusztikus rezonancia módusok számítására vonatkozó eredmények	62
6.3.4. Következtetések	66
7. A nagynyomású kisülőlámpákban az üzemeltetés során végbemenő, a gáztérbeli szennyezők és adalékok által okozott korróziós jelenségek vizsgálata	67
7.1. A lámpaszennyezők mérése destruktív vizsgálati módszerrel	67
7.1.1. Szennyezők a kisülőlámpák gázterében	67
7.1.2. Kvadrupol tömegspektrométeres (QMS) analízis	69
7.1.3. Tömegspektrométeres gázzennyező mérések	70
7.1.4. A tömegspektrométeres mérés menete	73

7.1.5. Mérési eredmények	76
7.1.6. Következtetések	80
7.2. A lámpaszennyezők mérése nem destruktív vizsgálati módszerrel	81
7.2.1. Nem destruktív lámpaszennyező mérési lehetőségek	81
7.2.2. A glimmfeszültség mérésén alapuló módszer jellemzői	82
7.2.3. Glimmfeszültség mérések	83
7.2.3.1. Az egyenáramú gyújtási feszültség mérése	83
7.2.3.2. A glimmfeszültség áramerősség-függése	84
7.2.4. Következtetések	88
7.3. A molibdén áramátvezető korróziós reakciója	89
7.3.1. Kísérletek élettartam-vizsgálaton átesett lámpák árambevezetésein	90
7.3.1.1. A röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) felületanalízis	90
7.3.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérések a lámpák árambevezetőin	91
7.3.2. Kísérletek modellmintákon	93
7.3.2.1. Atomabszorpciós spektroszkópiás (AAS) mérések	95
7.3.2.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérések	97
7.3.3. Következtetések	102
7.4. A kisülési cső kvarc falanyagának korróziója és degradációja	103
7.4.1. XPS mérési eredmények	104
7.4.2. SIMS mérési eredmények	109
7.4.2.1. Szekunder-ion tömegspektroszkópiás (SIMS) vizsgálatok	109
7.4.2.2. SIMS mérési eredmények	109
7.4.3. Következtetések	111
8. Összefoglalás, tézisek	112
8.1. Új tudományos eredmények. Tézisek	112
8.2. A Ph.D. értekezés téziseihez közvetlenül kapcsolódó saját közlemények	119
9. Irodalomjegyzék	122
10. Köszönetnyilvánítás	127

Előszó

Az emberi kultúra fejlődését sokféle szempont szerint vizsgálták már, csak elvétve találkozhatunk azonban olyan értekezéssel, amely a fényforrások használatának szerepét értékelte volna mélyrehatóan ebben az összefüggésben. A fényforrások kifejlesztése és használata pedig kétségkívül fontos szerepet játszott mind a túlélési stratégiák kialakításában, mind a sötétben történő tájékozódási, közlekedési és munkavégzési képesség lehetővé tételében, azaz a hatékony gazdasági tevékenység lehetőségeinek kiterjesztésében.

Az őskortól egészen a feudalizmus végső szakaszáig különböző szilárd és folyékony halmazállapotú anyagok szabadon történő elégetése szolgált meglehetősen szerény mesterséges megvilágítási forrással. A XIX. század végén a gázláng használata indította el a közvilágítási hálózatok kiépítését. A fejlődésnek jelentős lökést az elektromos fényforrások megjelenése adott a XX. század kezdeti éveiben (Edison, 1881). Az elektromos fényforrások széles körű alkalmazásához az elektromos ellátó hálózat kiépítésére - villamosításra – is szükség volt. Elektromos fényforrások alkalmazása nélkül korszerű ipar nem képzelhető el, de alkalmazásuk az élet minden területére kihatással van.

Az elektromos fényforrások fejlesztése és gyártása az egyik olyan ritkaság számba menő iparág, amelyben Magyarország már a magyar ipari társadalom kialakulásának kezdetétől, az 1880-as évektől fogva nagyhatalomnak számított. A Tungstram (Egyesült Izzólámpa Rt.) alapítása óta (Egger Telefon- és Távírógyár, Pintér József, 1883) jelentős lámpatechnológiai és tudományos kutatások színhelye volt. 1903-ban itt készítették el a világ első volfrámszálas izzólámpáját (Just Sándor és Hanaman Ferenc). Kutatólaboratóriumát 1920-ban alapították (Pfeiffer Ignác), ahol jelentős eredmények születtek többek között az izzólámpák fénykibocsátási forrásául szolgáló volfrám megmunkálási technológiájának és melegszilárdságának növelése (GK volfrám, Millner Tivadar és Túry Pál, 1931), vagy a megnövelt hatásfokú és élettartamú izzólámpák (kripton töltésű lámpa, Bródy Imre, 1936) kifejlesztése terén. A vállalat a második világháborút követően is megmaradt a fényforrásgyártás élvonalában, és a hatvanas-hetvenes években is Európa harmadik legnagyobb fényforrásgyártójaként működött. A privatizációt követően a cég a General Electric fényforrás iparágának részévé vált, és a hagyományokat folytatva továbbra is fontos technológiai és piaci tényező.

A fényforrásipar interdiszciplináris terület, amely egyesíti magában a fizika, a kémia, az anyagtudomány, a felületfizika, a vákuumtechnika, a metallurgia és sok egyéb tudományterület ismereteit. Az energiagazdálkodással és környezetvédelemmel kapcsolatos egyre növekvő elvárások időről időre újabb és újabb kihívást jelentenek a korszerűbb fényforrásokat és fényforrás-gyártási technológiákat kutató és fejlesztő szakembereknek. A fényforrásokban és a fényforrás-előállítási technológiai lépések során lezajló jelenségek részletesebb megismerése és megértése olyan követelmény, amely még napjainkban is jelentős kutatási erőforrásokat mozgósít.

1. Bevezetés (A problémakör aktualitása)

A korszerű nagynyomású kisülőlámpa fényforrások időrendben a legkésőbb megjelent, ugyanakkor legígéretesebb képviselői a fémhalogénlámpák. Működési elvük és szerkezeti felépítésük alapján e lámpák sok tekintetben hasonlítanak a lámpacsalád klasszikus képviselőinek számító higanygőzlámpákhoz, műszaki jellemzőik azonban jelentősen felülmúlják azokét. A kedvező tulajdonságok a fémhalogénlámpákban alkalmazott fénykeltésre szolgáló adalék-összetevők sokféleségének és ezen összetevők előnyös ionizációs-, gerjesztési- és spektrális tulajdonságainak köszönhetőek.

A fémhalogénlámpák javított elektromos- és optikai tulajdonságainak ára a kémiai összetétel bonyolultsága folytán a lámpákban zajló fizikai és kémiai folyamatok komplexitása. E komplexitás ez ideig nem tette lehetővé e lámpák működésének teljes körű elméleti leírását. A fémhalogénlámpák tervezése elméleti részmodellek és matematikai statisztikai technikákkal támogatott kísérleti modellek [Krasko, (1982)], [Box et al, (1981)] eredményeinek együttes felhasználásával történik.

A fémhalogénlámpákkal összefüggésben jelenleg zajló alapkutatói tevékenység a részletes elméleti leíráshoz szükséges termokémiai-, spektroszkópiai- és anyagtudományi adatbázis bővítésével, valamint a működés viszonylagosan függetlenül tárgyalható jelenségek leírását megvalósító számítógépes elméleti modellek finomításával és integrálásával kapcsolatos.

Az alkalmazott kutatói-fejlesztési tevékenység két fő területre koncentrál. Az egyik kutatói terület a lámpák konstrukciójának fejlesztése, vagyis az elektromos- és fénytechnikai jellemzőket javító konstrukciós megoldások keresése. A másik fő terület a lámpákban zajló termokémiai folyamatok és a különféle degradációs jelenségek vizsgálata, azaz a megbízhatóságot és a termék élettartamot meghatározó folyamatok részleteinek feltárása.

A lámpaműködés és a degradációs jelenségek részletes megértését nehezíti az a tény, hogy fő kémiai komponensek mellett a lámpák kisülési kamrájában számos kis koncentrációban (a tízed ppm nagyságrendtől egészen a néhány százalékig terjedően) jelen levő kémiai összetevő is található. A magas működési hőmérséklet következtében ezek az anyagok kis mennyiségük ellenére is jelentősen módosíthatják az elektromos- és optikai tulajdonságokat, továbbá a hosszú távú működést is befolyásolhatják.

A kisülési térben kis koncentrációban megtalálható anyagok két fő csoportra oszthatóak: adalékanyagokra és szennyezőkre. Az adalékanyagok a lámpákba meghatározott céllal bevitt anyagok. Jelenlétük tehát szándékos, fajtájuk és mennyiségük megválasztása a lámpatervezési folyamat eredménye. Adalékanyagok például az elektródák emissziós anyagai, a halogén körfolyamat létrehozása céljából bevitt anyagok, a getteranyagok, vagy a fémhalogénid adalék kisebb koncentrációban alkalmazott komponensei.

A szennyezők ezzel szemben az ideálistól eltérő gyártási feltételek következtében a lámpák kisülési terébe, szerkezeti anyagaiba és a lámpaalkatrészek felületére került térfogati- vagy felületi szennyező anyagok, illetve a kisülési cső falán permeáció útján átjutó anyagok. A szennyezőkre példaként a szerves kenőanyag- és mosószer maradványokat, a fémek térfogati hidrogén szennyezését, a gázrendszerből származó levegő-összetevőket, vagy a fémhalogénid adalék vízszennyezését említhetjük.

A lámpák gyártástechnológiája a kis mennyiségben bevitt adalékanyagok mennyiségének meghatározott értéken tartása és a szennyezők koncentrációjának leszorítása érdekében a félvezetőiparban megszokotthoz hasonlóan szigorú tisztasági körülmények biztosítását követeli meg. Elméleti (termodinamikai) és gyakorlati (időbeli és hőmérsékleti) korlátok következtében még tökéletesnek mondható gyártástechnológiai lánc és technológiai fegyelem mellett sem kerülhető el bizonyos szennyezési szint jelenléte a fémhalogénlámpák kisülési csöveiben. A szándékosan bevitt adalékanyagok mennyisége is statisztikusan ingadozik.

A szakirodalomban számos publikáció foglalkozik a fémhalogénlámpák konstrukciós és technológiai kérdéseivel [Elenbaas, (1951)], [Waymouth, (1971)], [Elenbaas, (1972)], [de Groot – van Vliet, (1986)], valamint a lámpákban zajló folyamatok ismertetésével [van Erck, (2000)]. A szennyezők jelenlétének kimutatására is több mérési- és detektálási módszer terjedt el. A következtetések általános érvényűsége és a mérési módszerek pontossága azonban sok esetben megkérdőjelezhető; tág teret adva ezzel a további kutatás lehetőségeinek.

Az előbbieken alapján az adalék- és szennyező anyagok hatásának tanulmányozása és működési mechanizmusuk megértése gyakorlati szempontból legalább annyira fontos, mint egy-egy optimalizált lámpakonstrukció létrehozása. A megfelelő gyártási minőség szintje és a gazdaságos gyártási folyamat biztosításának igénye megköveteli a lámpákban kis koncentrációban jelen levő anyagokkal kapcsolatos fizikai- és kémiai folyamatok, illetve ezek hatásainak részletesebb kvalitatív és kvantitatív ismeretét.

2. Fényforrás alapok

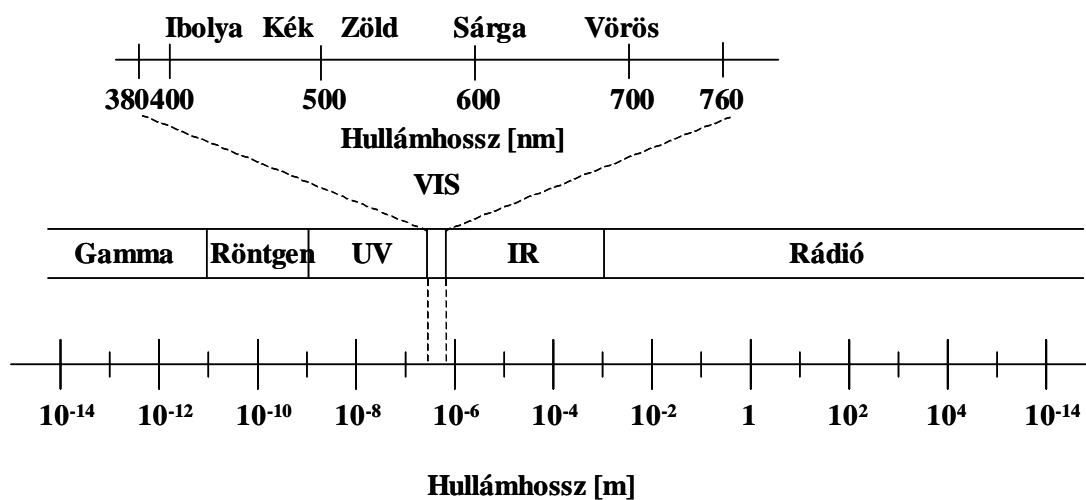
Az nagynyomású kisülőlámpák (mint általában az elektromos fényforrások) jellemzésére két alapvető fizikai fogalomkörben definiált mérhető jellemzők szolgálnak. Elektromos szempontból a lámpákat a működési feszültségnek, a lámpaáramnak és a lámpák által felvett elektromos teljesítménynek időbeli jelalakja és effektív értéke jellemzi. Elektromos eszközként a nagynyomású kisülőlámpák kétpólusként írhatóak le. Különleges tulajdonságuk, hogy erősen nemlineárisak (azaz pillanatnyi ellenállásuk munkapontjuktól függően változik) és e tulajdonságuk frekvenciafüggő. A nemlinearitás és ennek mértéke a bonyolult elektróda- és plazmafolyamatoknak valamint ezek eltérő időállandóinak következménye. Tekintettel arra, hogy a lámpák stabilizálódott működési viszonyai (kisülési cső- és adalékhőmérsékletek, plazmahőmérséklet, gáznyomás) jelentősen eltérnek a bekapcsolás pillanatában érvényes körülményektől, a lámpákat leíró nemlineáris elektromos kétpólus paraméterei a bemelegedési idő függvényében is jelentősen változnak.

Fényforrások lévén a nagynyomású kisülőlámpák másik paraméterkészlete a fotometria fogalomköréből származik. A legfontosabb fotometriai jellemző a lámpák fényárama. A lámpák által kibocsátott hasznos elektromágneses sugárzás részletesebb leírására szolgál az emberi szem által érzékelhető hullámhossz-tartományban mérhető spektrális teljesítménysűrűség-eloszlás (látható spektrum), veszteségi szempontból az infravörös spektrum, biztonsági és anyagfáradási szempontból pedig az ultraibolya spektrum. A látható spektrumból származtathatóak a lámpák színezetét leíró színkoordináták és a színhőmérséklet, valamint a színtorzítás jellemzésére szolgáló színvisszaadási tényező. Pontszerű fényforrásként az irányfüggő intenzitás-eloszlás, míg kiterjedt fényforrásnak tekintett ív esetén a fénysűrűség-eloszlás szolgáltat fontos információt az optikai rendszerek tervezői számára.

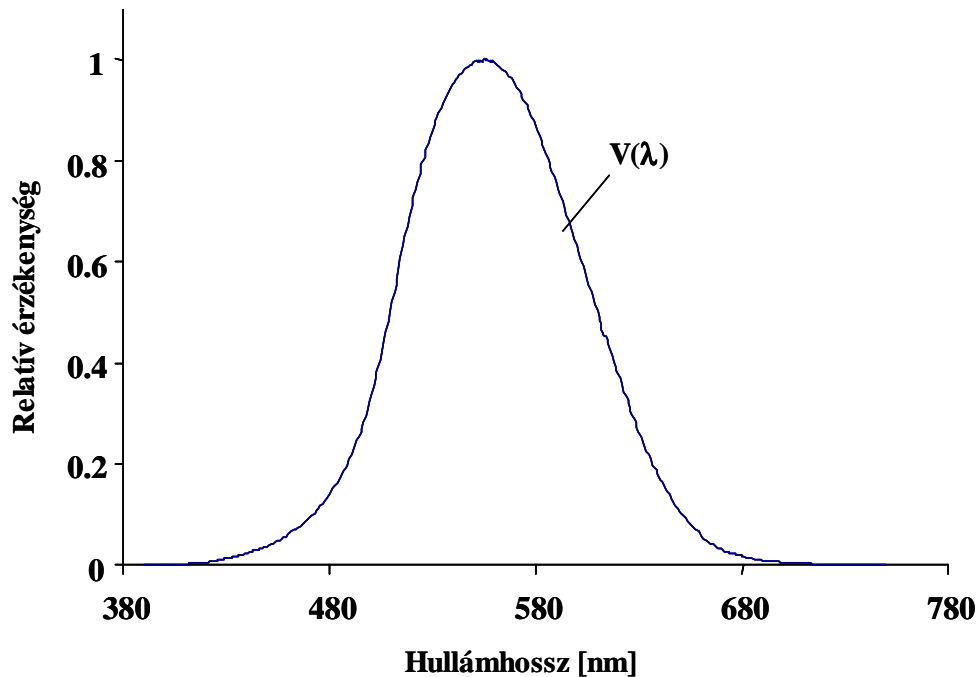
A fotometriai- és az elektromos jellemzők legfontosabb kombinációja a lámpa fényhasznosítása, azaz a kisugárzott fényáram és a betáplált elektromos teljesítmény hányadosa (lm/W). Az elektromos fényforrások fejlesztésének hosszú története - erősen leegyszerűsítve - e gazdaságossági jellemző értékének növelése érdekében kifejtett erőfeszítésként is felfogható.

2.1. Fotometriai alapfogalmak

Az emberi szem a széles hullámhossz-tartományt felölelő elektromágneses spektrumból a 380-760 nm hullámhosszú elektromágneses sugárzásokat érzékeli látható fényként. A látható tartományon belül a különböző hullámhosszú fényt az emberi szem más-más színűnek látja (2.1.1. ábra). Az azonos intenzitású, különböző hullámhosszú fény az emberi szemben más-más világosságérzetet is kelt. Sok megfigyelő különböző hullámhosszú fényingerre adott válasza (szabványos fénymérő érzékelő) alapján a CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) definiálta az ún. $V(\lambda)$ láthatósági függvényt (2.1.2. ábra). A láthatósági függvény maximuma 555 nm-nél van, kisebb és nagyobb hullámhosszak felé haladva értéke csökken, a látható tartományon kívül zérus értékű. A láthatósági függvény segítségével kapcsolat teremthető a fizikában használatos energetikai mennyiségek és a fényezésben és világítástechnikában alkalmazott fotometriai mennyiségek között.



2.1.1. ábra: Az elektromágneses spektrum felosztása



2.1.2. ábra: Az ún. $V(\lambda)$ láthatósági függvény

A fénymérésben a fényforrás által sugárzott teljesítményt a szemben kifejtett hatása alapján értékelik, azaz a láthatósági függvény segítségével figyelembe veszik a hullámhosszfüggő szemérzékenységet [Coaton et al, (1997)], [Murdoch, (1985)].

A sugárzott teljesítményből (Φ_e) származtatott mennyiség a fényáram, melynek mértékegysége az 1 *lm* (*lumen*):

$$\Phi_v = K_m \int \Phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda,$$

ahol K_m a fényhasznosítási állandó (értéke 683 lm/W), λ az elektromágneses sugárzás hullámhossza, $V(\lambda)$ a láthatósági függvény.

További széles körben használatos fotometriai mennyiségek a fényerősség és a fénysűrűség.

A fényerősség az egységnyi térszögbe ($d\Omega$) sugárzott fényáram:

$$I_v = \frac{d\Phi_v}{d\Omega},$$

mértékegysége az $1 \frac{lm}{sr} = 1 cd$ (*kandela*). A fényerősség pontszerű fényforrások fényerősségének jellemzésére szolgáló fotometriai jellemző. A gyakorlatban pontszerűnek

tekintik azt a fényforrást, amely sugárzó felületének legnagyobb lineáris mérete legalább tízszer kisebb, mint a megfigyelési távolság. A legelterjedtebben használatos fényforrások közül az izzólámpák, kompakt fénycsövek, fémhalogénlámpák pontszerűnek, míg a hagyományos fénycsövek kiterjedt fényforrásnak tekintendők a világítástechnikai számítások során.

A fénysűrűség a felületegységről egységnyi térszögben sugárzott fényáram:

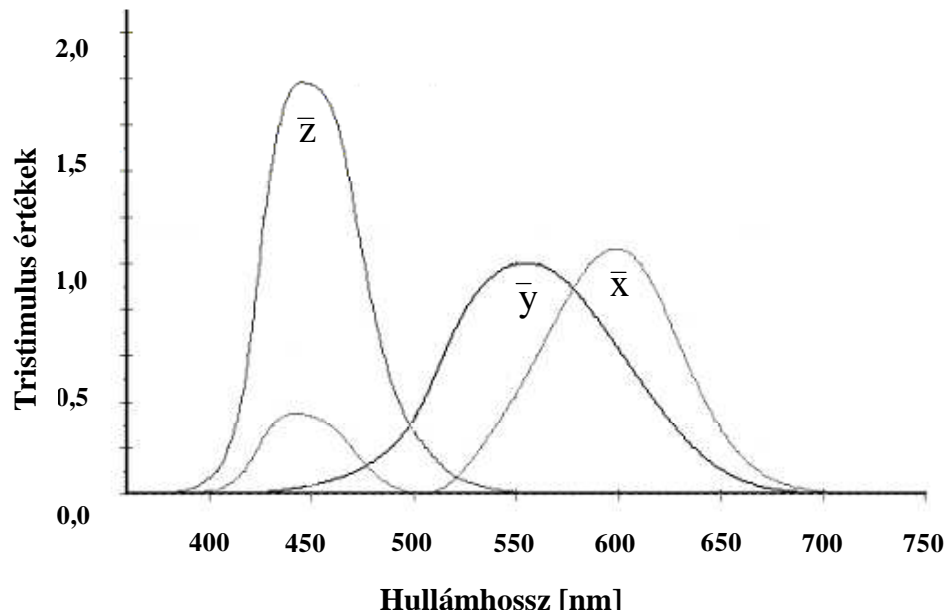
$$L = \frac{d\Phi_v}{d\Omega \cdot dA \cdot \cos \Theta} = \frac{dI_v}{dA \cdot \cos \Theta},$$

ahol dA a fényforrás infinitezimális felületeleme, Θ pedig a felületelem normálisa és a látóirány által bezárt szög. A fénysűrűség mértékegysége az $1 \frac{cd}{m^2} = 1 \text{ nit}$. A fénysűrűség a kiterjedt fényforrások fényerősségének jellemzésére használatos mennyiség. A definícióból látható, hogy a fénysűrűség lényegében a kiterjedt fényforrás infinitezimális felületelemének látóirányban kisugárzott fényerőssége. A fénysűrűséggel kapcsolatban megmaradási törvény is felállítható: egy veszteségektől mentes optikai rendszerben a fénysűrűség állandó. A szemünk által érzékelt és agyunknak továbbított jelek a tárgyak fénysűrűségével arányosak.

2.2. Színtani alapok

A szín műszaki jellemzésére fiziológiai megfigyelésekből levezetett törvényszerűségek - az ún. Grassmann-törvények - szerint elegendő három, megfelelően megválasztott alapszín. Az alapszínekből additív színkeveréssel a színek folytonosan előállíthatóak, azaz az összetevő színértékek kis mértékű változása a keverékszín kis mértékű változását eredményezi.

Alapszínnek választhatóak például a vörös, zöld és kék spektrumszínek, mivel ezek használatával állítható elő a legtöbb köztes keverékszín. A televíziós képernyők foszforai jó közelítéssel ezen az elven állítják elő a színérzetet. Méréstechnikai szempontból előnyösebb a 2.2.1. ábrán látható $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ színínger összetevő függvények – mint megadott spektrális eloszlású fiktív alapszínek - használata.



2.2.1. ábra: A CIE \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} színínger összetevő függvények

A színínger összetevő függvények segítségével bármilyen spektrális eloszlású fény (azaz bármely szín), amelyet a $\varphi(\lambda)$ színínger függvénnyel írunk le, jellemezhető három számmal, az ún. színösszetevőkkel, a következő módon:

$$X = \int \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int \varphi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

Mivel az $\bar{y}(\lambda)$ függvény definíció szerint a $V(\lambda)$ láthatósági függvény konstansszorososa, az Y színösszetevő a fénysűrűséggel arányos. A színösszetevő függvények ily módon történő megválasztásával a valódi színek az első ténnyolcadban ábrázolhatók.

A színösszetevőkből egyszerű módon származtathatóak a színkoordináták:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Az $x + y + z = 1$ összefüggés következtében a három színkoordinátából csak kettő független.

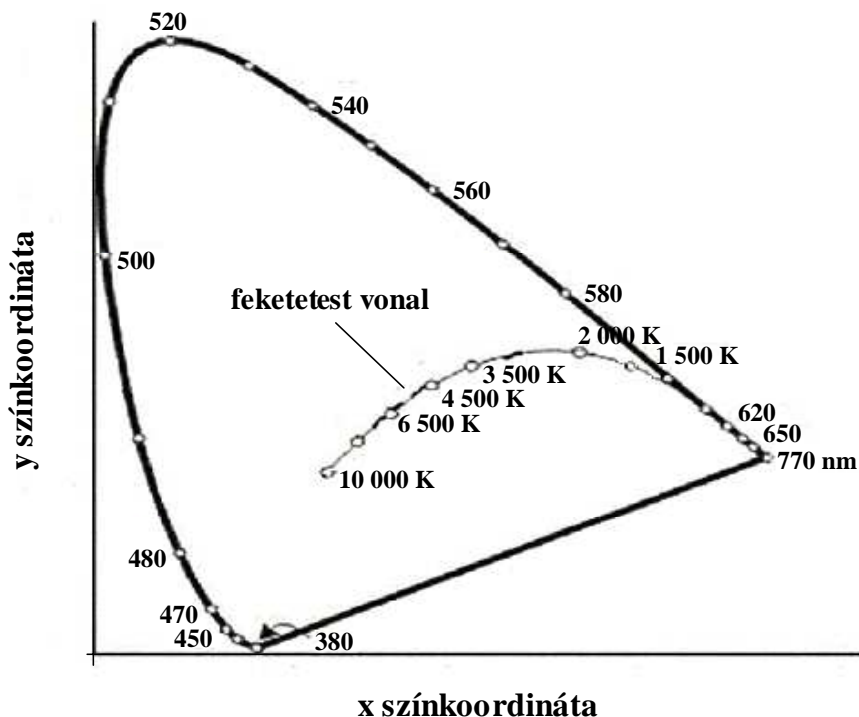
A színek jellemzésére az x , y , Z számhármassal használatos, melyből az első kettő a színkoordináta, az Z pedig a világosság-összetevő. A színkoordináták szemléletesen az X , Y és Z által kifeszített térben az origóból a megfelelő (X, Y, Z) ponthoz húzott egyenes és az $X + Y + Z = 1$ egyenletű sík metszéspontjának az X és Y által kifeszített síkra vonatkozó vetületeként adódnak.

Az összes, színkoordinátákkal jellemezhető szín a 2.2.2. ábrán látható színháromszög (színpatkó) belsejében helyezkedik. A színháromszöget a monokromatikus sugárzók által meghatározott görbe, és ennek két végpontját összekötő ún. bíbor egyenes alkotja. Az ábrán a színháromszögön belül látható abszolút hőmérséklet értékekkel skálázott görbe az ún. feketetest vonal, amelyet a feltüntetett hőmérsékleten sugárzó feketetest sugárzók által kibocsátott elektromágneses sugárzás színkoordinátái határoznak meg. A gyakorlatban a megfelelő színminőségűnek tekintett megvilágító fényforrásként használt lámpák színpontjai a feketetest vonal környezetében helyezkednek el. Ebben a tartományban értelmezett a korrelált színhőmérséklet fogalma, amelynek segítségével a feketetest vonalon kívül eső (de annak közvetlen környezetében lévő) fényforrás színezete a hozzá színezetben legközelebb álló feketetest színhőmérsékletével jellemezhető. A legelterjedtebben használatos névleges fényforrás színhőmérsékletek a 3000 K („meleg fehér” – warm daylight), a 4200 K („semleges fehér” – neutral daylight) és az 5500 K („nappali fehér” – daylight) színek. A színhőmérséklet (egydimenziós mérőszám lévén) kevésbé pontos színmegadási módszer, mint a színkoordináta páros. Igényesebb színjellemezésre különböző háromdimenziós színtestek is használatosak, amelyek az emberi szem fénysűrűségtől függő színérzékenységét is figyelembe veszik.

A fényforrások színének minősítésére használatos még a színvisszaadási tényező (Colour Rendering Index = CRI) fogalma. A színvisszaadási tényező segítségével a vizsgált sugárzó fényének színtorzítása jellemezhető egy tökéletesnek tekintett referencia fényhez képest. A színtorzítás számítása több, eltérő spektrális reflexiójú, fényességű és telítettségű referencia színmintáról a referencia és a vizsgált megvilágító fényforrás reflektált fényének spektrális eloszlás eltérése alapján történik. A számítás során többszörös transzformáció gondoskodik az emberi szem adaptációs képességének figyelembe vételéről. A skála kezdőpont megfelelő megválasztásával számított

$$R_i = 100 - 4,6 \Delta E_i, \quad i = 1, \dots, 14$$

egyedi színvisszaadási tényező adja a 14 referencia színmintára vonatkozó színtorzítási értékeket. A gyakorlatban az $i = 1, \dots, 8$ elsődleges referencia színmintákra számított R_a átlagos színvisszaadási tényező használata terjedt el.



2.2.2. ábra: A CIE 1931 (x,y) színháromszög

2.3. Gázkisülések

2.3.1. A gázkisülések feszültség-áram karakterisztikája

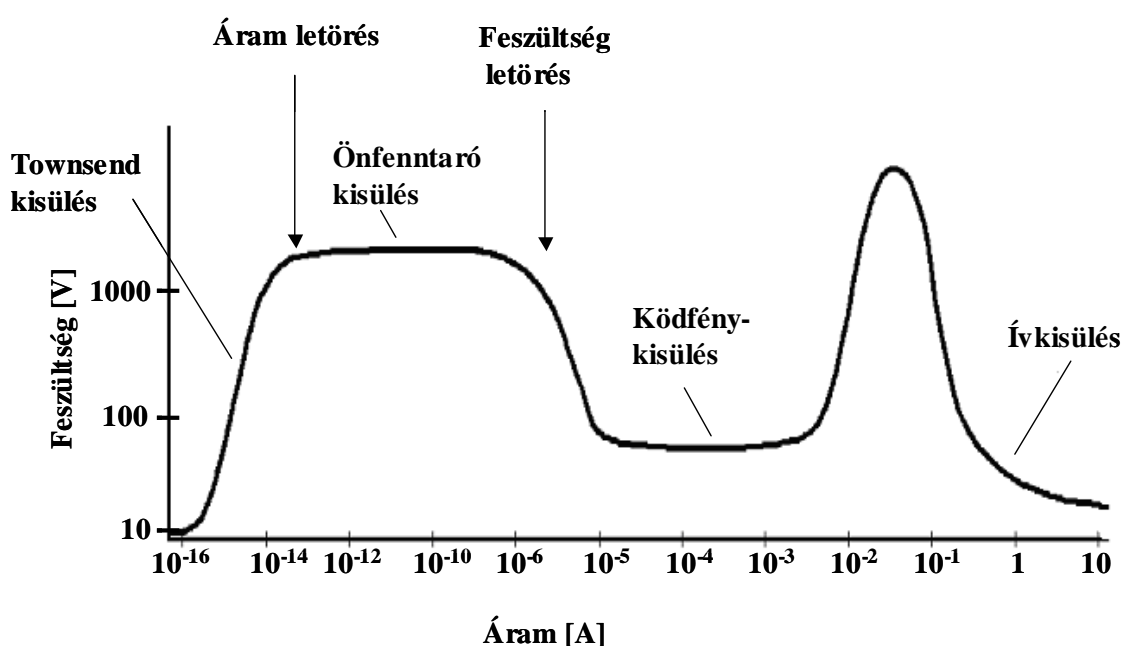
A gázok alap állapotban elektromosan szigetelő anyagok, azaz nem vezetnek az elektromos áramot. Magas hőmérséklet vagy nagy elektromos térerősség segítségével azonban elő lehet állítani olyan körülményeket, amelyek a gázok elektromos vezetőképességének megnövekedéséhez vezetnek. Ekkor - Langmuir nyomán - a gáz egy új halmazállapotnak is tekinthető állapotba, az ún. plazmaállapotba kerül. A plazma elektromos vezetőképessége az ionizáció hatására keletkező mozgékony elektronoknak és ionoknak köszönhető, amelyek szabadon elmozdulhatnak az elektromos tér hatására.

A plazmaállapot jellemzője, hogy a gáz összességében elektromosan semleges, azaz a gázban a pozitív és negatív töltések egyensúlyban vannak. A gyakorlatban használatos plazmákban a szabad töltések száma rendszerint csekély (0,01 - 10 %) [de Groot - van Vliet, (1986)] a semleges atomokhoz és molekulákhoz képest. A plazmában az áramvezetés nagyobb hányadát általában a kisebb tömegű (ezért jóval mozgékonyabb) elektronok adják. Az elektronok kis nyomáson nagyobb mozgékonyaságuk révén nagyobb mozgási energiával is rendelkeznek, mint az ionok vagy semleges atomok. Így az elektronhőmérséklet is nagyobb a gázhőmérsékletnél. Az alacsony nyomású gázkisülés elvén működő fényforrások például a fénycsövek, tipikusan 10000 K elektronhőmérséklet és 300 K ionhőmérséklet értékekkel. Nagyobb nyomáson a rugalmas ütközések gyakorisága jelentősen megnő, az elektronok szabad úthossza lecsökken. Ez az elektron- és ionhőmérséklet kiegyenlítődéséhez vezet. A nagy nyomású kisülőlámpákban a két hőmérséklet jó közelítéssel azonosnak tekinthető a legtöbb folyamat vizsgálata szempontjából. Jellemző hőmérséklet érték a nagy nyomású kisülések ívének középpontjában 4000 K – 6000 K.

Vegyünk egy gázzal töltött üvegcsővet, amelybe két volfrám elektróda van bevezetve, és kapcsoljunk a csőre változtatható áramkorlátozó soros ellenállás közbeiktatásával megfelelően nagy feszültséget [Elenbaas, (1972)]. A gáztérben rendkívül kis számban ugyan, de mindig jelen vannak töltéssel rendelkező szabad részecskék. Ilyenek például az alkatrészekből fotoeffektussal, illetve termikus- vagy téremisszióval kilépő elektronok, továbbá a kozmikus sugárzás keltette töltött részecskék vagy radioaktív bomlások maradványai. Kezdetben (nagy áramkorlátozó ellenállás értéknél) a csövön 10^{-16} A nagyságrendű véletlenszerűen fluktuáló elektromos áramot mérhetünk, amely a cső térfogatában lévő kóbor töltések „begyűjtéséből” származik. A korlátozó ellenállás értékének csökkentésével a csövön az áram értéke nő, ami azzal magyarázható, hogy a gyorsító feszültség növelésével egyre nagyobb az időegység alatt begyűjtött kóbor töltések begyűjtési gáztérfogata. Ezzel egy időben a cső elektródái között mérhető feszültség értéke is nőni kezd.

A korlátozó ellenállás értékének további csökkentésével az áram exponenciálisan növekedni kezd (2.3.1. ábra). Ez az ún. Townsend-kisülés tartománya. A csövön átfolyó áram fenntartásához még ebben az üzemmódban is szükség van külső hatásból származó töltés betáplálásra (például fotoelektronok keltése a katód ultraibolya fényvel történő

megvilágításával). Az elektromos térerősség a külső hatás keltette elektronokat felgyorsítja, és a gyorsuló elektronok kellő nagyságú mozgási energia elérése esetén a gázrészecskékkal ütközve azokat ionizálják. A keletkező új elektronok gyorsulást követően szintén ionizációra képesek, így az elektronszám lavinaszerűen sokszorozódik. A gyorsító feszültség hatására az ionizációval keletkezett pozitív ionok a katód felé mozognak, és becsapódnak annak felületére. Az ionok becsapódása kis valószínűséggel elektronkilépéshez vezet, ez az ún. szekunder-elektron emisszió.



2.3.1. ábra: A különböző gázkisülési tartományok összetartozó feszültség-áram értékei (Az értékek csupán nagyságrendi tájékoztatásra szolgálnak, a cső konstrukciójától erősen függenek.)

Van egy pont a cső feszültség-áram karakterisztikáján (áram letörés), amelynél a szekunder-elektron emisszió elektronhozama és a lavinaeffektus éppen elegendő elektront kelt a csőben a rekombinációs és egyéb elektronvesztési folyamatok ellensúlyozásához. Ebben a pontban a kisülés önfenntartóvá válik és az áram a feszültség megközelítőleg állandó értéke mellett is fokozatosan nő. A cső munkapontja ebben az állapotban nem stabil, az áram növekedése további plazma- és elektródafolyamatokhoz vezet, míg végül (feszültség letörés – „voltage breakdown”) kialakul egy kisebb csőfeszültséggel és optimális katódfelületi

áramsűrűséggel jellemezhető állapot, az ún. ködfénykisülés (parázzsfény- vagy glimmkisülés, „glow discharge”). A cső árama ebben a működési üzemmódban a cső feszültségének növelése nélkül tovább növelhető. A ködfénykisülés nevét onnan kapta, hogy a katód előtti térrészben az eltérő töltésmozgékonyság hatására kialakuló a tértöltés, valamint a gerjesztési és ionizációs folyamatok hatására a töltőgáz fényt bocsát ki.

A ködfénykisülés tartományában katód felületén az optimális áramsűrűség fenntartása mellett a világító „katódfolt” felületének növelésével nő az áram. A domináló elektron-kibocsátó katódfolyamat még mindig a szekunder-elektron emisszió, a katódok hőmérséklete alacsony. Amikor a katódfolt a katód teljes felületét beborította, a cső árama az optimális áramsűrűség fenntartása mellett tovább már nem növelhető. A ködfénykisülés és az ívkisülés közötti anomális glimm szakaszban a cső árama a katód felületi áramsűrűségének növelésével nő. Ezzel egy időben a cső feszültsége ismét emelkedik. A növekvő ionbombázás hatására a katód hőmérséklete nő, míg végül a termikus elektronemisszió veszi át a fő elektron-kibocsátó folyamat szerepét. Eközben a növekvő csőáram a gáztérbeli rugalmas ütközések gyakoriságát is növeli, és így a plazma ionhőmérséklete is nő. A plazmahőmérséklet növekedése termikus gerjesztéssel kapcsolatos fénykibocsátáshoz vezet. Végül a cső az ún. ívkisülés tartományába kerül, amely a ködfénykisülésnél jelentősen kisebb csőfeszültséggel, és nagyságrendekkel nagyobb csőárammal jellemezhető. A többlépcsős ionizációs folyamatok révén a feszültség-áram karakterisztika negatív ellenállású szakaszt mutat.

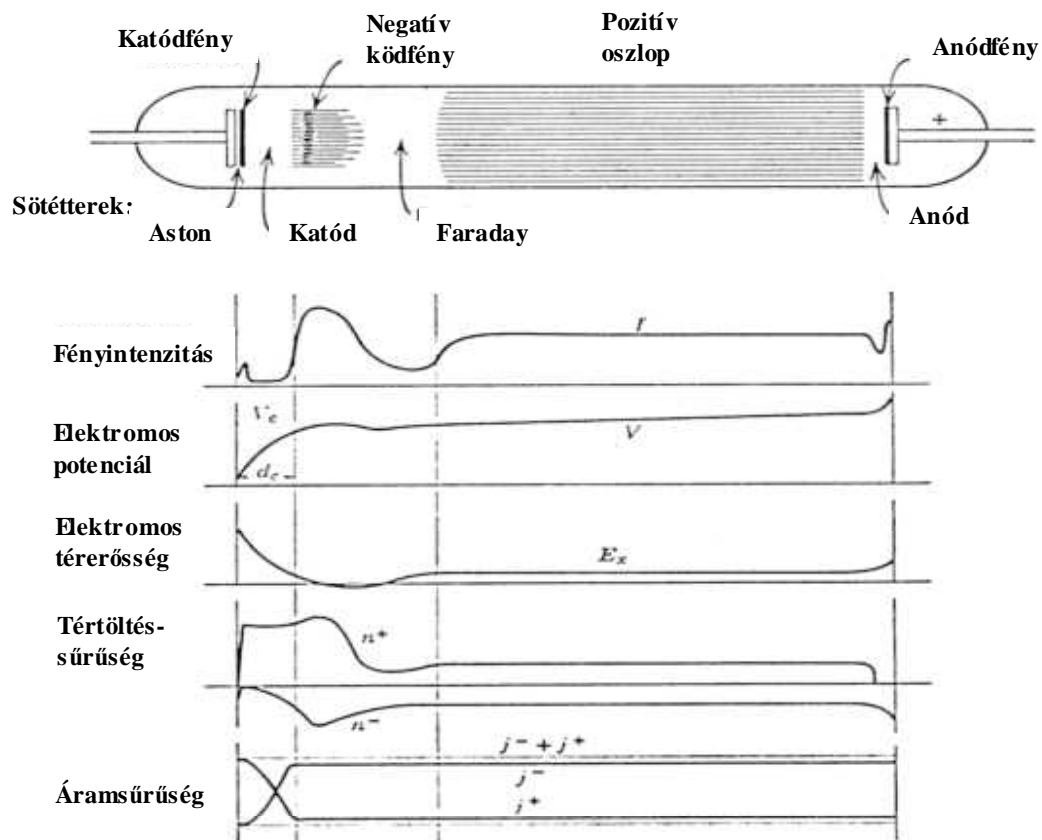
2.3.2. Világítási célra használatos gázkisülések. Ködfénykisülés és ívkisülés

Az előzőekben ismertetett gázkisülés karakterisztika két szakasza alapvető fontosságú a fényforrások fejlesztése szempontjából: a ködfénykisülés és az ívkisülés. A két kisüléstípus elektromos jellemzőinek eltéréseit az előző szakaszban már tárgyaltuk. Mindkét kisülés jellemzője, hogy a gázatomok gerjesztése folytán fénykibocsátás kíséri. A töltéssűrűség-felhalmozódás következtében a cső tengelye mentén a térerősség nem állandó (azaz a negatív katód és a pozitív anód közötti szakaszon a feszültség-eloszlás nem egyenletes), ami a plazma tengelyirányú tagozódásához vezet (2.3.2. ábra). E tagozódás szabad szemmel eltérő fényességű és gyakran eltérő színű) tartományok megjelenéseként követhető nyomon. Fénykibocsátás szempontjából a ködfénykisüléssel üzemelő jelzőlámpák esetén a negatív ködfénynek, a

fényforrás konstrukciók túlnyomó többségét kitevő megvilágítási célra használatos fényforrások esetén a pozitív oszlopnak van jelentősége.

Ködfénykísülés esetén a katód hideg, az alapvető elektronkeltő mechanizmus a szekunder-elektron emisszió. A katódesés értéke ezért jóval nagyobb (200-300 V), mint az ívkísülés meleg katódjai esetén (10-20 V). A katódesés feszültségének hatására gyorsuló elektronok a kis nyomás következtében viszonylag nagy térrészben képesek a gázatomok gerjesztésére. E folyamat eredményeként alakul ki a ködfénykísülés kiterjedt katódfény tartománya.

A katód előtti transziens lecsengése után megfelelő lámpakonstrukció esetén a kísülés túlnyomó részét a pozitív oszlop tölti ki. A pozitív oszlop nem tagolt, benne a térerősség és a feszültségeloszlás egyenletes, ennek megfelelően a gerjesztési mechanizmusok is homogén fényeloszláshoz vezetnek. Ez teszi a pozitív oszlopot különösen alkalmassá fényforrás céljára.



2.3.2 ábra: A ködfény- és ívkísülés jellemzőinek alakulása a kísülési cső tengelye mentén

3. Nagynyomású kisülőlámpák

3.1. A fényforrások fejlődéstörténete

A fényforrások fényhasznosításának növelésére irányuló törekvések már a múlt század elején elvezettek a gázkisülő-lámpák kifejlesztéséhez [Elenbaas, (1972)]. A hagyományos, szilárd halmazállapotú sugárforrással ("izzószállal") működő lámpák alapvető korlátjai konstrukciójukban rejlenek. Jó közelítéssel termikus szürkesugárzók lévén szélessávú sugárzásuk jelentős része a fényhasznosítás szempontjából érdektelen infravörös tartományba esik. A sugárzási hatásfoknak és a fényhatásfoknak a Stefan-Boltzmann- és a Wien féle eltolódási törvény alapján történő növelésének a szál hőmérsékletével exponenciálisan növekvő párolgási sebesség - végső soron a szál olvadáspontja - szab határt.

Szelektív sugárzókra volt szükség. A gázkisülő-lámpákban anyagjellemzőinél fogva erre a célra kezdetben a higany bizonyult a legalkalmasabbnak. Kedvező gőznyomásgörbéje mellett elektron energiaszint szerkezete a higanyt alacsony nyomáson ultraibolya sugárzás jó hatásfokú gerjesztésére, nagy nyomáson pedig közvetlenül a látható tartománybeli fény keltésére alkalmassá teszi. Napjainkban is ez az elem a legtöbb kisülőlámpa adalékának egyik fő összetevője. Környezetvédelmi szempontok azonban hosszú távon a higany kiváltását teszik szükségessé. A higany kiváltása hasonló jellemzőkkel rendelkező és kevésbé környezetkárosító anyagokkal az utóbbi évtized egyik legjelentősebb fényforrás-tudományi kutatási területe.

A kisülőlámpákkal lefolytatott kísérletek két - működési elvüket tekintve szélsőséges - határesetet megvalósító lámpacsalád kifejlődéséhez vezettek.

A kisnyomású kisülőlámpák rezonancia vonalsugárzók, amelyekben a működtetési feltételeket (falhőmérséklet, áramsűrűség) szigorú korlátok között tartva erősen nemegyensúlyi gerjesztési folyamatok zajlanak. Modellezési és tervezési szempontból előnyük éppen ebben rejlik: a számításokhoz elegendő kevés számú ütközési- és ionizációs hatáskeresztmetszet és átmeneti valószínűség pontos ismerete. Korlátaik a kis betáplált teljesítménysűrűségből adódó alacsony felületi fénysűrűségük és a megfelelő fényáram biztosítása érdekében szükséges nagy geometriai méretük. A kisnyomású kisülőlámpák jellegzetes képviselői a higanygőzzel működő fénycsővek.

A nagynyomású kisülőlámpák családja plazmafizikai szempontból a másik végletes feltételrendszert testesíti meg. A nagy működési nyomás nagy részecske- és foton ütközési számhoz és egységnyi ívhosszra jutó teljesítménysűrűséghez vezet. Ezek következményei a nagyszámú és egymással többé-kevésbé egyensúlyban lévő gerjesztési- és ionizációs folyamat, fénytechnikai szempontból pedig a nagy fénysűrűség. Általánosan alkalmazott közelítés a lokális termodinamikai egyensúly (LTE = Local Thermodynamic Equilibrium) feltételezése, amely lehetővé teszi a Boltzmann-eloszlás alkalmazását a gerjesztési folyamatokra és a Saha egyenlet használatát az ionizációs egyensúly leírására. A nagynyomású kisülőlámpák legismertebb típusai a nagynyomású higanygőzlámpák (higanylámpák, HPM = High Pressure Mercury Lamp), a nagynyomású nátriumlámpák (HPS = High Pressure Sodium Lamp) és a fémhalogénlámpák (MH = Metal Halide Lamp).

3.2. Nagynyomású kisülőlámpa típusok

3.2.1. Higanylámpák

A nagynyomású higanygőzlámpa (higanylámpa) volt az egyik első, viszonylag nagy fényhasznosítású és hosszú élettartamú nagynyomású kisülőlámpa fényforrás [Elenbaas, (1951)]. A kisülési kamra egy kvarcüveg cső, két végén az árambevezetésre szolgáló volfrámelektrodákkal, közelítőleg száz millibar nyomású argon gyújtógázzal, és néhány milligrammnyi higannyal. A higany gőznyomása 20°C-on 0,016 mbar, a lámpa működési hőmérsékletén azonban tíz bar nagyságrendű. A lámpa fényhasznosítása teljesítménytől függően 30-40 lm/W. Hátrány a látható elektromágneses színek vörös tartományba eső vonalak hiánya miatti rossz, 10-20-as értékű színvisszaadási tényező. A lámpa külső buráját az ultraibolya sugárzás egy részét vörös fénné átalakító fényporral bevonva e hátrányon javítani lehet, maximálisan 50 lm/W és 55-ös színvisszaadási tényező értéket elérve.

A higanylámpa működési körülményei a gyújtás során megegyeznek egy hidegkatódos fénycsőével. Az elektronok energia- és sebességeloszlása jó közelítéssel a Maxwell-eloszlással leírható, amely a lámpák elektródáira kapcsolt elektromos feszültség értékétől függő átlagos

driftsebesség érték körüli ingadozást írja le. Nagyobb térerősségek esetén a töltött részecskék (elsősorban elektronok) nagy mozgási energiára tehetnek szert. A nagyenergiájú elektronok a higanyatomokkal ütközve azokat gerjeszthetik, ha energiájuk a 4,66 eV-ot meghaladja, vagy ionizálhatják azokat 10,43 eV-ot meghaladó energiaértékek esetén. Az ionizáció során felszabaduló új elektron a plazma vezetőképességét növeli.

A kisülési kamra Ar nemesgáz töltete állandósult működési állapotban nagy gerjesztési és ionizációs energiája miatt nem vesz részt a sugárzási folyamatokban. A lámpák gyújtásánál azonban a nemesgáz fontos szerepet játszik. Az Ar egy metastabil nívója 11,55 eV energiájú, tehát nagyobb a higany 10,43 eV-os ionizációs energia értékénél. A gerjesztett Ar atomok ütközések révén közvetlenül is ionizálhatják a higanyatomokat. Ez az ún. Pennig-keverék hatás, amely az átütési feszültség értékének csökkentése révén jelentősen segíti a lámpák begyújtását.

A higanylámpa begyújtásakor úgy sugároz, mint egy fénypor nélküli fénycső. Leginkább a 6^3P^1 energiaszint gerjesztődik. A viszonylagosan magas Ar nyomás rugalmatlan elektronütközések révén a gáz és a kisméretű kisülési kamra jelentős felmelegedéséhez vezet. A falhőmérséklet növekedésének hatására egyre több Hg párolog el, több bar-ra növelve a higany gőznyomását. Nagyobb parciális higanynyomás esetén a nemradiatív ütközési veszteség növekedése mellett megnő a rezonanciavonalak önabszorpciója is, amely további fűtőhatás- és a radiális hőmérséklet gradiens kialakulásának forrása. A magas nyomás és plazmahőmérséklet végül az elektron és ionhőmérsékletek kiegyenlítődését valamint a magasan fekvő nívókhoz tartozó és a látható spektrum tartományába eső elektronátmenetek révén látható fény kibocsátását eredményezi.

3.2.2. Fémhalogénlámpák

A fémhalogén kisülőlámpák 1962-ben történt piaci megjelenésük óta egyikük napjaink legkorszerűbb elektromos fényforrásainak [Waymouth, (1971)], [Dobruszkin, (1986)]. Előnyük a nagy fényhasznosítás (70-120 lm/W) és fénysűrűség (20-100 Mcd/m²), a felhasználási célhoz igazítható színhőmérséklet (3000 K – 10000 K) és színvisszaadási tényező (60-95), továbbá az izzólámpák élettartamának 10-20-szorosát is meghaladó élettartam. A fémhalogénlámpák széles egységnyi fényáramot felölelő típusválasztékuk (2 klm – 300 klm) következtében a kül- és beltéri világítástechnikai alkalmazások mellett vetítő- és autóreflektor alkalmazásokban is fontos

szerepet kapnak. Teljesítmény tartományuk a 35 W-os „xenonlámpák”-tól akár a nagyon nagy teljesítményű speciális 18 kW-os típusokig terjed.

A nagynyomású higanygőzlámpák mérsékelt fényhasznosítási és színvisszaadási tulajdonságainak fő oka sugárzási színekük telítetlensége. Spektrumuk csupán néhány higanyvonalat tartalmaz a kék, a zöld és a sárgászöld hullámhosszakon. A fémhalogénlámpák módosított higanylámpák, amelyekbe a spektrum üres tartományainak kitöltése céljából kis mennyiségben (fémhalogenidek formájában) más fémeket is adalékolnak. A kisülési térben található nemesgáz itt is az indítógáz szerepét tölti be. A higany teljesen elpárolog, gőze több bar nyomással tölti ki a kisülési teret. A higanygőz ív felmelegíti az égőtest falát, amelynek leghidegebb pontján az üzemi hőmérséklet tipikusan 1000 K (hidegpont-hőmérséklet). Ezen a hőmérsékleten a fémhalogenidek erőteljesen párolognak, parciális nyomásuk néhány millibar, koncentrációjuk a plazmában elegendően nagy intenzív sugárzás keltéséhez.

A nagy radiális hőmérséklet gradiens következtében az ív központi tartományainak hőmérséklete eléri az 5000 – 6000 K-t. Ezen a hőmérsékleten az alkalmazott fémhalogenidek közelítőleg tökéletesen disszociált állapotúak, ezért a sugárzás jelentős része az atomi fémek elektronátmenetei által meghatározott hullámhosszon jelentkezik. Mivel az alkalmazott fémek átlagos 4 eV körüli gerjesztési energiája jóval kisebb a higanyénál (7,8 eV), a sugárzásban az alacsony fémhalogenid/higany parciális nyomásviszony ellenére a fémhalogenid összetevők színe dominál. A spektrum telített, a lámpák fényhasznosítása és színvisszaadása kiemelkedő.

A fémhalogenidek alkalmazását a tiszta fémeknél magasabb parciális gőznyomás mellett az is szükségessé teszi, hogy a tiszta fémek az üzemi hőmérsékleten reakcióba lépjenek az égőtest - rendszerint kvarcüvegből készült - falával, annak idő előtti törését okozva. Az alkalmazott fémhalogenid típus kiválasztási szempontjai között ezért fontos az 1000 K-es falhőmérsékleten a molekulák stabilitása. Szempont továbbá, hogy szobahőmérsékleten a fémhalogenid gőznyomása kicsi legyen. A halogenidek ugyanis elektroncsapdaként működnek és kis mennyiségük is megnövelheti a lámpa gyújtási feszültségét. Az általános világítási célokra használt fémhalogénlámpák alkalmazási körülményeiktől függően többféle adalék-összetételben készülnek. A leggyakoribbak a nátrium-szkandium (nagy fényhasznosítás, közepes színvisszaadás), a nátrium-indium-tallium [Beijer et al, (1968)], ritkaföldfém-nátrium-tallium (kisebb fényhasznosítás, kiváló színvisszaadás) [Dobrusskin, (1971)] és a molekulásugárzáson alapuló folytonos spektrumú ón-nátrium-tallium lámpák.

4. Célkitűzések

A Bevezetőben [1. fejezet] említettek szerint nagynyomású fémhalogénlámpákkal összefüggésben jelenleg zajló kutatási tevékenység az elméleti leíráshoz elengedhetetlenül szükséges termokémiai, spektroszkópiai és anyagtudományi adatbázis bővítésével, valamint a lámpák kezdeti elektromos és fénytechnikai paramétereit meghatározó tervezési szempontok és a hosszú távú működés során lezajló folyamatok sajátosságainak részleteivel foglalkozik.

Célom ez utóbbi kutatási terület néhány jellemző aspektusának részletesebb vizsgálata volt. A konstrukciófejlesztéssel kapcsolatosan az értekezés keretében a nagynyomású fémhalogénlámpák elektródaműködésének néhány, eddig nem vizsgált részletével [5.2. fejezet], a lámpákban alkalmazott fémhalogenid adalékok optimális kompozíciójának kérdésével [6.1. fejezet], az elektródák pontosabb pozicionálásának problémájával [6.2. fejezet], valamint a lámpákban megfigyelhető akusztikus rezonanciajelenségek sajátosságaival [6.3. fejezet] foglalkozom.

A kifejlesztett termékekkel szemben alapvető elvárás, hogy funkcionalitásukat meghatározott ideig – a hasznos termék élettartam („useful product life”) ideje alatt – megőrizzék. A minőségromlásért a lámpákban zajló degradációs folyamatok felelősek. A degradációs jelenségek közül az értekezésben a lámpák kisülési kamrájának gázösszetételével kapcsolatosan a szennyezési szintek roncsolásos [7.1. fejezet] és roncsolásmentes [7.2. fejezet] mérésének lehetőségeit tárgyalom, továbbá a fémhalogenid adalék és az elektródaszervély [7.3. fejezet] és a fémhalogenid adalék és a kamrafal [7.4. fejezet] között zajló degradációs folyamatok feltárt részleteit ismertetem.

5. Elektrodafolyamatok vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban

5.1. A tóriumos volfrám elektróda

A fénycsövekkel ellentétben a fémhalogénlámpák (és általában a nagynyomású kisülőlámpák) elektródái nem előfűtöttek, mivel a kisülési cső és az elektródák geometriai kialakítása nem teszi lehetővé a gyújtás és a stabilizált állapotbeli működés elősegítését az elektródákon átfolyó külső áram hatására fejlődő Joule-hővel. E korlátozás következtében a nagynyomású kisülőlámpák fokozott követelményeket támasztanak mind az elektródák konstrukciója, mind az elektródákkal kapcsolatos technológiai folyamatok vonatkozásában.

A lámpák hideg elektródákkal gyújtanak, az uralkodó elektronkeltő mechanizmus a szekunder-elektron emisszió. A folyamat során a katód volfrám anyagában lévő elektronok a felület elhagyásához szükséges potenciálgát legyőzéséhez („kilépési munka”) a katódba becsapódó pozitív gázionok mozgási energiáját használják fel. Az ionok becsapódásának hatására elektródaporlódás léphet fel, ezért a cél a gyújtás és a (közvetlenül a gyújtást követő és ugyancsak szekunder-elektron emissziós) glimm üzemmód idejének minimalizálása, azaz a katódok gyors felfűtésével az ívkisüléses működési állapot mielőbbi elérése.

Optimális elektróda-konstrukció, gáztöltés, elektromos térerősség és lámpaáram mellett a glimm-ív átmenet ideje megfelelően rövidde, és a lámpák elektródáinak hőmérséklete a gyújtást követően gyorsan emelkedik. A lámpák javarészt váltóáramú üzemeltetésűek, így a folyamat a gyakori polaritásváltás (50 Hz – 1 kHz) miatt mindkét elektródán szimmetrikusan végbemegy.

A nagynyomású kisülőlámpák elektródái stabilizálódott működési állapotban téremisszióval segített termikus emissziós üzemmódban üzemelnek. Az adott hőmérsékletre jellemző elektronhozam növelése, vagy az adott elektronhozam eléréséhez szükséges elektróda működési hőmérséklet – és így az elektródák párolgási sebességének – csökkentése érdekében az elektródák rendszerint az elektronkilépési munkát csökkentő úgynevezett emissziós anyagot vagy emissziós bevonatot tartalmaznak.

Tóriumos emissziós anyagú – azaz ThO_2 adalékolású - volfrám elektródákat elterjedten alkalmaznak nagynyomású kisülőlámpák elektródájaként, mivel a tapasztalat szerint az elektródák termikus emissziós áramát a volfrám felületén található tórium atomok jelentősen

megnövelik [Leichtfried, (2002)]. A hatás abban az esetben a legerősebb, ha a felületi tórium fedettség megközelítőleg 0,5 monorétegnyi [Danforth et al, (1961)]. Tóriumos volfrám elektródákkal kapcsolatos méréseim elsődleges célja az volt, hogy az elektródák működési mechanizmusának részleteit feltáró kutatásokhoz hozzájáruljak. A mérések eredményeként olyan újfajta mechanizmus sikerült egyértelműen azonosítani, amely vákuum körülmények között képes kvázi-stacionárius tórium fedettséget biztosítani a szabad volfrám felületén 2000 K alatti hőmérsékleteken.

Vizsgálataink eredményeinek könnyebb érthetősége kedvéért tekintsük át röviden a tórium fedettség kialakításának klasszikus módszerét, amelyet Langmuir dolgozott ki vákuum elektroncsövek tóriumos volfrám elektródáinak vizsgálata során. Langmuir kimutatta [Langmuir, (1923)], hogy a tóriumos volfrám szabad felületén jelentős adszorbeált tórium atom fedettség állítható elő, amennyiben a körültekintően gáztalanított tóriumos volfrámot egy kétlépcsős hőkezelési folyamatnak vetjük alá. A hőkezelési eljárás működéséhez az is szükséges, hogy az elektródák vákuum környezetének oxigén szintje megfelelően alacsony legyen.

A tórium a tóriumos volfrámban a hőkezelést megelőzően csak szubmikronos ThO_2 részecskék formájában van jelen. A kétlépcsős hőkezelés első lépése (amelyet „villantásnak” hívnak) magas hőmérsékletű - pl. 2800 K-es - rövid időtartamú izzítás. Ennek során részben megtisztítjuk a tóriumos volfrám felületét a szennyezőktől, részben a ThO_2 redukciójával különböző kötésiállapotú tórium részecskéket hozunk létre a volfrám belsejében. A keletkező tórium atomok egy része a szemcsehatárokon található meg oldott állapotban (valamint nagyon kis koncentrációban magában a volfrám rácsban is), de a tórium atomok folyékony tórium réteget is képezhetnek a szubsztöchiometriássá alakult ThO_2 részecskék körül [Geiss et al, (1927)], [Hoch et al, (1954)]. A hőkezelés második lépése (az ún. „aktiválás”) tipikusan 2000-2200 K hőmérsékleten zajlik. Ennek célja a térfogatban oldott tóriumnak a felületre juttatása diffúzió révén. A különféle transzport mechanizmusok közül az aktiválás során a szemcsehatár diffúzió dominál [Clausing, (1927)]. A kétlépcsős hőkezelést követően a tóriumos volfrám elektródák a vákuum elektroncsövekben hosszú időn át lényegesen javított termikus elektronemissziós tulajdonságokat mutatnak, amennyiben az elektródák működési hőmérséklete nem haladja meg az 1800 K-t.

Selverian numerikus modellt dolgozott ki a klasszikus aktiválásnak alávetett tóriumos volfrám működési mechanizmusára vonatkozóan [Selverian, (1997)]. A Langmuir típusú

aktiválási folyamat végrehajtásán túlmenően Selverian feltételezte, hogy a felületre irányuló Th diffúzió és a felületi Th párolgás a folyamat sebesség-meghatározó lépései. A modellszámítások eredményeiből megállapítható, hogy amennyiben a tóriumos volfrám elektróda működési hőmérséklete 2200 K-nél magasabb, a felületet párolgással elhagyó tórium atomok száma meghaladja a tóriumnak a térfogatból a felületre irányuló diffúziós áramát. Ennek következtében a felületi tórium fedettség időben annak ellenére rohamosan csökken, hogy a hőmérséklet növekedésével a felületre irányuló Th és O diffúziós áram nő. (A Th és O diffúziós áramok hőmérséklettel való növekedését mérések bizonyítják. E mérések szerint a szabad felület alatt található ThO₂-ban elszegényedett réteg vastagsága nő a hőmérséklettel és az elektróda működési idejével [Resch et al, (1996)].)

Ishikawa és Tobuse [Ishikawa et al, (1976)] Auger Elektron Spektroszkópiás (AES) módszerrel követték nyomon a Langmuir típusú kétlépcsős aktiválási folyamatot 10⁻⁹ mbar maradékgáz nyomású UHV kamrában. Megfigyeléseik igazolták a klasszikus elmélet kevésbé direkt módszereken alapuló feltételezéseit. Méréseik szerint az 1400 K - 1800 K közötti hőmérséklet tartományban működő tóriumos volfrám elektródák kilépési munkája a szokásos 2000 K-es „aktiváló” hőkezelés hatására jelentősen csak akkor csökken, ha ezt az „aktiválást” megelőző „villantás” hőkezelési lépés hőmérséklete magasabb 2500 K-nél.

Megállapíthatjuk, hogy a tóriumos volfrámmal kapcsolatos eddigi kutatások túlnyomó többsége a vákuum elektroncsövek elektródáira kidolgozott Langmuir típusú kétlépcsős hőkezelési folyamattal összefüggő Th felületi szegregációt vizsgálta. A nagynyomású kisülőlámpák tóriumos volfrám elektródái azonban több vonatkozásban is eltérnek a vákuum elektroncsövekben alkalmazott elektródáktól. Egyrészt, a kisülőlámpák elektródái a Langmuir-féle klasszikus aktivációs folyamattól eltérően - a magas hőmérsékleten bekövetkező átkristályosodást („rekrisztalizációt”) megelőzendő - rendszerint nem esnek át 2000 - 2300 K-nél magasabb hőmérsékletű hőkezelésen beépítésüket megelőzően. Elmarad tehát a „villantás” művelete. Másrészt - mivel a Th párolgási sebessége a környező gáztér nyomásának növelésével csökken [Covington, (1968)] - feltehető, hogy a tóriumos volfrám elektródáknak a Th párolgása szempontjából megengedhető maximális hőmérséklete magasabb lehet a néhányszor tíz bar működési nyomású nagynyomású kisülőlámpák esetében, mint a klasszikus vákuum elektroncsövekben. Továbbra is kétséges azonban, hogy a nagyobb működési nyomás önmagában ellensúlyozni képes a Th párolgási veszteségét a tipikusan 2500 K – 2900 K

kisülőlámpa elektródahőmérsékleteken. Megjegyzendő továbbá, hogy a fémhalogénlámpákban a Selverian által tárgyalt folyamatok mellett a fémhalogénidekkel összefüggő transzportfolyamatok valamint a kisülési tér oxigén potenciálja is fontos szerepet játszhatnak az elektródák felületi Th fedettségének egyensúlyában.

A nagynyomású kisülőlámpákban alkalmazott tóriumos volfrám elektródák működésének megértéséhez minden bizonnyal érdeklődésre tarthat tehát számot egy olyan kutatás, amely abban az esetben vizsgálja a felületi adszorbeált Th atom feldúsulást a tóriumos volfrám szabad felületen, amikor a hőkezelési hőmérsékletek nem haladják meg a 2300 K-t.

5.2. A tórium-dioxid disszociációja nagynyomású kisülőlámpák elektródáiban

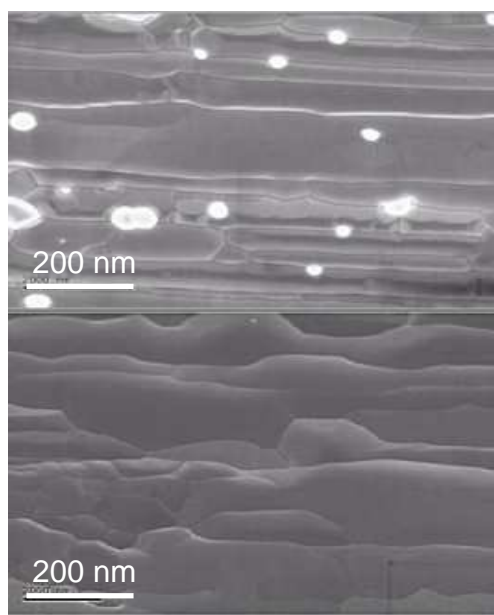
Tóriumos volfrám nagynyomású kisülőlámpa elektróda modellmintákon végzett vizsgálataim során AES módszerrel követtük nyomon a felületi adszorbeált Th atom koncentráció hőmérséklet- és időfüggését 2300 K alatti hőmérsékleten hőkezelt mintákon. (Megjegyezzük, hogy más korábbi mérésektől eltérően méréseink a Th fedettséggel párhuzamosan a felület O fedettségéről is szolgáltatott adatokat.)

Az Auger elektron spektroszkópiás (AES) módszer a belső elektronhéjakon ionizált atomok gerjesztésének megszűnésekor jellemző energiával kilépő szekunder-elektronokat használja fel elemi analitikai célra. Gerjesztési célra általában elektronnyalábot alkalmaz, mivel ez jól fókuszálható és intenzitása is könnyen változtatható. A kilépő elektronok energiája 20-2000 eV. A rugalmas ütközések miatti rövid elektron szabad úthosszak következtében csak a felület legfelső néhány atomi rétege ad járulékot az Auger elektron spektroszkópiás jelhez. A módszernek rendkívül nagy a felületérzékenysége. H-en és He-on kívül valamennyi elem kvalitatív analízise lehetséges. Független kalibrációval az AES módszer kvantitatív vá tehető. A fókuszálás révén a laterális felbontás 0,1-100 μm -es. A mélységi és laterális felbontást alapul véve az AES tipikus mikroanalitikai eszköz.

Kétféle kísérletsorozatot végeztünk. Az első kísérletsorozattal az elektronnyaláb okozta Th atom feldúsulás forrását kerestük és a feldúsulás feltételeit követtük nyomon. A második kísérletsorozat a viszonylag nagy AES elektronnyaláb intenzitás mellett megfigyelhető Th feldúsulás kinetikájáról szolgáltatott információt.

5.2.1. A kísérleti módszer és alkalmazásának körülményei

A kísérletekhez Plansee Werke #WVMT10 típusú, 1 % (10mg/g) ThO₂ tartalmú huzalmintákat használtam. A huzalátmérő 0,25 mm, a minták huzalhossza 150 mm volt. A minták a gyártónál 1500 °C-os száraz hidrogénes (harmatpont: -50 °C) feszültségmentesítő hőkezelésen estek át. A szemcsehatárok szerkezetét és a felületen kötött tórium-dioxid részecskék elhelyezkedését a tóriumos volfrám huzal felületén a Scanning Elektron Mikroszkópiás módszerrel (SEM) készült 5.2.1. ábra felső képe mutatja. Az AES mérések megkezdése előtt a minták felületét Ar⁺ ionporlasztással tisztítottuk. A mintákat in-situ az Auger-kamrában izzítottuk fel átmenő árammal a vizsgálati hőmérsékletre. Az izzítás pontos hőmérsékletét a Langmuir táblázatok [Langmuir, (1916)] segítségével határoztuk meg a minták meleg/hideg ellenállásviszonya alapján.



5.2.1. ábra: A tóriumos volfrám huzalminták felületének scanning elektronmikroszkópos (SEM) felvételei: kiindulási állapotban (felső kép), és 2300 K hőmérsékleten 27 percig végzett hőkezelést követően (alsó kép). A felső képen jól megfigyelhető fényes foltok a tóriumos volfrámra jellemző szubmikronos ThO₂ szemcsék. 2000 K hőmérsékletet meghaladó huzamosabb idejű vagy ciklikus hőkezelés során a ThO₂ disszociációja és párolgása következtében a felület ThO₂-ban elszegényedik, a szemcsék a felületen nem láthatóak.

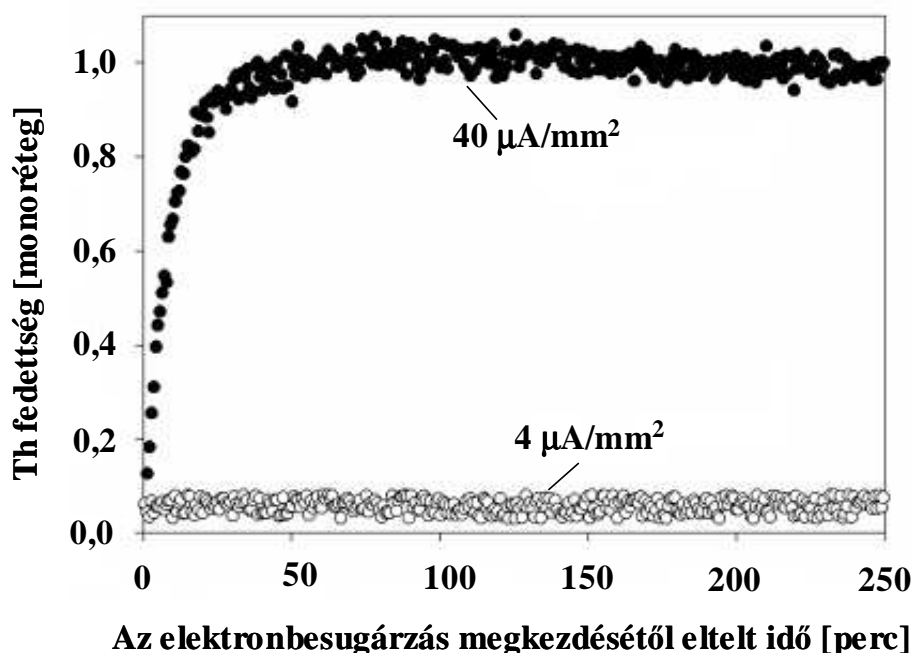
A Th koncentráció változását a minták felületi kémiai összetételében Auger elektron spektroszkópiás (AES) módszerrel (CMA; PHI-145) követtük nyomon mind a hőkezelési hőmérséklet, mind a hőkezelés megkezdésétől eltelt idő függvényében. Az Auger berendezés UHV kamrájának végnyomása 10^{-9} mbar volt. Az oxigén parciális nyomását a kamrában 10^{-12} mbar értékre becsüljük. A W (179 eV), O (503 eV), C (272 eV) Auger-csúcsok intenzitását differenciális üzemmódban rögzítettük az idő függvényében az adott hőkezelési hőmérsékleten. A megfelelő felületi kémiai összetétel érzékenység biztosítása érdekében a Th intenzitást a 65 eV-os OPV átmenetén mértük, mivel ezen elektronok rugalmatlan szabad úthossza mindössze 0,62 nm. A felületi fedettséget a tiszta anyagok AES spektruma alapján határoztuk meg [Davis et al, (1976)]. A számítás szisztematikus hibát tartalmazhat az abszolút fedettségi értékekben, de a különböző hatásokkal kapcsolatos fedettségi értékek változását kellő pontossággal szolgáltatja.

A gerjesztő elektronáram áramsűrűségét (J_{pri} , mA/mm² egységben) a szokásos módon, Faraday kalickával mértük. A gerjesztő elektronáram gyorsító feszültségét 1000 eV és 2500 eV között változtattuk, a nyálábátmérő (FWHM) 350 μ m volt.

5.2.2. Vizsgálati eredmények

5.2.2.1. A Th fedettség időfüggése a gerjesztő elektronáram függvényében

A mérés kezdetekor szobahőmérsékleten meghatároztuk az „alapállapotú” minta felületi kémiai összetételét. Ezt követően elvégeztük a felület Ar⁺ ionbombázással történő tisztítását, majd – még mindig szobahőmérsékleten – ismételten meghatároztuk a mintán a felületi összetételt. Miután ily módon tiszta felület állt rendelkezésre, a mintát elektronbombázás nélkül felhevítettük és adott ideig hőkezeltük a meghatározott (pl. 1450 K) hőkezelési hőmérsékleten. A hőkezelés ideje megegyezett azzal az idővel, amellyel az előzetes - folyamatos és kellően intenzív elektronsugár besugárzás mellett végrehajtott - hőkezelési előkísérleteink során az adott hőmérsékleten jelentős felületi adszorbeált Th atom fedettséget értünk el. A megfelelő időben ezután bekapcsoltuk az elektronágyút. A mérést eltérő gerjesztő elektronáram áramsűrűség és gyorsító feszültség beállításokkal (1 keV - 2,5 keV) többször megismételtük. Egy tipikus mérési eredményt mutat az 5.2.2. ábra.



5.2.2. ábra: A Th fedettség változása a minta felületén az elektron besugárzás idejének függvényében. A gerjesztő elektronnyaláb áramsűrűsége $40 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ (pontok) illetve $4 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ (üres körök). Elektron energia $1,0 \text{ keV}$, hőkezelési hőmérséklet 1400 K .

Jól megfigyelhető, hogy a zérus időpillanatban (az elektronágyú bekapcsolásának pillanatában) nem volt Th kimutatható a felületen. A tórium fedettség a felületen csak akkor kezdett kialakulni majd érni el egy stacionárius értéket, amikor a felületet elektron besugárzás érte. Amennyiben az elektronnyalábot egy olyan felületi pontba mozgattuk el, amelyet azt megelőzően még nem ért elektron besugárzás, ismét nagyon alacsony felületi adszorbeált Th atom koncentrációt mértünk, amely azután az elektron besugárzás hatására az ábrán látható módon nőni kezdett. A telítődési stacionárius felületi tórium fedettség értéke és a telítődési folyamat időállandója erős gerjesztő elektron áramsűrűség függést mutatott. A telítődési érték eléréséhez szükséges idő adott gerjesztő elektronáram sűrűség mellett csökkent a huzal hőkezelési hőmérsékletének növelésével.

Fontos hangsúlyozni, hogy 2300 K hőkezelési hőmérséklet alatt nem találtunk olyan hőkezelési hőmérsékletet, amelynél észszerű idő alatt (pl. 48 órán belül) Th jelent volna meg a felületen elektron besugárzás nélkül.

A kísérletsorozat legmeglepőbb megfigyelése az, hogy a felületi adszorbeált Th atom koncentráció időbeli kialakulása az atomokat Auger elektronok keltésére készítő vizsgáló elektronnyaláb áramsűrűségének függvénye. Más szóval: a fémek felületén zajló szokásos szegregációs kísérletek eredményeitől eltérően a tóriumos volfrám felületi összetétele az időn és hőmérsékleten túl az AES gerjesztő áramtól is függ, feltéve, hogy a felületi összetétel időbeli változását AES mérésrel folyamatosan nyomon követjük, miközben a minta hőkezelés alatt van. Ehhez hasonló elektronsugár effektus gyakran megfigyelhető AES módszerrel dielektromos oxidok (pl. MgO vagy Al_2O_3) esetében. A jelenség magyarázata ezekben az esetekben a felület oxigénben történő elszegényedése az elektronbombázás hatására [Guo et. al, (2003)]. Következésképpen, feltehetjük, hogy a 2300 K alatti hőkezelési hőmérsékleteken általunk megfigyelt elektronnyaláb által indukált felületi adszorbeált tórium feldúsulást ugyancsak a W-ThO₂ rendszer elektronok által indukált oxigén elszegényedésének tulajdoníthatjuk.

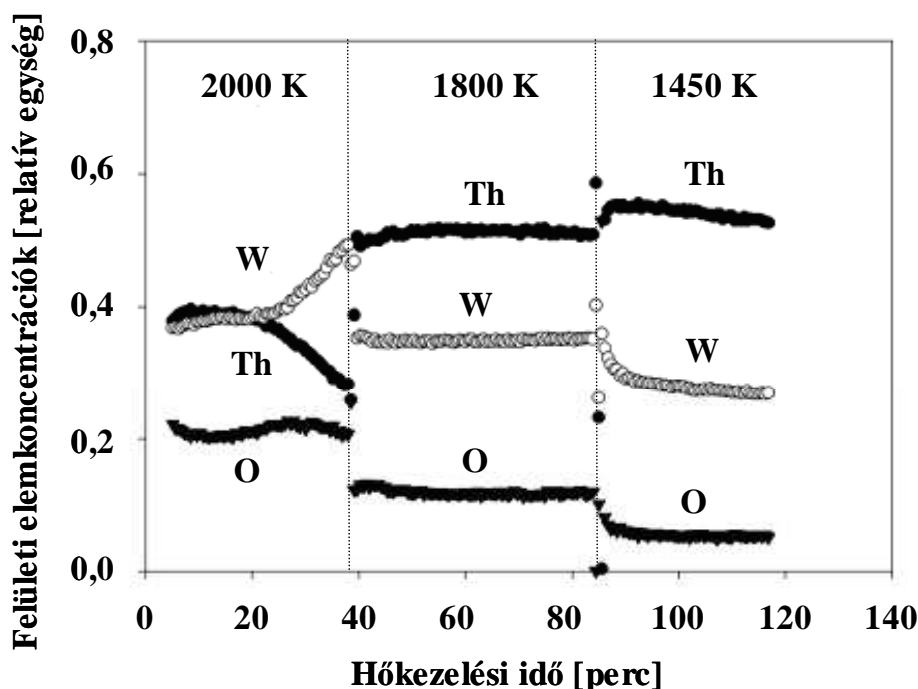
A kísérletsorozattal a felületi tórium feldúsulás előzőekben ismertetett okának felderítésén túlmenően a felületi tórium forrására is sikerült bizonyító erejű eredményeket szolgáltatni. A tórium forrásának azonosítása céljából olyan mintákat készítettünk, amelyek felületéről eltávolítottuk a ThO₂ szemcséket oly módon, hogy a mintákon előzetesen hosszú ideig tartó, 2300 K hőmérséklet feletti hőmérsékletű hőkezelést végeztünk (az eredmény az 5.2.1. ábra alsó képén látható). Ezekon - a felületükön ThO₂ szemcséket nem tartalmazó - mintákon elektron besugárzás mellett sem sikerült mérhető Th fedettséget kialakítani. A minták felületének szobahőmérsékleten történt kémiai maratását követően az új szabad felületen ismét nagyszámú tórium-dioxid részecske volt megfigyelhető, és az elektronsugár által indukált felületi Th feldúsulást ismét megfigyelhettük AES segítségével. Megállapítható tehát, hogy az elektronnyaláb által indukált felületi Th feldúsulás és a felületen elhelyezkedő tórium-dioxid szemcsék között szoros kapcsolat van. A megfigyelt tórium feldúsulás forrásai a felületi ThO₂ szemcsék.

5.2.2.2. A Th fedettség időfüggése rögzített értékű elektronáram mellett

Az előzőekben ismertetett kísérletek során megfigyelhető volt, hogy a vizsgált hőkezelési hőmérséklet tartományban a gerjesztő elektronáram sűrűségnek adott hőkezelési hőmérsékleten van egy minimálisan szükséges áramsűrűség korlátja az adszorbeált felületi Th fedettség

létrehozásához (lásd 5.2.2. ábra). A következőkben ismertetett kísérletek során ezért egy megfelelően magas konstans gerjesztő elektronáram sűrűséget választottunk ($220 \mu\text{A}/\text{mm}^2$, 2,5 keV). A gerjesztő elektronnyaláb átmérője (FWHM) hozzávetőlegesen $350 \mu\text{m}$ volt.

A „kiindulási” kezeletlen állapotú minták felületének AES spektruma egy jellegzetesen szennyezett volfrám huzalnak megfelelő volt; a domináns O és C jelek mellett kis W Auger-csúcs volt látható. Bár az ezt követő felülettisztító Ar^+ ionbombázást követően a jelek intenzitása jelentősen csökkent mértékű O és C fedettségre utalt, Th jelenlétét még ebben a tisztított állapotban sem sikerült a felületen kimutatni. (Ezt az adszorbeált felületi Th mentes állapotot tekintettük a további vizsgálatok szempontjából a kiindulási állapotnak.). Ezt követően a huzalmintákat különböző hőkezelésnek vetettük alá az 1400 K – 2300 K hőmérséklet tartományban. A hőkezelési idő néhány perc és 24 óra között változott. A hőkezelés ideje alatt a C, O, Th és W Auger-csúcsok intenzitás értékeit folyamatosan rögzítettük. Az 5.2.3. ábra a Th, O és W Auger-jelek jellegzetes időbeli viselkedését mutatja 2000 K, 1800 K és 1450 K hőkezelési hőmérsékleteken.

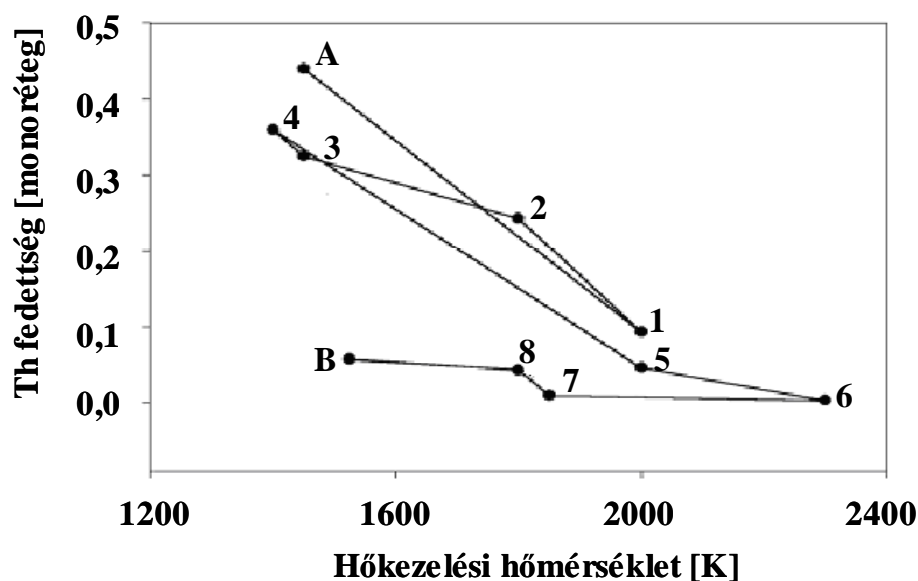


5.2.3. ábra: A Th, W és O felületi koncentrációjának változása a hőkezelési hőmérséklet és az idő függvényében. A gerjesztő elektronnyaláb áramsűrűsége $220 \mu\text{A}/\text{mm}^2$, a nyalábenergia 2,5 keV.

Látható, hogy 2000 K hőmérsékletnél a felületi adszorbeált Th koncentráció a hőkezelés során jelentős csúcsértéket ért el, majd a Th fedettség időben határozott csökkenést mutatott. (Ez a Th fedettség csökkenés a Th párolgásának illetve a Th szemcsehatárokhoz történő diffúziójának tulajdonítható.) Megállapíthatjuk továbbá, hogy a Th fedettség csúcsértéke a hőkezelési hőmérséklet csökkentésével nőtt, és az 1800 K valamint az 1450 K hőmérsékleteken kvázi-stacionárius Th fedettséget detektáltunk, amely 40 percig is fennállt.

Ugyanolyan jellegű hőkezelési ciklust többször megismételve hasonló viselkedés volt tapasztalható: a Th fedettség csúcsértéke nőtt a hőkezelési hőmérséklet csökkentésével. 1900 K alatt a Th fedettség bármely hőmérsékleten rövidebb (magas hőmérsékleten) illetve hosszabb (alacsonyabb hőmérsékleten) idő alatt elért egy „kvázi stacionárius” fedettség értéket. Az ugyanazon hőmérsékletre rendelhető „kvázi stacionárius” fedettségi érték azonban a hőkezelések ismétlésével fokozatosan csökkent. Végül a Th AES jel teljesen megszűnt. Ezt a jelenséget mutatja az 5.2.4. ábra. Ezen az ábrán az összes „kvázi stacionárius” fedettség értéket (azaz Th/W arányt) ábrázoltunk a hőmérséklet függvényében a teljes ismételt hőkezelési folyamat sorozatra vonatkozóan. (A teljes hőkezelési folyamat sorozat hőmérséklet és időtartam adatait az 5.2.1. táblázat tartalmazza.) A nyilakkal ellátott folytonos vonalsorozat a hőkezelések időbeli lefolyását jeleníti meg. Az ábrán megjelenített utolsó pont (B) elérését követően - amikor is a Th jel gyakorlatilag megszűnt - nem sikerült találni olyan ezt követő hőkezelési módszert (feltéve, hogy a hőkezelés hőmérséklete nem haladta meg a 2300 K értéket), amely ismét Th fedettség megjelenését idézte volna elő a huzal felületén. Nyilvánvaló, hogy a Th fedettségért felelős Th forrás fokozatosan és végérvényesen kimerült a hőkezelés sorozat végére.

A SEM vizsgálatok ugyancsak jelentős változást mutattak ebben az állapotban a kezdeti felületi állapothoz viszonyítva. Kezdetben sok fényes folt volt látható a huzalminta felületén. Ezek sűrűsége a hőkezelés sorozat végére - amikor a Th fedettség megszűnt (utolsó, B pont az 5.2.4. ábra vonalsorozatán) - jelentősen lecsökkent, és az 5.2.1. ábra alsó képéhez hasonló felületet mutatott a SEM felvétel.



5.2.4. ábra: A „kvázi stacionárius” állapot T_h fedettségének alakulása hőkezelési sorozat folyamán. Az egymást követő hőkezelések hőmérséklet és idő értékeit az 5.2.1. táblázat tartalmazza. A görbén megadott címkék a táblázat szerinti állapotokat azonosítják, az A állapot hőkezelési a sorozat kezdetét, a B állapot a sorozat végét jelöli.

	Hőkezelési idő (perc)	Hőkezelési hőmérséklet (K)	T_h fedettség (monoréteg)
A	214	1450	0.44
1	39	2000	0.093
2	48	1800	0.24
3	31	1450	0.325
4	86	1400	0.36
5	29	2000	0.047
6	27	2300	0.0033
7	54	1850	0.01
8	96	1800	0.043
B	96	1525	0.058

5.2.1. táblázat: Az 5.2.4. ábra hőkezelési sorozatának hőmérséklet és idő értékei. Az A állapot a hőkezelési sorozat kezdetét, a B állapot a sorozat végét jelöli.

5.2.3. A mérési eredmények értékelése

Amennyiben a tóriumos volfrámot a Langmuir által leírt kétlépcsős hőkezelési folyamat szerint aktiváljuk, a felületi adszorbeált Th atomok koncentrációját szegregációs folyamat határozza meg, amely során Th atomok szemcsehatár diffúzióval jutnak a szabad felületre és hoznak létre fedettségen azon. Kísérleteink szerint azonban a felületen semmilyen mértékű Th fedettség nem volt mérhető, amennyiben nem alkalmaztunk a hőkezeléssel párhuzamosan megfelelően nagy áramsűrűséggel jellemezhető elektronnyaláb besugárzást. Ez a megfigyelés teljesen új magyarázatot igényel, amely azon alapulhat, hogy a Th forrást a szabad felületen kötött ThO_{2-x} szemcsékkel azonosítjuk. Ezen felületi második fázist képviselő ThO_2 részecskék átlagos fedettsége 1 % körüli érték a huzal specifikációjának megfelelően. A néhány százalék érzékenységgel jellemezhető AES módszer nem képes a kis mennyiségű (háromdimenziós) részecske kimutatására. Bár a részecskék által a felületen létrehozott fedettség kicsi, a részecskékben található anyagmennyiség óriási azon szükséges atomszámhoz viszonyítva, amellyel a huzal felülete monoréteggel befedhető. Így, amennyiben Th atomok szabadulnak fel és kerülnek a volfrám felületére, azok könnyűszerrel szétterjedhetnek és jelentős mértékű felületi fedettséget hozhatnak létre. A kísérleteinkben vizsgált hőkezelési hőmérsékleteken a felületi adszorbeált Th atomok megjelenését tehát nem a térfogatban oldott és a szabad felületre egy szegregációs folyamattal jutó Th atomoknak tulajdonítjuk. Vizsgálataim szerint a felületi Th fedettséget a ThO_2 részecskék elektron besugárzással indukált dekompozíciója során felszabadult Th atomok szétterjedése hozza létre a volfrám felületén.

5.2.4. Következtetések

Az elvégzett vizsgálatokkal a tóriumos volfrám felület Th koncentrációjának feldúsulását okozó új folyamatot tártam fel, amely addig volt megfigyelhető, amíg a szabad felületen ThO_2 részecskék voltak találhatóak. Az 1400 K és 2300 K hőmérséklet tartományban felületi adszorbeált Th atom fedettség csak akkor mutatható ki a hőkezelés során, amennyiben a hőkezeléssel párhuzamosan megfelelő áramsűrűségű elektronnyaláb bombázás éri a volfrám felületét. Ilyen körülmények között a felületi adszorbeált Th atom fedettség egy „kvázi

stacionárius” értéket érhet el. A Th atomok megjelenéséért feltehetőleg a W-ThO₂ rendszer elektronok által indukált oxigén elszegényedése felelős.

Felmerül a kérdés, hogy a feltárt új, felületi Th feldúsuláshoz vezető folyamat valamint a „kvázi stacionárius” tórium fedettség hőmérséklet- és időfüggésére vonatkozó megállapítások milyen mértékben játszanak szerepet valós körülmények között, azaz a nagynyomású kisülőlámpák elektródáinak működési mechanizmusában.

Tény, hogy a nagynyomású kisülőlámpák elektródáira vonatkozó technológiai gyakorlat szerint ezek az elektródák nem esnek át a Langmuir által leírt kétlépcsős aktiválási hőkezelésen, hanem jellemzően az általunk vizsgált hőmérséklet tartomány (maximálisan 2300 K) szerinti hőkezelést kapják beépítés előtt. Az előzőekben ismertetett irodalmi adatok valamint jelen vizsgálataink eredményei alapján ebből az következik, hogy nem valószínűsíthető egy térfogati Th forrás jelenléte ezekben az elektródákban. Ugyancsak megfontolandó, hogy a fémhalogénlámpa elektródok csúcsponti hőmérséklete 2500 K-2900 K körüli érték. Kísérleti eredményeim azt mutatták, hogy a szabad tóriumot létrehozó és a Th-ot a felületről elszállító folyamatok közül 2000 K hőmérsékleten már az utóbbiak dominálnak, és nem lehet időben stabil „kvázi stacionárius” Th fedettséget elérni az általunk azonosított felületi ThO₂ forrással sem (lásd az 5.2.3. ábra Th fedettség időfüggése 2000 K hőmérsékleten). Az elektródák jóval magasabb működési hőmérsékletén ez még kevésbé valószínű.

Amennyiben feltesszük, hogy a Th kilépési munka csökkentő szerepe valós a nagynyomású kisülőlámpák elektódafolyamataiban a lámpák stabilizálódott működési állapotában, akkor a megfelelő Th fedettség magyarázatához egyéb folyamatokra van szükség. A kísérleteimmel feltárt új folyamat, azaz a ThO₂ részecskék elektron besugárzással keltett dekompozíciója, egy lehetséges magyarázat. Az ellenérv vele szemben az lehet, hogy vizsgálati körülményeink jelentősen eltérnek a lámpákban uralkodó viszonyoktól. Az AES elektronnyalábja 200-300 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ áramsűrűséggel és 2,5 keV elektron energiával jellemezhető. A lámpákba az elektródát érő elektronok átlagos energiája csupán néhány eV, azaz mintegy három nagyságrenddel elmarad a kísérletekben alkalmazottól. Az áramsűrűség ugyanakkor lényegesen nagyobb kísérleteinkben alkalmazottnál. A különbségek hatásának vizsgálata további kutatás tárgyát képezi.

Egy másik lehetséges felületaktiváló folyamat a gázfázisú Th aktiválás lehet, amely során az elektródák felületén a gáz fázisból (a ThI₄ fémhalogénid adalékból származó) adszorbeált Th

alakítja ki a fedettséget [Waymouth, (1971)]. Erre vonatkozóan már léteznek elméleti magyarázatok, és kísérleti evidenciák, egyértelmű kijelentések azonban csak további részletes vizsgálatok után tehetők.

A tórium fedettség a gyújtáskor is szerepet játszik a kilépési munka csökkentése révén, amely a gyújtási feszültség alacsony értékében mutatkozik meg. Amennyiben a lámpa elkészítését követően egyszer már működött, úgy a kikapcsolást követő lehűlés során a gázfázisban jelen lévő tórium kondenzációja létrehozhat egy – a következő gyújtásnál a gyújtási feszültséget csökkentő – megfelelő mértékű Th fedettséget az elektróda felületén. A legelső gyújtáskor azonban a gázfázisból származó Th fedettség még nem származhat, mivel a fémhalogenid adalék még nem került olvadt (magas gőznyomású) állapotba a lámpa élete során. Ebben az esetben a kísérleteimben feltárt új Th fedettség forrás (a ThO_2 részecskék elektron besugárzással keltett dekompozíciója) jelentős szerepet játszhat a gyújtási feszültség csökkentését okozó Th fedettség létrehozásában a tóriumos volfrám elektródák felületén. A szokásos gyújtóimpulzusok ugyanis 2 – 25 kV nagyságrendűek, azaz az elektron energia megfelel a kísérletekben alkalmazottnak. A jelenség részleteinek vizsgálatára további kísérletek folynak.

6. A nagynyomású kisülőlámpák konstrukciós kérdéseivel kapcsolatos eredmények

6.1. Csökkentett termikus érzékenyséű fémhalogenid adalék kifejlesztése

6.1.1. Korszerű fémhalogénlámpa adalékrendszerek

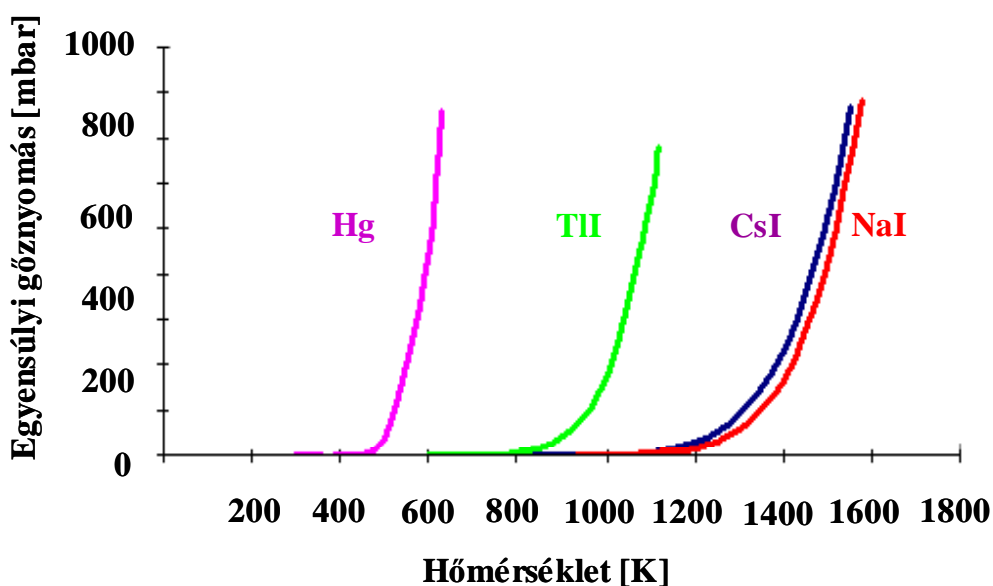
A fémhalogénlámpákat több évtizede alkalmazzák általános világítási célú fényforrásként [Dobrusskin, (1986)]. Előnyös elektromos- és fénytechnikai tulajdonságaik (lásd 3.2.2 fejezet) a lámpák kisülési kamrájában található fémhalogenid adalék-összetevőknek köszönhetőek. A fémhalogenid adalék-összetevők fém atomjainak gerjesztett energiaállapotról induló átmenetei intenzív vonalas illetve kvázi-folytonos elektromágneses sugárzást bocsátanak ki a látható fény spektrumtartományában. A fémhalogénlámpákban a fémek atomi sugárzása mellett a fémhalogenid molekulák kvázi-folytonos spektruma, illetve az elektronok folytonos fékezési sugárzása is hozzájárul a fényhasznosítás és egyéb fénytechnikai jellemzők jelentős javulásához.

Az elektromos-, fénytechnikai-, termék megbízhatóság- és élettartam szempontok az alkalmazott fémhalogenid adalék-összetevőkkel szemben a 3.2.2 fejezetben részben már ismertetett egyéb követelményeket is támasztanak. A megfelelő ionizációs- és gerjesztési tulajdonságok mellett fontos, hogy a lámpák megbízható gyújtásának biztosítása érdekében az adalékok egyensúlyi gőznyomása szobahőmérsékleten (300 K) megfelelően alacsony, míg a kisülési kamra működési hőmérsékletén (1000 K) a tiszta fémeknél nagyságrendekkel magasabb legyen. A kamrafal és adalék között magas hőmérsékleten lezajló reakciók visszaszorítása céljából az adalékoknak a kisülési cső működési hőmérsékletén molekuláris - azaz disszociálatlan – állapotban kell lenniük. A jó fényhatásfok ugyanakkor a molekulák disszociált (atomos) állapotát követeli meg a plazma 5000-6000 K-es ívközépponti hőmérsékletén.

A működés során fellépő adalékvesztesség és egyéb szempontok miatt a lámpák kisülési kamrájában található teljes fémhalogenid adalékmennyiség rendszerint lényegesen több, mint a stabilizálódott állapotban lévő lámpa gázterében található adalékmennyiség. A lámpák a fémhalogenidek szempontjából telített gőz üzemmódban működnek, azaz a gőzfázis a kisülési kamra legalacsonyabb hőmérsékletű pontjában (az ún. „hidegpontban”) elhelyezkedő folyékony

halmazállapotú „adaléktócsával” áll hőmérsékleti egyensúlyban. Az egyes adalék-összetevők eltérő termokémiai tulajdonságainak következtében mind az adaléktócsa-, mind a vele egyensúlyban lévő plazma gőzösszetétele és parciális nyomásviszonyai az exponenciális jellegű de egymástól lényegesen eltérő gőznyomás-görbék miatt erősen függ a hidegpont-hőmérséklettől (6.1.1. ábra).

A hidegpont hőmérsékletét a kisülési cső fizikai tulajdonságai (anyagi összetétel, kisülési cső geometria, elektródatávolság (ívhossz), adalékmennyiség illetve ezek statisztikai ingadozásai, és a lámpák öregedési folyamatai következtében fellépő fizikai-kémiai változások), valamint az elektromos működtető áramkör jellemzői (alkatrészek és értékszórásaik, a tápláló elektromos hálózat feszültsége és pillanatnyi változásai) határozzák meg. A nagy nyomású fémhalogénlámpák számos előnye mellett egyik legnagyobb korlátja az általuk kibocsátott fény színezetének lámpaegyenként tapasztalható eltérése, azaz a lámpák „színszórása”.



6.1.1. ábra: Fémhalogénlámpa adalék-összetevők egyensúlyi gőznyomásának hőmérsékletfüggése

A szakirodalom számos fémhalogén adalék-összetételt ismertet. Az eltérő adalékrendszerek kidolgozásával a lámpák által kibocsátott fény fotometriai jellemzőinek (fényáram, színhőmérséklet, színvisszaadási tényező) beállítása a cél.

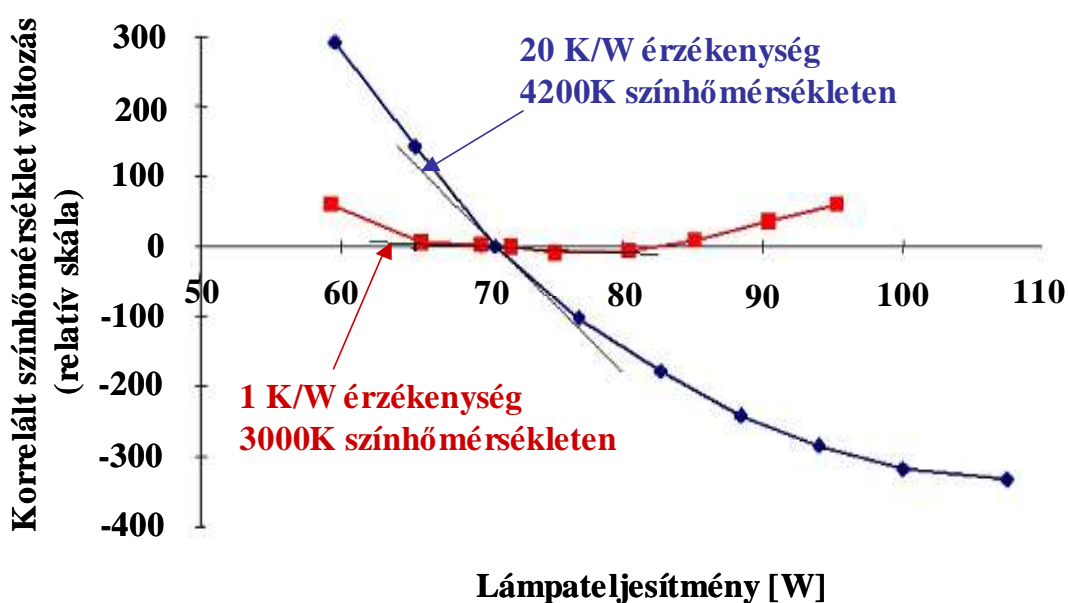
Az egyik kedvező sugárzási tulajdonságokkal bíró adalékrendszert leíró szabadalom [Dobrusskin et al, (1974); U.S. Patent No. 3 842 307] az előnyös fémhalogénid adalék

kompozíciót egyéb halogenidek mellett a diszprózium és még legalább két (átlagos gerjesztési energiában a diszpróziumhoz közeli) ritkaföldfém halogenidjének keverékeként adja meg. A szabadalom által javasolt összetételre konkrét példaként az ívstabilizálásra használatos cézium-jodid, és az intenzív zöld spektrumvonalat sugárzó tallium-jodid mellett diszprózium-, holmium- és túlium-jodid keverékét tartalmazó kompozíciót említhetjük. E rendszer összetételét kissé megváltoztatva - a tallium-jodid elhagyásával, illetve egy negyedik ritkaföldfém (pl. európium) hozzáadásával - újabb adalék-összetételeket állíthatunk elő. Az említett szabadalom igénypontjai szerint ezen adalékrendszerek előnye a viszonylag alacsony hidegpont-hőmérséklet mellett is elérhető nagy színvisszaadási tényező érték. Ez az adalékrendszer általában az 5000-6000 K színhőmérsékletű fényt kibocsátó, stadionok megvilágítására szolgáló lámpáknál kerül alkalmazásra, ahol a televíziós közvetítésekhez a nagy színvisszaadási tényező szükséges a színtorzítás minimalizálásához. A szabadalom a kisülési cső anyagát kvarcüveggé határozza meg.

Egy másik adalékrendszer szabadalom [Meulemans et al, (1986); European Patent No. 0 215 524] az előbbihez hasonlóan egy alkáli fémhalogenid komponens (nátrium halogenid), egy zöld spektrumtartományban intenzív vonalas sugárzást kibocsátó komponens (tallium halogenid) és egy bíbor színezetű fényt kibocsátó szélessávú sugárzó (diszprózium, holmium, túlium vagy lantán halogenid) keverékét javasolja. Az adalékrendszer előnye az alacsony színhőmérséklet (pl. 3000 K) esetén is viszonylag nagy színvisszaadási tényező érték, valamint az elektromos tápvonal ingadozásaival szembeni viszonylagos érzéketlenség a 3600 K-nél alacsonyabb színhőmérsékletek tartományában. Ezen előnyök kiaknázásához azonban nagyobb falterhelésre (azaz egységnyi kisülési kamra falfelületre jutó elektromos teljesítmény betáplálás és ennek következtében lényegesen magasabb hidegpont-hőmérséklet) és optimalizált kisülési kamra geometriára van szükség. A nagyobb falterhelés elérhetősége érdekében ennél az adalékrendszerrel a kisülési cső anyaga a kvarcüvegnél 200-300 °C-kal magasabb hőmérsékleten üzemeltethető áttetsző kerámia (például polikristályos alumínium-oxid). A lámpa tehát az ún. kerámia fémhalogénlámpák családjába tartozik.

A kerámia fémhalogénlámpák jelentős előrelépést hoztak a tápvonal ingadozásaival szembeni viszonylagos érzéketlenség műszaki jellemző tekintetében, ez azonban csupán az alacsony színhőmérsékletek (3600 K alatti, tipikusan 3000 K) tartományában jelentett valódi áttörést. A kerámia fémhalogénlámpák színhőmérsékletének illetve színpontjának csökkentett

statisztikai szórása („színszórása”) ugyanis csak részben a magasabb kisülési kamra hőmérséklet következménye. A kis színszórást jelentős mértékben az egyik legfontosabb adalék-összetevő, a nátrium sugárzásának kedvező vonalkiszélesedési tulajdonságai eredményezik. Magasabb színhőmérsékleteknél a nátrium szükségyszerűen kisebb koncentrációja miatt e hatás nem, vagy csak erősen csökkentett mértékben érvényesül (6.1.2. ábra). Az általam kidolgozott új adalékrendszer e problémára kínál megoldást.



6.1.2. ábra: A kerámia fámhalogénlámpák hagyományos NaI-DyI3-HoI3-TmI3-TII adalékrendszerének színváltozása a 3000 K-es és a 4200 K-es konstrukciós színhőmérsékleten. A magasabb színhőmérsékleten a lámpák színének teljesítmény-érzékenysége a kisebb nátrium koncentráció következtében jelentősen megnő.

Egy további szabadalom [Heider et al, (1993); U.S. Patent No. 5 239 232] cézium és/vagy nátrium halogenidet, legalább egy bíbor színárnyalatban sugárzó ritkaföldfém halogenidet, és legalább egy zöld színárnyalatban sugárzó ritkaföldfém halogenidet ad meg adalékrendszerként. Előnye a nagyobb vörös- illetve átlagos színvisszaadási tényező, valamint a javított hidegpont-hőmérséklet érzéketlenség. További előnyként említhető, hogy a rendszer a vonalas sugárzókat illetve molekulásugárzókat tartalmazó adalékrendszerekhez képest kis mértékben növeli a fényhasznosítást is. A hidegpont-hőmérséklet ennél az adalékrendszerénél általában alacsony, így a kisülési cső falanyagaként kvarcüveg választható.

Az utóbbi adalékrendszer fontos jellemzője, hogy megalkotói szerint a tallium halogenidet el kell hagyni az adalékrendszerből. A tallium halogenid és a ritkaföldfém halogenidek egyensúlyi gőznyomásai között fennálló mintegy két nagyságrendnyi különbség a szerzők szerint a tallium zöld vonalának dominanciájához és így jelentős színeltérésekhez vezet a lámpára érvényes névleges teljesítménynél alacsonyabb elektromos teljesítmény betáplálásra. Ez a gyakorlati életben alacsony hálózati feszültségértéknél, illetve a névlegesnél magasabb áramkorlátozó előtét impedanciáknál fordul elő. Ebben az adalékrendszerben a tallium mellett a többi illékony vonalsugárzót (pl. indium halogenid) sem szokás alkalmazni.

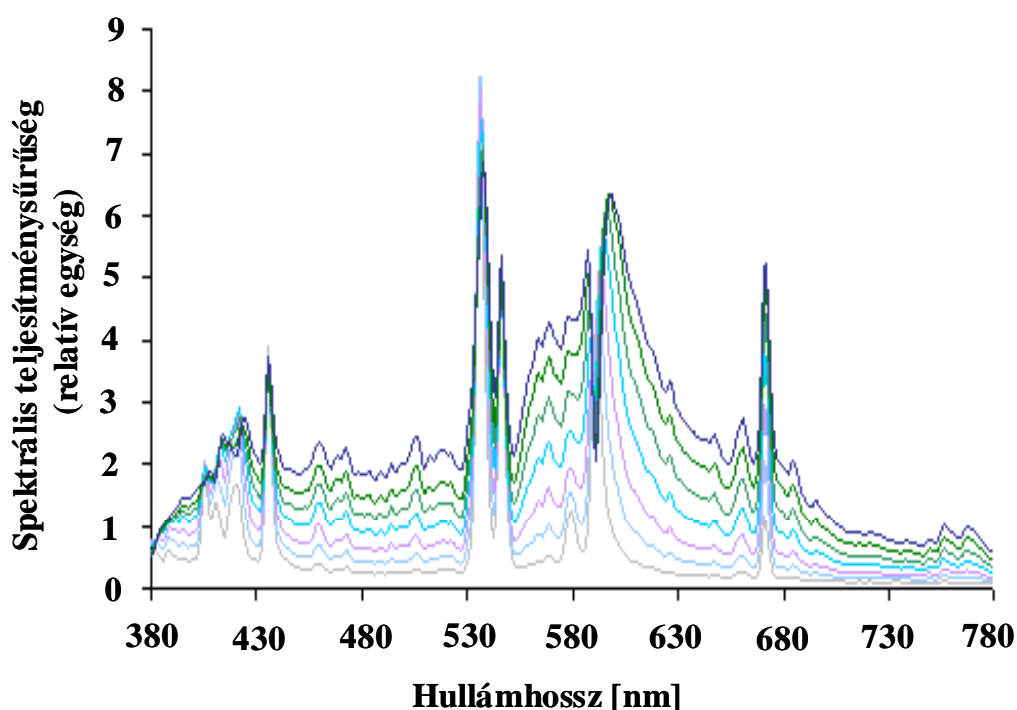
6.1.2. A kifejlesztett új fémhalogén adalékrendszer és jellemzői

A különböző fémhalogénlámpa konstrukciók fejlesztése során kidolgoztam egy új adalék-összetevő kombinációval jellemezhető nagynyomású fémhalogénlámpa adalékrendszert. Az új adalékrendszer kedvező tulajdonságait mára már több, jelenleg is a piacon lévő fémhalogénlámpa konstrukció kihasználja, és további adalékfejlesztések alapjául is szolgált.

Az előbbieken ismertetett fémhalogén adalékrendszer szabadalmak közös jellemzője, hogy céljuk elsősorban a lámpák hatásfokának, színvisszaadási tényezőjének illetve várható élettartamának növelése volt. Csupán járulékos előnyként jelent meg a lámpák színezetének mérsékelt érzékenysége a tápfeszültség illetve a működtető áramkör jellemzőinek változásaival szemben.

Ez előbbieken ismertetett fémhalogén adalékrendszerek között van olyan [Dobrusskin et al, (1974); U.S. Patent No. 3 842 307], amelynél fel sem merült a lámpajellemzőknek a működtetési körülményektől való függésével kapcsolatos probléma megoldásának igénye. Más adalékrendszerrel [Meulemans et al, (1986); European Patent No. 0 215 524] a lámpajellemzők érzéketlenné tehetőek ugyan, ez az előnyös tulajdonság azonban korlátozódik az alacsony színhőmérsékletű lámpakonstrukciókra. Méréseink szerint az előzőekben harmadikként ismertetett adalékrendszerrel [Heider et al, (1993); U.S. Patent No. 5 239 232] sem valósul meg teljes mértékben a kitűzött cél, mivel a teljesítményváltozással szembeni színérzéketlenség csupán az egydimenziós színhőmérséklet skálán mutatható ki. A kétdimenziós - színkoordinátákon alapuló - színjellemezési skálán a működési paraméterek változása ennél az adalékrendszerrel is jelentős színváltozást okoz.

Különös jelentőséggel bír tehát olyan fémhalogén adalékrendszerek kidolgozása, amely javított színérzékenységgel rendelkezik a lámpák működtetési körülményeinek változásával szemben, és ezt a tulajdonságát a magasabb színhőmérsékletek tartományában is megtartja. Az általam kifejlesztett új adalékrendszer ilyen kedvező tulajdonságokkal rendelkezik. Lényege, hogy az egyes adalék-összetevők által sugárzott spektrális teljesítménysűrűség-eloszlások hőmérsékletfüggése egymás ellen hatva kompenzációs módon a lámpateljesítménynek a mindennapi gyakorlatban szokásosnál jóval szélesebb tartományban történő megváltozása esetén is stabilizálja a kisugárzott spektrumot, és a lámpák színezetét (6.1.3. ábra).



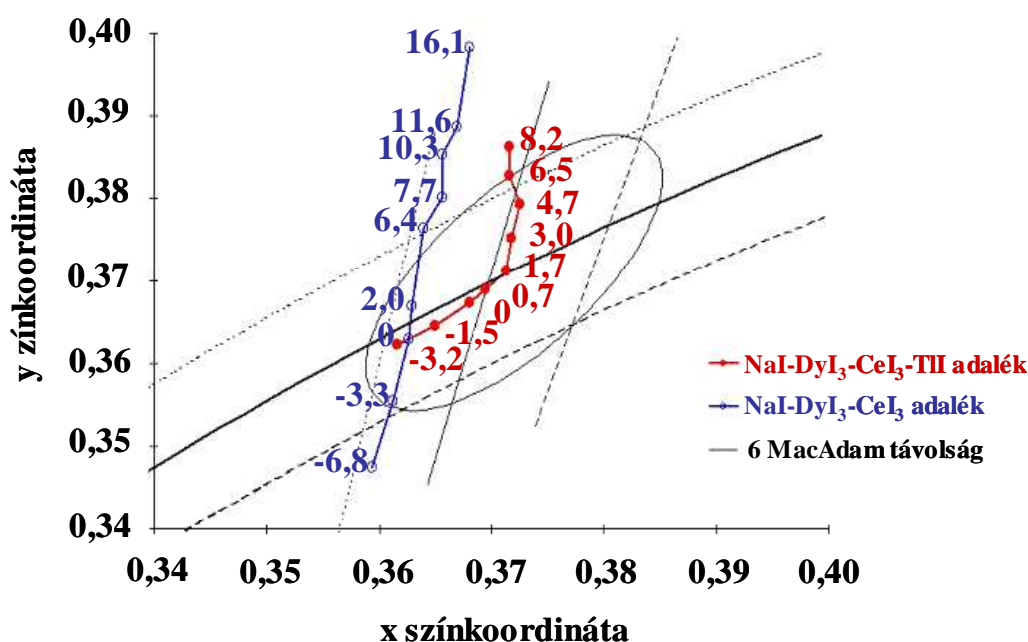
6.1.3. ábra: A új fémhalogén adalékrendszerrel a lámpa által sugárzott spektrum a teljesítményváltozás ellenére kiegyenlített marad

Az új adalékrendszerrel a kisülési kamra adalékja a szokásos gáztöltés (nemesgáz indítógáz valamint higany) mellett olyan fémhalogénid keverék, amelynek fő összetevői egy vagy több alkáli halogénid (pl. cézium halogénid, nátrium halogénid illetve ezek keveréke), egy vagy több bíbor színezetű fényt kibocsátó szélessávú ritkaföldfém sugárzó komponens (pl. diszpróziom, holmium, túlium halogénid), egy vagy több zöld színezetű fényt kibocsátó szélessávú ritkaföldfém sugárzó komponens (pl. cérium vagy lantán halogénid), valamint legalább egy, intenzív vonalas sugárzást kibocsátó komponens (pl. tallium halogénid). A

halogenidek alatt a fluoridok kivételével bármely halogenidet vagy ezek keverékét, célszerűen jodidokat és bromidokat kell érteni. Vonalas sugárzónak tekintendő az összetevő, amennyiben sugárzásának spektrális félérték-szélessége a néhány tíz nanométert nem haladja meg.

Az előzőek alapján a kifejlesztett adalékrendszer újszerűsége abban rejlik, hogy az eddig alkalmazott hasonló adalékrendszerrel [Heider et al, (1993); U.S. Patent No. 5 239 232] ellentétben a kétféle ritkaföldfém szélessávú sugárzó mellett tartalmaz vonalas sugárzást adó komponens is. A vonalas komponens érzéketlenségnövelő hatását oly módon ellenőriztem, hogy egy adott kisülési cső konstrukcióban hasonló adalék-összetételű lámpákat készítettem a vonalas sugárzó komponenssel (tallium jodid) illetve e nélkül (6.1.4. ábra). A működtetési körülmények változását a tápellátó hálózat tápfeszültségének állításával illetve a soros áramkorlátozó előtét (ballaszt) impedanciájának hangolásával szimuláltam. Ennek megfelelően a lámpateljesítmény, és így a hidegpont-hőmérséklet is jelentősen változott a működtetési körülményektől függően. A 6.1.4. ábrán látható, hogy új adalék-összetétel jelentős mértékben csökkenti a lámpák érzékenységét a működtetési körülményekkel szemben, azaz a lámpateljesítmény széles tartományban történő változtatása mellett is kicsi marad a lámpák színezetének változása. Az új adalékrendszer további előnyeként a javított színjellemzők, a magasabb alkalmazható színhőmérséklet, és a magasabb hatásfok is megemlítendő.

A lámpák színváltozásának számszerű megadására többféle módszer létezik. A legegyszerűbb módszer a színezet változásának megadása az egydimenziós színhőmérséklet skálán. Ennél pontosabb módszer az x - y színháromszög metrikájában kiszámolni az (x, y) koordináta együttessel megadott kezdeti és végső színpont-eltérést. Már önmagában ez is informatív mérőszám. Hátránya azonban, hogy nem veszi figyelembe az x - y színtér inhomogenitását és anizotrópiáját, tudniillik azt a tényt, hogy az x - y színtérben az emberi szem a színeltéréseket a színpont pozíciójától és a színeltérés irányától függően másként érzékeli. A XX. század elején MacAdam végzett a színeltérések érzékelésével kapcsolatos vizsgálatokat, és meghatározta az x - y színtér különböző pontjainak környezetében a még éppen érzékelhető színeltérésű pontok mértani helyeit. Ezek az ún. MacAdam ellipszisek [Murdoch, (1985)] amelyek természetes skálát szolgáltatnak az emberi szem által érzékelt színeltérések mértékének megadására ($1\text{ mpcd} = \text{Minimum Perceptible Colour Difference} = 1\text{ MacAdam lépés}$). A 6.1.4. ábrán látható számok az adott színpontnak a névleges lámpateljesítményen mért referencia színponttól való távolságát adják MacAdam lépés egységben.



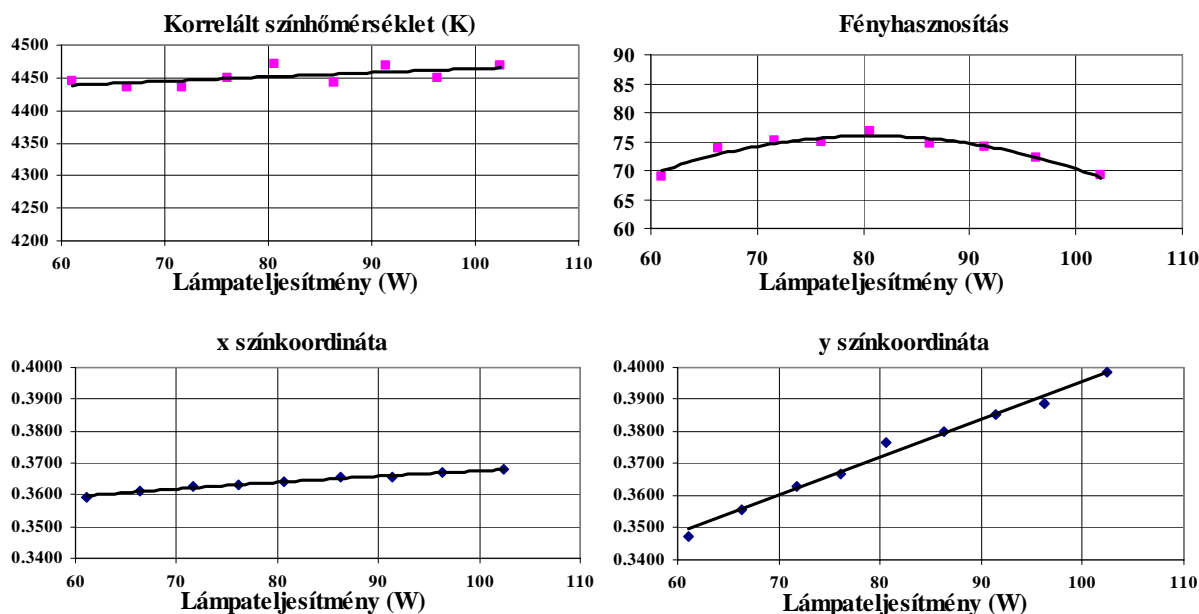
6.1.4. ábra: Az új fémhalogén adalékrendszer javított színpont érzéketlensége a lámpateljesítmény függvényében. Az új adalékrendszer (piros görbe) színpontjának változása kevesebb mint fele a hagyományos adalékrendszer (kék görbe) színpont-változásának. A görbék melletti számok a névleges színponttól való elmozdulást adják meg MacAdam lépés egységben.

Számszerűsítve az eredményeket: a vonalas sugárzót is tartalmazó lámpák színváltozása +/- 8 %-os lámpateljesítmény változás esetén 0,006 volt a CIE x - y színtér metrikájában, míg +/- 15 %-os lámpateljesítmény változás esetén a színváltozás 0,009-nek adódott. Ezek a színcúsás értékek a MacAdam egyparaméteres skálán 2,7 lépés illetve 2,9 lépés mértékűek. A vonalas sugárzót nem tartalmazó referenciatétel színcúsás értékei azonos gerjesztőjelre 0,012 illetve 0,029 az x - y metrikában, azaz 5,4 lépés illetve 13,7 lépés a MacAdam skálán mérve. A különbség meggyőző, 50-80 %-kal csökkentett érzékenységet mutat. A javulás mértéke nagyobb gerjesztőjelre még jelentősebb, és konstrukciófüggő.

A vonalas sugárzó nélküli és a vonalas sugárzót is tartalmazó új adalékrendszer jellemzőit mutatják egy adott kisülési cső konstrukcióban a 6.1.5. és 6.1.6. ábrák. Látható, hogy a x színkoordináta változása hasonló mértékű, az y színkoordináta azonban lényegesen nagyobb mértékben változik a vonalas sugárzót nem tartalmazó hagyományos adalék esetében. Az is megállapítható, hogy az új adalék optimális jelleget mutat az adott kisülési cső konstrukcióban: a

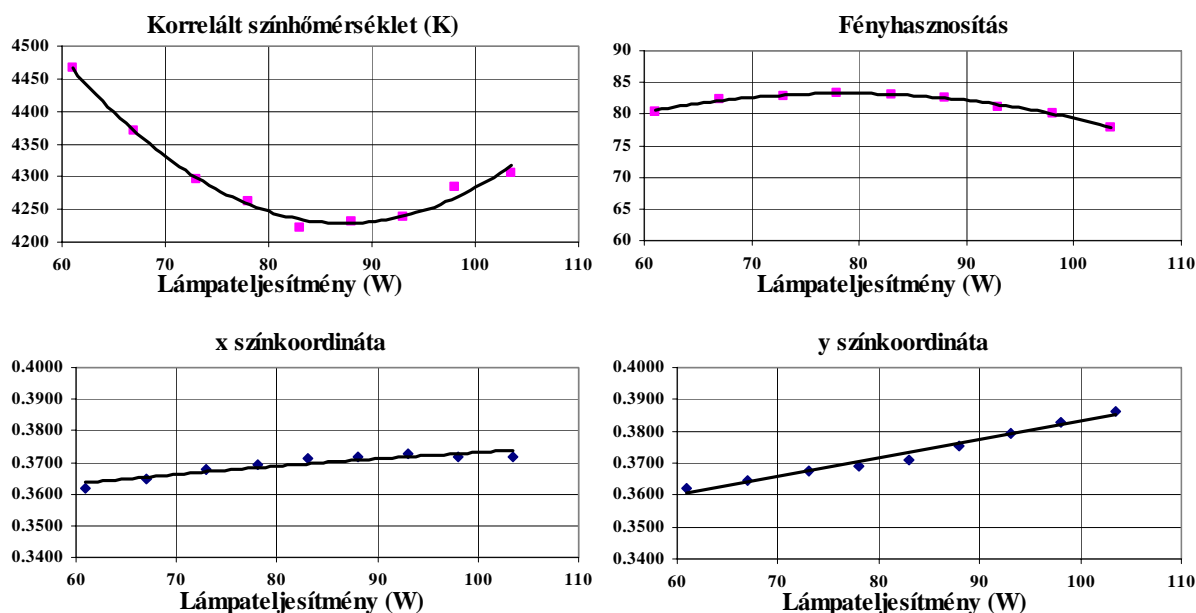
névleges lámpateljesítmény (70-75 W) környezetében a korrelált színhőmérsékletnek minimuma, míg a fényhasznosításnak maximuma van. Ez az extrémum tulajdonság vezet a paraméterek teljesítményváltozással szembeni különleges érzéketlenségéhez

A részletes adalék-összetétel és alkalmazási tartományai a következők: 35-95 mól% (célszerűen 50-95 mól%) alkáli halogenid (cézium halogenid, nátrium halogenid illetve ezek keveréke), egy vagy több bíbor színezetű fényt kibocsátó szélessávú ritkaföldfém sugárzó komponens (diszprózium, holmium, túlium vagy európium halogenid), egy vagy több zöld színezetű fényt kibocsátó szélessávú ritkaföldfém sugárzó komponens (cérium, neodímium, prazeodímium vagy lantán halogenid), amelyek molaránya 10:1 és 1:1 közötti, továbbá egy intenzív vonalas sugárzást kibocsátó komponens (tallium, indium, gallium, cink vagy lítium halogenid) 0,5-20 mól% (célszerűen 1-15 mól%) mennyiségben.



6.1.5. ábra: A hagyományos, vonalas sugárzó nélküli adalékrendszer teljesítménygörbéi

Az új adalék-összetételt több kisülési cső geometriában is kipróbáltuk. Az egyik változat egy $0,3 \text{ cm}^3$ kisülési kamra térfogatú polikristályos alumínium-oxid (PCA = Polycrystalline Alumina) anyagú kisülési cső volt $7,7 \text{ mg/cm}$ higany, 280 mbar argon és 30 mg/cm^3 teljes fémhalogenid töltéssel. A fémhalogenid adalék-összetétel $\text{NaI} : \text{TII} : \text{DyI}_3 : \text{CeI}_3 = 71,5 : 4,0 : 17,5 : 7,0$ mól%. A lámpa ívhossza 7 mm , névleges teljesítménye 70 W , színhőmérséklete pedig 4200 K .



6.1.6. ábra: Az új, vonalas sugárzót is tartalmazó adalékrendszer teljesítménygörbéi

Egy másik konstrukciós változat jellemzői: $0,4 \text{ cm}^3$ kisülési kamra térfogatú polikristályos alumínium-oxid (PCA = Polycrystalline Alumina) anyagú kisülési cső $7,5 \text{ mg/cm}$ higany, 280 mbar argon és 39 mg/cm^3 teljes fémhalogenid töltéssel. A fémhalogenid adalék-összetétel $\text{NaI} : \text{TlI} : \text{DyI}_3 : \text{CeI}_3 = 87,5 : 3,5 : 6,5 : 2,50$ mól%. A lámpa ívhossza $7,9 \text{ mm}$, névleges teljesítménye 70 W , színhőmérséklete pedig 3000 K .

További példaként említhetjük a következő konstrukciót: $1,0 \text{ cm}^3$ kisülési kamra térfogatú polikristályos alumínium-oxid (PCA = Polycrystalline Alumina) anyagú kisülési cső $6,0 \text{ mg/cm}$ higany, 260 mbar argon és $7,8 \text{ mg/cm}^3$ teljes fémhalogenid töltéssel. A fémhalogenid adalék-összetétel $\text{NaI} : \text{TlI} : \text{DyI}_3 : \text{CeI}_3 = 59,2 : 2,0 : 32,5 : 12,6$ mól%. A lámpa ívhossza $10,0 \text{ mm}$, névleges teljesítménye 150 W , színhőmérséklete pedig 5300 K .

6.1.3. Következtetések

Az általam kifejlesztett új fémhalogén adalékrendszer széles színhőmérséklet- és teljesítmény tartományban működőképes, és lényeges tulajdonságát - a teljesítményváltozással szembeni színváltozás érzéketlensége – megtartja. A lámpák teljesítményének 10-15 %-os változására bekövetkező színváltozás mértéke ugyanabban a kisülési cső konstrukcióban akár

50-80 %-kal is kisebb lehet, mint más fémhalogén adalékrendszerrel. A javulás mértéke konstrukciófüggő. Az adalékrendszert az említett példákon túlmenően széles (10-400 W) névleges kisülési cső teljesítmény tartományban is sikeresen teszteltük.

Méréseinkkel az új adalékrendszer hatásfoknövelő hatását is sikerült kimutatni. Lámpáink hatásfoka azonos névleges lámpateljesítmény és színhőmérséklet körülmények között mintegy 10-15 %-kal magasabb volt, mint más (pl. a [Dobrusskin et al, (1974); U.S. Patent No. 3 842 307] és [Meulemans et al, (1986); European Patent No. 0 215 524]) adalékrendszereknél.

6.2. Az ívhossz változékonyságának csökkenését eredményező elektróda pozicionálási elv kidolgozása

6.2.1. Az elektródatávolság (ívhossz) szerepe a nagynyomású kisülőlámpa konstrukciókban

A nagynyomású kisülőlámpák - köztük a fémhalogénlámpák - kisülési csöve rendszerint hengersizmetrikus geometriájú kvarcüveg cső, amelyben az elektródák a cső két végén, elméletileg annak tengelyvonalában helyezkednek el. Ideális esetben ezért az elektródák csúcstávolságának - szokásos elnevezéssel a lámpák ívhosszának - értékét az elektródák tengelyirányú pozíciója határozza meg. A kisülési csövek vákuumtömör lezárásáért felelős fém-üveg átmenetek azonban nem rendelkeznek hengersizmetriával, mivel a fém áramátvezető rendszerint egy vékony molibdén fólia. A vákuumzárást kialakító technológia sajátosságai következtében a zárási művelet során az elektródaszerelvényekre különböző irányokban eltérő nagyságú oldalirányú erők is hatnak. Az alkatrészek geometria pontatlansága, valamint a technológiai műveletek bizonytalansága folytán ezért az elektródacsúcsok helyzete a gyakorlatban kisebb-nagyobb mértékben - és rendszerint anizotrop módon - eltér a kisülési cső tengelyvonalától.

A nagynyomású kisülőlámpák, köztük a fémhalogénlámpák, konstrukciós elektromos jellemzői közül az egyik legfontosabb a lámpák működési feszültsége (égésfeszültsége). Negatív ellenállás-karakterisztikájuk folytán a lámpák közelítőleg áramkorlátozott áramgenerátoros

üzemben működnek, így az általuk felvett elektromos teljesítményt és az ív egységnyi hosszra eső elektromos terhelését égésfeszültségük jelentősen befolyásolja. A felvett elektromos teljesítmény a kisülési cső fűtése révén a fémhalogénlámpáknál a fémhalogénid adalékhőmérsékleten keresztül hat a lámpák által kisugárzott fényáramra, valamint a kibocsátott fény színezetére, vagyis lényegében az összes fotometriai jellemzőre. Az ívterhelés közvetlenül is befolyásolja az ív keresztmetszeti hőmérséklet-eloszlását, így elektromos vezetési- és sugárzási jellemzőit [Fromm et al, (1991)].

A lámpák égésfeszültségét a plazma ionizációs foka és a plazmaösszetevők koncentrációi mellett a lámpák ívhossza határozza meg. Az ívhossz lámpaegyedenkénti változékonysága tehát egyrészt az elektromos, másrészt az optikai jellemzők változékonyságát eredményezi. Az optikai jellemzők közvetett módon a korábban említett égésfeszültség változás okozta lámpateljesítmény- és ívterhelés változáson keresztül, közvetlen módon pedig az ív geometriájának (az ív pozíciója, ívgörbülete, ívalak) módosulásán keresztül függenek az elektródacsúcsoknak a kisülési kamrában elfoglalt helyzetétől. A kisebb paraméterszórás érdekében kézenfekvő cél az ívhossz statisztikus változékonyságának [Bevington, (1969)] csökkentése, amely az általam javasolt új elektróda pozicionálási módszerrel viszonylag egyszerű eszközökkel elérhető.

6.2.2. Az új elektródapozicionálási elv jellemzői

A nagynyomású kisülőlámpák fém-üveg átmeneteinek általános jellemzője, hogy a fém-üveg átmenet vákuumzárását a volfrámból készült elektróda és a külvilág felé áramvezető szerkezeti elem szerepét játszó molibdén huzal között egy néhányszor tíz mikrométer vastagságú élezett keresztmetszeti profillal kialakított molibdén fólia látja el. Nyilvánvaló, hogy a rendkívül vékony és a vastagságához képest lényegesen szélesebb molibdén fólia nagyságrendekkel eltérő mechanikai merevséggel rendelkezik a fólia síkjával megegyező és a fólia síkjára merőleges irányokban. Másrészt - vékonysága következtében - a fólia a síkjában ható nyíró igénybevétel hatására a fólia plasztikus deformációt is szenvedhet ebben a síkban.

Az eltérő mechanikai merevség következtében a molibdén fólia tehát a vákuumtömörzárást a kvarcüveg lágyulási pontján ($2200\text{ }^{\circ}\text{C}$) kialakító technológiai művelet pontatlanságainak hatására a két említett fősíkban eltérő geometriai deformációt szenved. Ennek következtében a

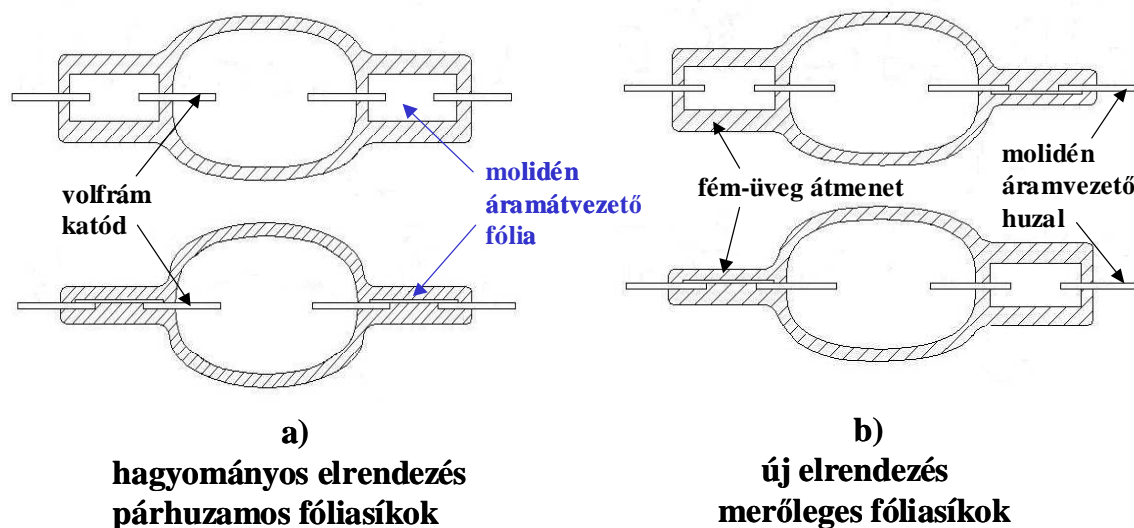
háromdimenziós ívhossz még a kisülési kamra hosszának, az elektródaszervély geometriai méreteinek és kisülési csőtengely irányú betolási pozíciójának szoros kontrollja mellett is jelentős mértékű ingadozást mutathat. Az oldalirányban meggörbült áramátvezető molibdén fólia ugyanis a fóliára hegesztett volfrám elektródák csúcsainak axiális hibáján túl azok laterális pozícióhibáját is eredményezi. Az alkalmazott zárási művelet sajátosságaitól függően a deformáció főiránya a művelet függvénye, de az adott technológiára jellemző. A vákuumzárási művelet pontatlansága eredhet a melegítő lángok aszimmetriájából, a lapítást végző mechanikus elemek (a lapítópofák) beállítási és időzítési hibájából, a gravitáció okozta elektróda szerelvénytorzulásból vagy eleve torz geometriájú szerelvény felhasználásából. A gyakorlati megfigyelések megerősítik, hogy a várakozásnak megfelelően a fóliadeformáció a fólia síkjában és az erre merőleges irányban erősen anizotrop jelleget mutat.

Az elektródák laterális kitérésének megakadályozására számos próbálkozás történt. A molibdén fólia merevsége jelentősen növelhető hosszirányú bordák vagy élek kialakításával. Ez azonban könnyen a vákuumzárás megbízhatóságának csökkenéséhez vezethet, mivel a fólia keresztmetszeti profiljának ilyen jellegű módosítása megváltoztathatja a fém-üveg kötés lokális mechanikai feszültségi jellemzőit. Az elektródák csúcsa a kisülési kamra végein található furatok átmérőjének csökkentésével pontosabban tájolható. A kisülési cső végeinek erőteljes szűkítése azonban a mechanikai szilárdság csökkenését okozhatja, ami 100 bar nagyságrendű működési nyomásoknál már nem elhanyagolható veszély.

Az általam kidolgozott új elektródapozicionálási elv lényege, hogy a kvarcüveg kisülési csővel rendelkező nagynyomású kisülőlámpáknál alkalmazott hagyományos elrendezéstől eltérően a kisülési cső végén található vákuumtömör fém-üveg átmenetek – az ún. zárások vagy lapítások – síkja (pontosabban a zárásokban található áramátvezető molibdén fóliák síkja) nem a megszokott, egymással párhuzamos, hanem egymásra merőleges elrendezésű (6.2.1. ábra).

Tegyük fel, hogy - a megfigyeléseknek megfelelően - a laterális fóliadeformáció iránya valóban erős anizotropiát mutat, továbbá a két elektródacsúcs közötti háromdimenziós távolság (ív hossz) méretszórásában az elektródacsúcsok laterális elmozdulása mellett a tengelyirányú pozicionálási hiba elhanyagolható tényező. Egyszerűen belátható, hogy a fóliákra hegesztett volfrám elektródák háromdimenziós csúcs távolságának eloszlása ekkor a javasolt új pozicionálási eljárással kisebb statisztikai változékonysággal bír. A hatás a geometriai elrendezés természetének egyszerű következménye. Mindebből az is következik, hogy - az adott feltételek

teljesülése esetén - a fóliadeformáció okozta ívhossz változásnak a lámpajellemzőkre (égésfeszültség) gyakorolt hatása is csökken anélkül, hogy magán a technológiai folyamaton lényeges fejlesztést hajtanánk végre.



6.2.1. ábra: A hagyományos (a) és az új (b) fóliasík pozícionálási elv

6.2.3. Az ívhossz változékonyság csökkenésének mértéke

Vizsgáljuk meg a hagyományos és az általam javasolt új fóliapozicionálási elv alkalmazása esetén a fóliadeformáció okozta ívhossz változás mértékét. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a fólia deformációja oly mértékben aszimmetrikus, hogy a fólia csupán síkjára merőlegesen hajlik meg, a fólia síkjában deformáció nem lép fel. (Az, hogy a fólia síkja vagy az arra merőleges fősík a kitüntetett deformációs irány nem befolyásolja a végeredményt, csupán az szükséges, hogy a deformáció mértéke szempontjából az egyik fősík legyen kitüntetett.) Tekintsünk el továbbá a tengelyirányú pozicionálási hibáktól, azaz tételezzük fel, hogy az elektródák pozicionálása a kisülési cső tengelyének irányában hibamentes, és az ívhossz ingadozását csak a laterális hibák okozzák.

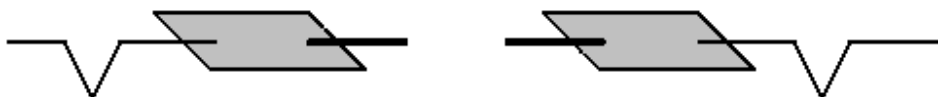
6.2.3.1. A szélsőséges esetek analízise

A szélsőséges esetek analíziséből is könnyen belátható, hogy a két fólia síkját egymásra merőlegesen beállítva lényegesen kisebb ívhossz változáshoz vezet a fóliák laterális

deformációja, mint párhuzamos fóliások esetén. Mivel az összes közbenső lehetőség a szélső értékek közötti ívhosszakhoz vezet, az elemzés eredményéből az is következik, hogy az ívhossz értékét statisztikai változónak tekintve a fóliadeformáció okozta ívhossz változás eloszlásának terjedelme kisebb a merőleges fóliaorientációs elrendezésre.

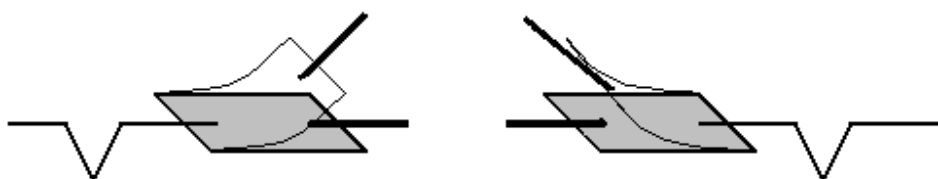
A szélsőséges esetek ívhossz változása egy 70W-os két végén fejelt nagynyomású fémhalogénlámpa jellemző geometriai méreteit alapul véve a következőképpen alakul:

1. A eset: hagyományos elrendezés, egymással párhuzamos síkú molibdén fóliák, deformálatlan fóliák, az eredő ívhossz „minimális” értékű és megegyezik a névleges ívhosszal, az adott konstrukcióra ez az érték 9,00 mm.



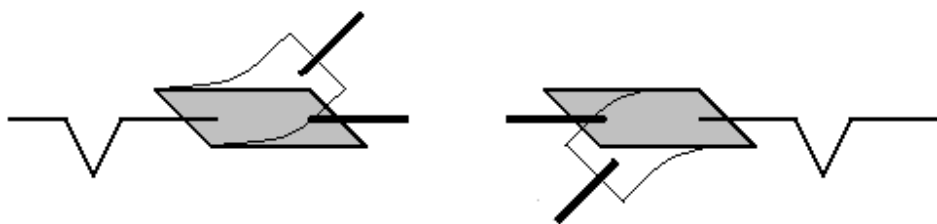
6.2.2. ábra: A eset

2. B eset: hagyományos elrendezés, egymással párhuzamos síkú molibdén fóliák, maximális fóliadeformáció mindkét fóliánál, mindkét fólia azonos irányú deformációja, 8° maximális oldalirányú kihajlás, az eredő ívhossz „közepes” értékű, a megnövekedett ívhossz értéke 9,18 mm.



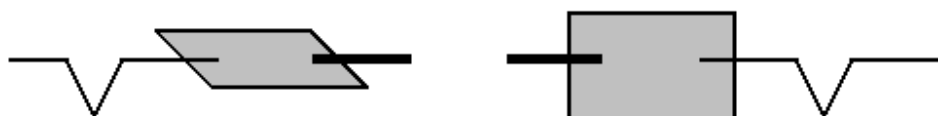
6.2.3. ábra: B eset

3. C eset: hagyományos elrendezés, egymással párhuzamos síkú molibdén fóliák, maximális fóliadeformáció mindkét fóliánál, ellentétes irányban deformált fóliák, 8° maximális oldalirányú kihajlás, az eredő ívhossz „maximális” értékű, a megnövekedett ívhossz értéke 9,51 mm.



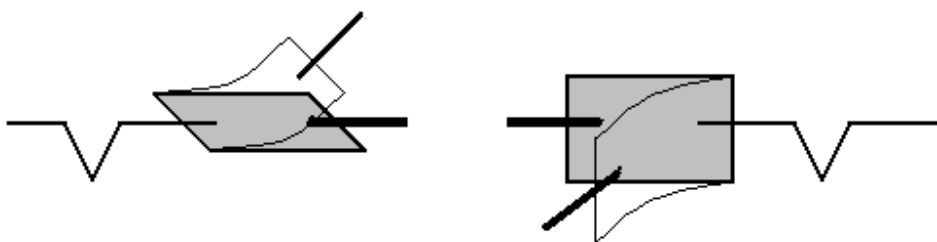
6.2.4. ábra: C eset

4. D eset: a hagyományostól eltérő új elrendezés, egymásra merőleges síkú fóliák, deformálatlan fóliák, az eredő ívhossz „minimális” értékű és megegyezik a névleges ívhosszal, az adott konstrukcióra ez az érték 9,00 mm, az A esettel megegyezően.



6.2.5. ábra: D eset

5. E eset: a hagyományostól eltérő új elrendezés, egymásra merőleges síkú fóliák, maximális fóliadeformáció mindkét fóliánál, a deformációk irányai egymásra merőlegesek, 8° maximális oldalirányú kihajlás, az eredő ívhossz „maximális” értékű, a megnövekedett ívhossz értéke 9,26 mm. Ez az érték lényegesen kisebb, mint a C esetben.



6.2.6. ábra: E eset

Egy egyszerű szemléletes magyarázat az új elrendezés kisebb változékonyságára vonatkozóan az lehet, hogy az egymásra merőleges fóliaelrendezés egyenletesebben osztja el a fóliák deformációjából eredő hibát a két fősík - a fólia síkja és az arra merőleges sík - között. Ezzel ellentétben a hagyományos, párhuzamos síkú fóliaelrendezés esetén a deformáció

aszimmetriája következtében egy adott síkba tömörítve jelenik meg, és hatása jobban érvényesül az ívhossz változásában.

6.2.3.2. Monte Carlo szimulációs eredmények

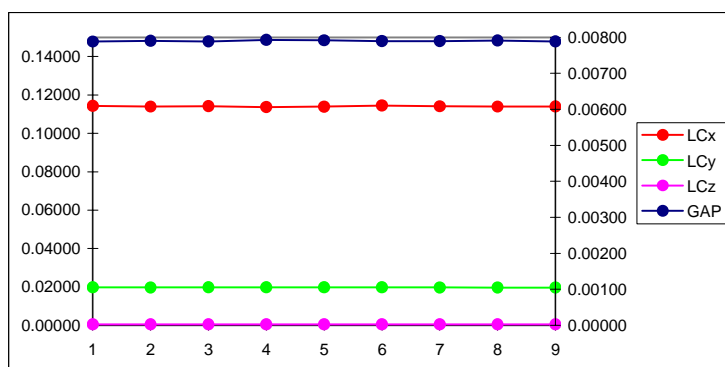
Az előzőekben bemutatott szélső eset vizsgálaton túlmenően Monte Carlo szimulációs számítógépes programfuttatásokat is végeztem a hagyományos és az általam javasolt új elrendezés ívhossz változékonyságra kifejtett hatásával kapcsolatosan, eltérő konstrukciós geometriákon. A kiindulási feltételektől való függést kizárandó minden geometriára számos független futtatást végeztem. A deformáció mértékére és irányítottságára vonatkozóan a kiinduló feltevés a szélsőséges esetek vizsgálatához hasonlóan az volt, hogy a fóliadeformáció erősen aszimmetrikus. A megadott szimulációs peremfeltételek azonban - a gyakorlati tapasztalatot jobban megközelítendő - kis mértékű deformációt a kitüntetett síkra merőleges síkban is megengedtek (azaz, ha a fólia például a síkjára merőleges síkban hajlik legkönnyebben, akkor az erre merőleges síkban is lehetséges volt egy nagyságrenddel kisebb mértékű deformáció). Az eredmények visszaigazolták a szélsőséges eset által jósolt kisebb ívhossz hibát. A névleges ívhossztól való eltérés (az ívhossz „megnyúlása”) mindig pozitív szám, így ennek a számnak, mint valószínűségi változónak, a várható értéke és terjedelme jellemzi az ívhossz várható hibáját.

Monte Carlo szimulációs eredmények az ívhossz geometriai szórásának csökkenéséről:

1. Szimuláció:

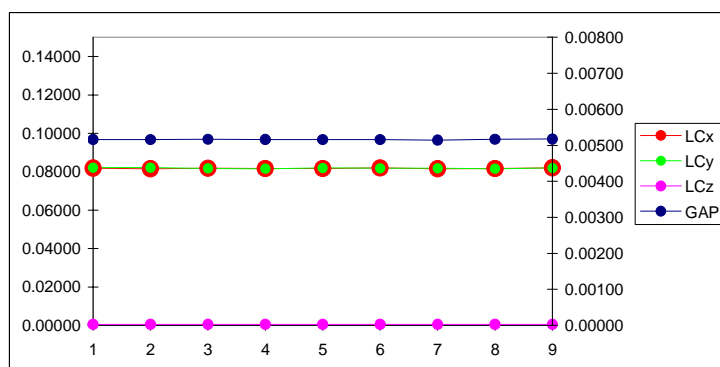
Xenon gázkisülő autólámpa kisülési cső és elektróda geometria. 7,2 mm kisülési kamra hossz, 4,2 mm névleges ívhossz, 1,5 mm elektróda betolás, 0,28 mm volfrám elektróda átmérő, 0,8 mm nyakfurat átmérő (azaz 1°-os maximális, a fóliasíkra merőleges irányú elektróda-kitérés a nyaknál a fóliadeformáció következtében), egyenletes kitérés-eloszlás, 14,5 mm forgáspont távolság a nyaktól. A fólia síkjában egy nagyságrenddel kisebb, 0,1°-os szórású normális eloszlású fóliadeformáció. A fóliadeformáció forgáspontja a külső molibdén áramvezető huzal és a molibdén fólia hegesztési pontja. Az 1. Szimuláció számítógépes futtatási eredményeit a 6.2.7.a és 6.2.7.b ábrák mutatják. A GAP változó a háromdimenziós ívhossz, LCx, LCy és LCz pedig ennek tengelyirányú és laterális fősíkbeli vetületei.

OSSZESITETT FUTASI EREDMENYEK		Parhuzamos foliasikok			
Szoras ertekek	GAP	LCz	LCx	LCy	
1	0.00788	0.00051	0.11432	0.01976	
2	0.00790	0.00051	0.11394	0.01975	
3	0.00789	0.00051	0.11419	0.01976	
4	0.00793	0.00051	0.11373	0.01977	
5	0.00792	0.00051	0.11389	0.01977	
6	0.00790	0.00051	0.11451	0.01981	
7	0.00790	0.00051	0.11413	0.01973	
8	0.00791	0.00051	0.11392	0.01970	
9	0.00789	0.00051	0.11396	0.01969	
Atlagos szoras	0.0079	0.0005	0.1141	0.0197	



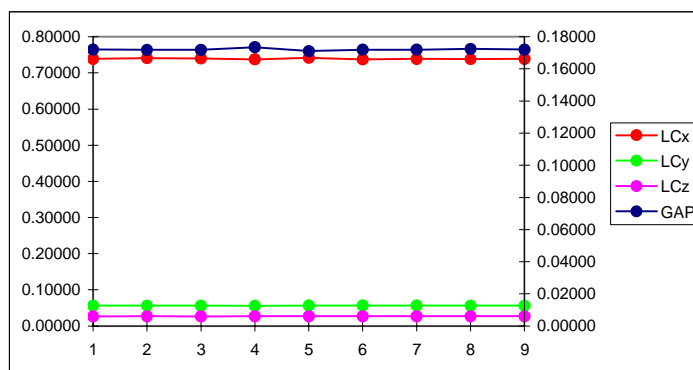
6.2.7.a ábra: Az 1. Monte Carlo szimulációs futtatás eredménye párhuzamos fóliasíkokra

OSSZESITETT FUTASI EREDMENYEK		Meroleges foliasikok			
Szoras ertekek	GAP	LCz	LCx	LCy	
1	0.00516	0.00052	0.08188	0.08213	
2	0.00516	0.00052	0.08160	0.08209	
3	0.00517	0.00052	0.08186	0.08176	
4	0.00516	0.00051	0.08172	0.08158	
5	0.00516	0.00051	0.08173	0.08195	
6	0.00516	0.00051	0.08194	0.08182	
7	0.00515	0.00051	0.08160	0.08181	
8	0.00517	0.00051	0.08167	0.08161	
9	0.00517	0.00051	0.08204	0.08196	
Atlagos szoras	0.0052	0.0005	0.0818	0.0819	



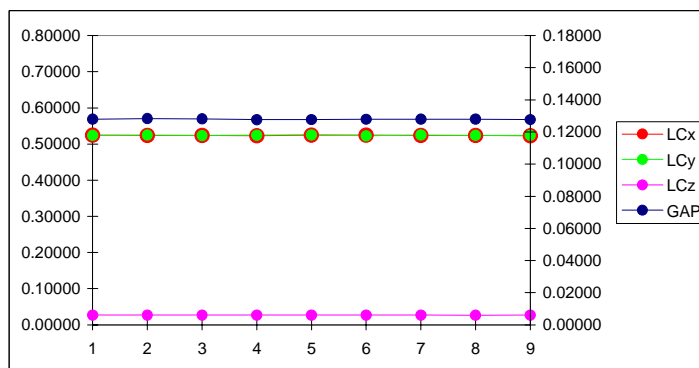
6.2.7.b ábra: Az 1. Monte Carlo szimulációs futtatás eredménye merőleges fóliasíkokra

OSSZESITETT FUTASI EREDMENYEK		Párhuzamos fóliasíkok			
Szoras ertekek	GAP	LCz	LCx	LCy	
1	0.17205	0.02661	0.73883	0.05620	
2	0.17182	0.02673	0.74101	0.05617	
3	0.17186	0.02662	0.74016	0.05614	
4	0.17354	0.02671	0.73758	0.05583	
5	0.17106	0.02676	0.74166	0.05639	
6	0.17196	0.02672	0.73755	0.05634	
7	0.17199	0.02665	0.73879	0.05641	
8	0.17243	0.02665	0.73808	0.05614	
9	0.17206	0.02665	0.73888	0.05621	
Atlagos szoras	0.1721	0.0267	0.7392	0.0562	



6.2.8.a ábra: A 2. Monte Carlo szimulációs futtatás eredménye párhuzamos fóliasíkokra

OSSZESITETT FUTASI EREDMENYEK		Merőleges fóliasíkok			
Szoras ertekek	GAP	LCz	LCx	LCy	
1	0.12795	0.02666	0.52478	0.52418	
2	0.12832	0.02665	0.52419	0.52476	
3	0.12817	0.02665	0.52398	0.52374	
4	0.12765	0.02670	0.52265	0.52437	
5	0.12772	0.02675	0.52497	0.52518	
6	0.12793	0.02665	0.52459	0.52284	
7	0.12800	0.02666	0.52414	0.52497	
8	0.12803	0.02662	0.52387	0.52395	
9	0.12772	0.02664	0.52273	0.52384	
Atlagos szoras	0.1279	0.0267	0.5240	0.5242	



6.2.8.b ábra: A 2. Monte Carlo szimulációs futtatás eredménye merőleges fóliasíkokra

2. Szimuláció:

70 W-os két végén fejelt fémhalogénlámpa kisülési cső és elektróda geometria. 17 mm kisülési kamra hossz, 9 mm névleges ívhossz, 4 mm elektróda betolás, 0,5 mm volfrám elektróda-átmérő, 3 mm nyakfurat átmérő (azaz 8°-os maximális, a fóliasíkra merőleges irányú elektróda-kitérés a nyaknál a fóliadeformáció következtében), egyenletes kitérés-eloszlás, 9 mm forgáspont távolság a nyaktól. A fólia síkjában egy nagyságrenddel kisebb, 0,35°-os szórású normális eloszlású fóliadeformáció. A fóliadeformáció forgáspontja a külső molibdén áramvezető huzal és a molibdén fólia hegesztési pontja. A 2. Szimuláció számítógépes futatási eredményeit a 6.2.8.a és 6.2.8.b ábrák mutatják

A Monte Carlo szimulációs eredmények is igazolják az új fóliapozicionálási eljárásnak az ívhossz várható hibáját csökkentő hatása. A xenon autólámpa geometriára a párhuzamos síkú fóliákra a várható hiba 0,008 mm, míg merőleges fóliasíkok esetén ez az érték lényegesen kisebb, 0,005 mm. Ez 38 %-os javulást jelent. A 70 W-os fémhalogénlámpa konstrukciónál párhuzamos fóliasík esetben 0,172 mm az ívhossz hiba várható értéke. Ez merőleges fóliasíkok esetén 26 %-kal kevesebb, azaz 0,128 mm.

6.2.4. Következtetések

Az ívhossz változékonyságának csökkentésére általam javasolt új fóliapozicionálási elv szerint a hagyományos – párhuzamos fóliasíkkal jellemezhető – elrendezéssel szemben az egymásra merőlegese fóliasík elrendezés bizonyos feltételek mellett az ívhossz változékonyságának csökkenését eredményezheti. A feltételezést mind a szélsőséges esetek részletes analízise, mind a Monte Carlo szimulációs eredmények igazolták. A javulás mértéke konstrukciófüggő, és elérheti a 30-40 %-ot. A Monte Carlo szimulációs eredményeket megjelenítő grafikonokon jól megfigyelhető az új elrendezés laterális hibákat „homogenizáló” hatása is. A merőleges elrendezésre az LCx laterális hiba jelentősen csökken, míg az LCy laterális hiba értéke nő, és a kétféle főirány laterális hibája kiegyenlítődik.

6.3. Akusztikus rezonancia jelenségek vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban

6.3.1. Az akusztikus rezonancia jelensége

A nagynyomású kisülőlámpák túlnyomó többsége váltakozó áramú elektromos táplálással üzemel, azaz két elektródájuk félperiódusonként felcseréli a katód- és anódszerepet. Az előjelváltás pillanatában a betáplált teljesítmény zérus értékű, míg az előjelváltások közötti időtartományban maximális értéket vesz fel. Az elektromos kisülést tehát pulzáló teljesítménygerjesztésnek vetjük alá. A kisülőlámpák kisülési kamrájának akusztikus rezonancia jelensége azzal kapcsolatos, hogy ez az időben periodikusan változó betáplált elektromos teljesítmény a plazma hőmérsékletének időbeli változásához vezet, ami nyomás- és gázsebesség hullámokat (hanghullámokat) indít a nagynyomású gázban. A szilárd falú kisülési kamra e hanghullámokkal szemben üregrezonátorként működik, amelyben a visszaverődések és a hullámok interferenciájának hatására meghatározott frekvenciával és módusképpel (térbeli nyomás- és gázsebesség-eloszlással) jellemezhető állóhullámok (sajátrezgési módusok) alakulnak ki. Az üregrezonátor sajátfrekvenciáit és sajátrezgési módusait a kisülési kamra geometriája mellett a kamrában található kisülési plazma fizikai jellemzői (hőmérséklet, gázösszetétel,...) határozzák meg.

Az akusztikus rezonancia jelensége a nagynyomású kisülőlámpákban rendszerint kártékony hatású. A kisülési kamrában felépülő állóhullámok csomósíkjai és duzzadóhelyei - nyomásminimumok és maximumok tartományai lévén – módosítják a gázáramlási viszonyokat, és az ív alakjának torzulásához, időbeli instabilitásához [Witting, (1977)], extrém esetekben az ív kialakulásához, vagy a kisülési cső falának túlhevülése folytán a lámpa felrobbanásához vezethetnek. Az ív stabilitása a gépjármű kisülőlámpáknál (xenon fémhalogénlámpáknál) különös jelentőséget kap, mivel az ív alakjának és pozíciójának időbeli változása az úttesten megjelenő kivetített fényeloszlás változását eredményezi. Az ív instabilitások elkerülése ezeknél a lámpáknál tehát alapvető biztonságtechnikai követelmény is.

Az akusztikus rezonancia jelenségnek lehetnek előnyös hatásai is. Ilyen például a különböző plazma-összetevők erőteljes keveredése révén az adalékszeparáció (adalékszeregáció) megakadályozása, vagy az ív „kiegyenesítése” több módus egyidejű

gerjedése folytán. Tekintettel arra, hogy az egyes lámpaegyedek kisülési csövei – és ezek sajátrezgési frekvenciái is – a gyártási pontatlanságok következtében különböznek egymástól, meglehetősen nehéz az akusztikus rezonancia előnyeinek kiaknázása. Ennek ellenére történtek próbálkozások ezen előnyök kiaknázására, inkább kevesebb, mint több sikerrel [Roberts, (1991)].

Az akusztikus rezonancia jelenségét általában tehát károsnak tekintjük, és általános irányelv a jelenség kialakulásának megakadályozása. A legelterjedtebb módszer a működtető elektronika jellemzőinek körültekintő megválasztása. A módszer lényege, hogy a meghajtó elektronika frekvenciáját jóval az alapmódus - rendszerint a kHz-es frekvenciatartományba eső - frekvenciája alatt jelöljük ki (100-400 Hz). Az általános- és közvilágítási célú kisülőlámpákra ez az 50-60 Hz-es hálózati táplálásnál (100-120 Hz-es teljesítmény-moduláció) automatikusan teljesül. A korszerűbb elektronikus előtételnél azonban e lámpák esetében is fokozott hangsúlyt kap az akusztikus rezonancia jelenségének elkerülése.

6.3.2. Az akusztikus rezonancia módusok jellemzőinek meghatározása

Az egyes kisülési kamra konstrukciók - mint üregrezonátorok - sajátrezgési módusainak meghatározása számos nehézségbe ütközik. Az egyik probléma a kamra geometriája. Az üregrezonátorok számítása a hullámegyenlet megoldásával viszonylag könnyen elvégezhető abban az esetben, ha egyszerű geometriáról van szó. Ilyen egyszerű geometriák a téglalap alapú derékszögű hasáb, a henger vagy a gömb. Ezekre az esetekre a megfelelő természetes koordináta-rendszer használatával, és speciális függvények bevezetésével (pl. hengerkoordináta-rendszerben a Bessel-függvények) ismertek és analitikusan megadhatóak a megoldások. A módusok azonosítása rendszerint három indexszel történik (pl. $(0,0,1)$, vagy $(1,0,2)$), amelyek az üregrezonátorban kialakult rezgések félhullámainak egész számú többszöröseit adják meg az adott főirányban. A módus frekvenciája a három irány szerint kapott rezgés frekvenciájából Pitagorasz-tétellel adódik. A gyakorlatban létező kisülési kamra geometriák azonban nem ilyen egyszerű geometriák. Tovább bonyolítja a problémát az egyedi lámpák kisülési kamrájának kisebb-nagyobb eltérése az ideális alaktól. A vizsgálatok kimutatták, hogy a kamravégek kis geometriai hibái is jelentősen befolyásolják, hogy egy módus gerjedhet-e a kamrában [Wada et al, (1987)].

A kisülési kamra módusainak számítását számos olyan tényező nehezíti, amelyek következtében nem egyszerű sajátérték-feladat megoldásáról van szó. A legkomolyabb problémát a gáz hőmérséklete, pontosabban inhomogén hőmérséklet-eloszlása jelenti. A plazma magjának hőmérséklete 4000-6000 K, míg a kisülési kamra falának közelében a gázhőmérséklet 1000-1500 K körüli érték, azaz erős hőmérséklet gradiensekkel állunk szemben. Ennek megfelelően a lokális hangsebesség értéke is erősen helyfüggő. Matematikai szempontból ez a körülmény olyan kényszert jelent, amelyet nem lehet egyszerű peremfeltételként kezelni. Az is nyilvánvaló, hogy erős csatolás van az ív alakja és a módusok szerkezete között. Legrészletesebb számításainknál (a módusok frekvenciáinak és módusképének meghatározása hőmérséklet gradiens és hajlott ív esetén) célunk megvalósíthatósága érdekében a csatolást elhanyagoltuk, azaz adott ívalakot és hőmérséklet-profilot tételeztünk fel. A csatolás modellezése kellően részletes fizikai-kémiai plazmamodell híján ugyanis nem volt lehetséges.

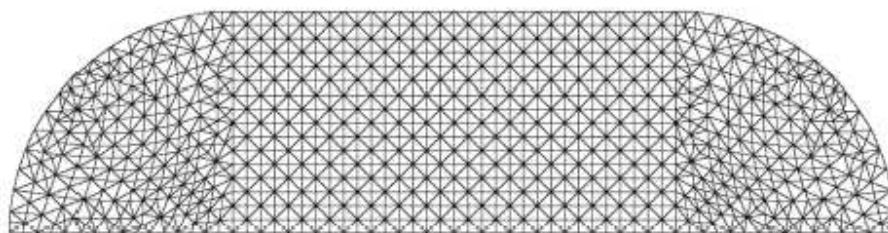
Függőleges tengelyű kisülési csöveknél előnyt jelent, hogy bennük megmarad a cső tengelyére vonatkozó forgásszimmetria. Vízszintesen üzemelő lámpák (pl. a gázkisülő autólámpa) íve azonban a felhajtóerő okozta természetes konvekció miatt „görbült”, így a modellezésnél háromdimenziós problémával van dolgunk. A szakirodalomban fellelhető számításoknál a szimmetriaviszonyok figyelembe vétele mellett erős egyszerűsítéseket vezettek be a hangsebesség hely- és irányfüggésére vonatkozóan (pl. irányonként eltérő de az egész adott irányú keresztmetszeten állandó hangsebességgel dolgoztak, feltételezték a módusok okozta erőteljes gázkeveredést és hőmérséklet kiegyenlítődést, vagy „effektív” hangsebesség bevezetésével kerültk meg a problémát).

Az akusztikus rezonanciák frekvenciáinak számítása mellett számos próbálkozás történt a módusjellemzők mérésrel történő meghatározására is. A mérések megmutatták, hogy az inhomogenitások és a gáz nemideális jellege folytán a plazmában nemlinearitások lépnek fel és a módusok a modulációs mélységtől függően kevésbé vagy erőteljesen keveredhetnek és csatolódhatnak. A számítások eredményeinek felhasználásánál ezért figyelembe kell venni, hogy azok rendszerint a kis modulációs mélységű határesetet reprezentálják. A stabil működés érdekében adott esetben az elektronika modulációs mélységét a lámpa bemelegedése során folyamatosan a lámpa által érintett munkapontokhoz kell igazítani.

6.3.3. Az akusztikus rezonancia módusok számítására vonatkozó eredmények

A korábbi akusztikus rezonancia számítások a hullámegyenlet megoldását rendszerint analitikus megoldásokhoz vezető egyszerűsítések alapján végezték, amelyek lehetővé tették a probléma szeparálását a fő geometriai irányokban. A számítástechnika fejlődésével napjainkra már lehetőség nyílik elfogadható tárcapacitás és gépidő mellett numerikus számítások elvégzésére. Szakmai irányítással és numerikus matematikában jártas szakemberekkel együttműködve sikerült megvalósítani egy olyan végeelem számítási eljárást, amely sok vonatkozásban megszabadult a korábbi számítási módszerek egyszerűsítéseitől és korlátaitól. A program 1, 2 illetve 3-dimenzióban, tetszőleges hangterjedési sebesség (azaz tetszőleges hőmérséklet-eloszlás) mellett képes a kisülési kamra sajátrezgési frekvenciáinak számítására, valamint a módusok geometriájának meghatározására és megjelenítésére [Vágvölgyi, (2001)]. Ez lehetőséget nyújt vízszintesen üzemeltetett, görbült ívű kisülőlámpák elemzésére is.

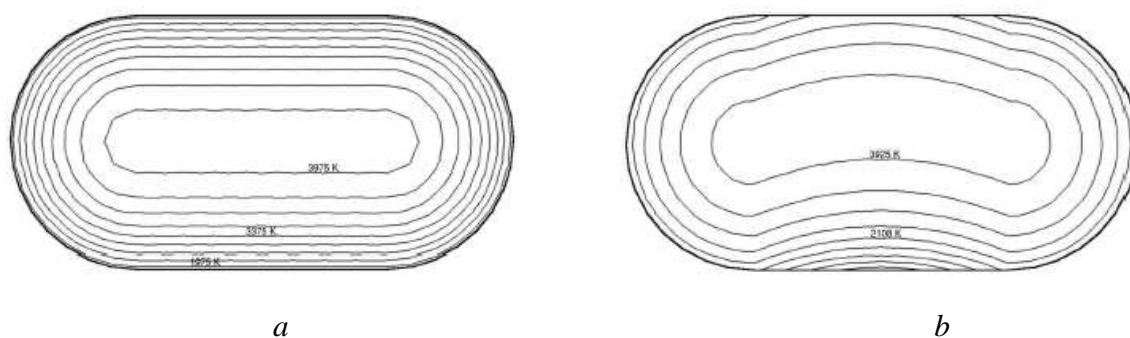
Valóshoz közeli geometriaként méreteiben és alakjában kisteljesítményű fémhalogénlámpák (pl. gázkisülő autólámpák) kisülési kamrájához hasonló, de egyszerűsített geometriát választottunk, amelyet egy központi hengeres tartomány és a kamravégeket lezáró félgömb alakú térfogatok uniójaként definiáltunk. A program a különböző végeelem háló geometriák közül a háromdimenziós esetben lineáris tetraéder elemeket használ a hálóalkotáshoz. A 6.3.1. ábra példaként a könnyebb áttekinthetőség kedvéért a kétdimenziós számítás egy lehetséges adaptív háromszögháló geometriáját mutatja be.



6.3.1. ábra: Kétdimenziós végeelem háló a vizsgált kisülési kamra geometrián

Háromdimenziós számításaink során három, egyre bonyolultabb feltételeknek eleget tevő, modellezést végeztünk. Az első (homogén) esetben homogén, az átlagos hőmérsékletnek megfelelő értékkel megadott, hőmérséklet-eloszlást tételeztünk fel. A második (egyenes ív, 6.3.2.a ábra) esetben a hőmérséklet-eloszlás inhomogén, de a kamra tengelyére

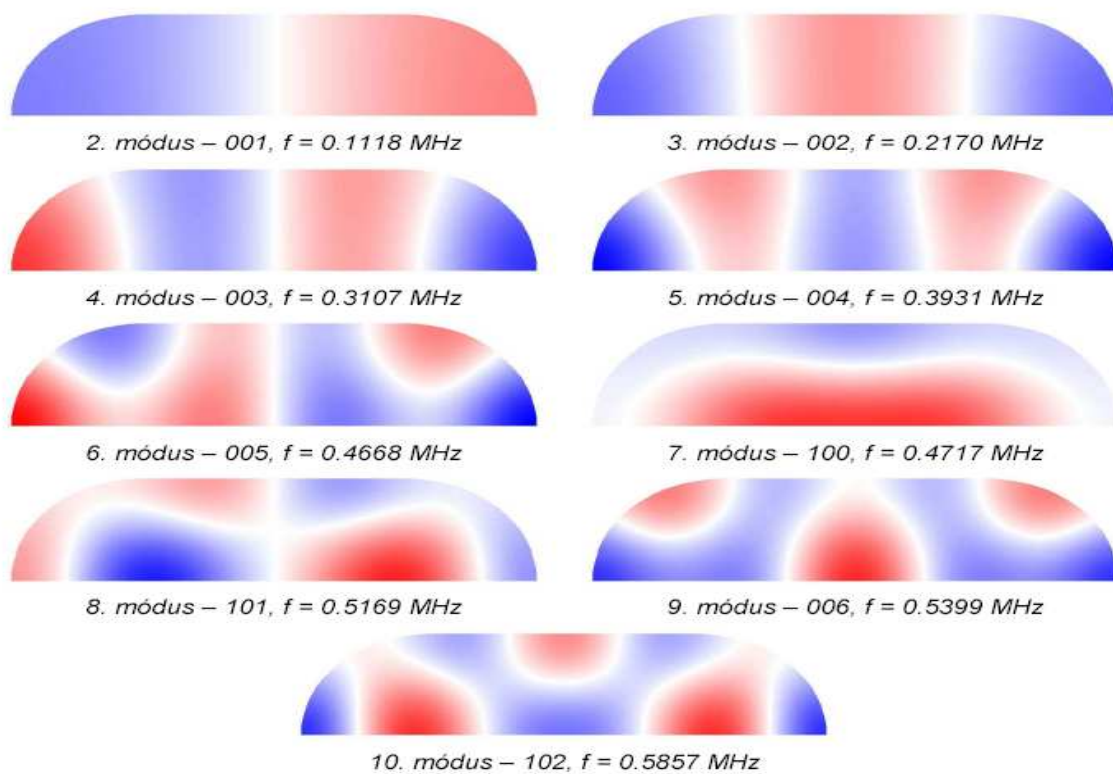
forgásszimmetrikus volt, a függőlegesen működő lámpákéhoz hasonlóan. A harmadik eset (görbe ív, 6.3.2.b ábra) a vízszintesen üzemeltetett, kihajlott ívű lámpákat modellezte, inhomogén és forgásszimmetriától mentes hőmérséklet-eloszlással. A módusok jelölésére a hengerkoordinátáknak megfelelő jelölésrendszert használtunk. Az első 14 módusra a „homogén” és „egyenes ív” eset között a maximális relatív frekvencia-eltérés 13 %, míg az „egyenes ív” és a „görbe ív” eset között 3 % körüli érték volt.



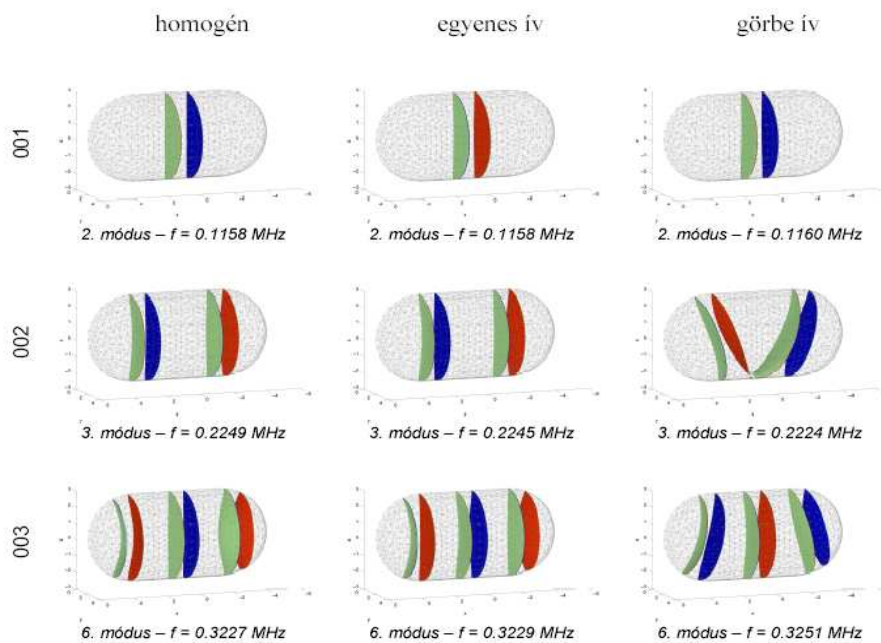
6.3.2. ábra: Az „egyenes ív” (a) és a „görbe ív” (b) hőmérséklet-eloszlás, mint bemeneti paramétertér

A kétdimenziós modell első tíz harmonikusának számított módusképeit mutatja a 6.3.3. ábra. A fehér csomósík a legkisebb nyomásingadozású (azaz a legnagyobb gázsebesség amplitúdójú), míg ennek két ellentétes oldalán a sötét tartományok a legnagyobb (és ellentétes fázisú) nyomásingadozású térfogatokat jelölik. A magasabb indexű módusoknál jól megfigyelhető, hogy a végek hatásának érvényesülésével az ideális henger módusképe erősen torzul. A hengerkoordináta alapú módusindexek tehát pusztán azonosítási célra alkalmasak.

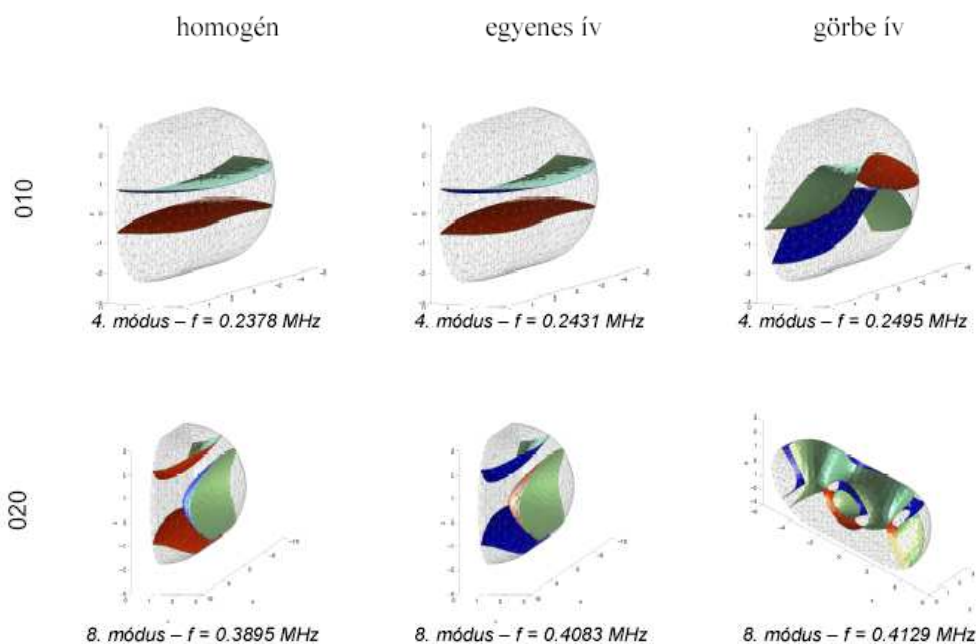
A háromdimenziós számítás három a esetének módusképei közötti eltéréseket a 6.3.4. és 6.3.5. ábrák mutatják az első néhány módusra. A sajátfrekvenciákat, és a frekvencia eltolódásokat a három a esetre valamint a kétdimenziós számításra a 6.3.6. ábrán figyelhetjük meg. Jól látható, hogy az egyre bonyolultabb (egyre kevesebb szimmetriát feltételező) közelítések alkalmazásával a degenerált sajátrezgési módusok felhasadnak és keverednek, a megengedett frekvenciaablakok szélessége csökken.



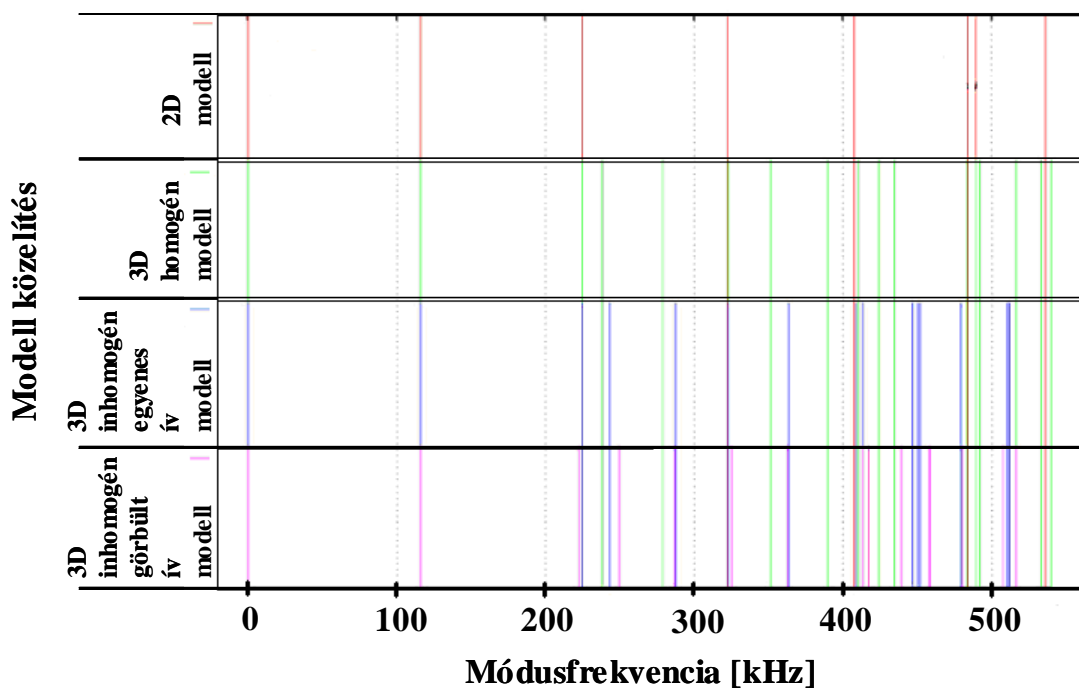
6.3.3. ábra: A kétdimenziós modell első tíz módusának módusképei



6.3.4. ábra: A homogén, az egyenes ív és a görbült ív 3D modell első longitudinális módusai



6.3.5. ábra: A homogén, az egyenes ív és a görbült ív 3D modell néhány azimutális módusa



6.3.6. ábra: A kétdimenziós (piros vonalak), a homogén 3D (zöld vonalak), az egyenes ív 3D (kék vonalak) és a görbe ív 3D (lila vonalak) modellel számított sajátfrekvenciák grafikusán ábrázolt értékei. A szimmetria felbomlásával jól megfigyelhető a degenerált módusok felhasadása.

6.3.4. Következtetések

A nagynyomású kisülőlámpákat működtető meghajtó elektronikák költségei jelentősen leszoríthatóak lennének, amennyiben üzemi frekvenciájuk a néhány száz kHz-es tartományban helyezkedne el. Az ilyen jellemzőkkel rendelkező elektronika alkalmazásának előfeltétele azonban az, hogy pontosan ismerjük az adott kisülési cső konstrukció akusztikus sajátrezgési frekvenciáit, pontosabban az e frekvenciák között található megengedett működtetési frekvenciaablakokat.

Az általunk kifejlesztett végeelem alapú akusztikus rezonancia frekvencia- és módusszámítási számítógépes programmal meghatározott módusképek és módusfrekvenciák, valamint ezek eltérései a különböző szintű közelítések körülményei között módot adnak az akusztikus rezonancia jelenségének részletesebb megismerésére és megértésére adott kisülési kamra konstrukcióra (geometria, nyomásviszonyok, hőmérséklet-eloszlás) vonatkozóan. A legkevésbé ideális feltételekkel végzett modellszámítások megengedik ugyan a hőmérséklet-eloszlás inhomogenitásának, valamint a konvekció következtében felfelé görbülő ív feltételezését, az eredmények mégis csupán statikus képet festenek a valós viszonyokról. Nyilvánvaló, hogy a rezonanciajelenség következtében felerősödő akusztikus módusok megváltoztathatják a kiindulásként feltételezett hőmérséklet-eloszlást, és ezen keresztül magát a módusképet. E jelenség modellezése azonban már egy plazma- és egy akusztikus számítógépes modell iteratív megoldását teszi szükségessé, ami messze túlmutat eredeti célunkon és lehetőségeinken. A kifejlesztett akusztikus modell korlátai ellenére is lényegesen meghaladja elődei képességeit, és hasznos eszköz lehet a kisülési kamra konstrukciók optimalizálásában illetve a költségtakarékos elektronikák kifejlesztésében.

7. A nagynyomású kisülőlámpákban az üzemeltetés során végbemenő, a gáztérbeli szennyezők és adalékok által okozott korróziós jelenségek vizsgálata

7.1. A lámpaszennyezők mérése destruktív vizsgálati módszerrel

7.1.1. Szennyezők a kisülőlámpák gázterében

A nagynyomású kisülőlámpák egyik közös jellemzője a magas működési hőmérséklet. A lámpák megfelelő hatásfokú fénykibocsátásért meghatározott kémiai összetételű plazmaállapotú gáz felelős. A fő összetevők mellett a lámpákban kisebb-nagyobb mennyiségben mindig találhatóak szennyezők, amelyek jelentősen befolyásolják a kisülési plazma tulajdonságait, és jelenlétük a magas működési hőmérséklet miatt számos egyéb káros következménnyel jár [Meek et al., (1978)], [The Physics of Ionised Gases, SPIG 86, (1987)].

A technológiai folyamatok tisztaságát a lámpákba beépített alkatrészek tisztításával és hőkezelésével, valamint a berendezések rendszeres karbantartásával és jellemzőinek folyamatos nyomon követésével lehet biztosítani. A folyamatok bonyolultsága folytán a hibakeresés megkönnyítése érdekében azonban elkerülhetetlen a végtermék szennyezettségi jellemzőinek mérése. A lámpában található szennyezők jellege és mennyisége fontos információkat szolgáltat a problémás folyamatlépések azonosításához.

Annak ellenére, hogy a fémhalogénlámpák gyártása során igen szigorú tisztasági előírások vannak érvényben, az ideálistól eltérő valóságos gyártási feltételek következtében lámpák kisülési terébe szennyező anyagok juthatnak. Ezek lehetnek a szerkezeti anyagokba és a lámpaalkatrészek felületére került térfogati vagy felületi szennyeződések, illetve a magas működési hőmérséklet következtében az egyes lámpaalkatrészekből diffúziós folyamat révén kijutó vagy a kisülési cső falán permeáció útján átjutó anyagok. Azonos típusú szennyezők több forrásból is eredhetnek.

A legtöbb problémát vízgőz és bomlástermékei okozzák. A vízgőz a rendkívül higroszkópos fémhalogénid adalékokból, levegőmaradványokból, a kvarcüvegben meglévő OH-gyökökből és felületi adszorpcióból származik. Atmoszférikus eredetű lehet ezen kívül a N₂ és

O₂ is. A gyártási és tisztítási folyamatok következményeként tisztítószer- és kenőanyag-maradványok, valamint egyéb szerves anyagok jelenhetnek meg a felületeken. Ezekből ered a gáztérben maradó CO, CO₂ és CH₄. A H₂ származhat még a lámpa fém alkatrészeinek, elsősorban a volfrám elektródák térfogati hidrogén szennyezettségéből. A hidrogén kis ionrádiusza folytán átdiffundál a kisülési kamra és a külső bura falán, koncentrációja a lámpa élete során folytonosan változik, aminek hajtóereje a külső- és belső lámpatér közötti koncentrációkülönbség. Fémhalogénlámpák esetén az 1000 ppm alatti hidrogén-szennyezettség még éppen elfogadható. Az ennél nagyobb hidrogén koncentráció káros hatásai miatt nemkívánatos.

A szennyezők a fémhalogénlámpák működésére többféle fizikai- és kémiai folyamaton keresztül hatnak. Nagyobb mennyiségük esetén jelentős mértékben módosíthatják a kisülési plazma energiaegyensúlyát. A kétatomos molekulák belső rezgési- valamint forgási szabadsági fokai folytán a kétatomos molekulákat is tartalmazó gázelegyek hővezető képessége az ívközépponttól a kamrafal irányába nagyobb, ezért növelik a plazma hővezetési energiaveszteségét, csökkentik a kisülés határfokát. Az ív közepén (5000 K hőmérsékleten) a kétatomos molekulák energia felvétele közben disszociálnak, majd a kisülési kamra falához diffúzióval eljutva rekombinálnak a fal 1000-1200 K hőmérsékletén, és leadják a falnak az ívben felvett energiát. Az itt említett hatások a H₂ esetén fokozottan jelentkeznek. Az erős plazmahűtés további következménye az ív beszűkülése. A lámpa a tervezettnél magasabb üzemi feszültséggel és kisebb árammal működik, és hajlamosabb a kialvásra. A fal stabilizáló hatása csökken, nem függőleges üzemeltetési helyzet esetén az ív kihajlik. Végül az égőtest kvarcüvegének túlmelegedése is bekövetkezhet, a fal átkristályosodik, a kisülési cső fala gyengül, szélsőséges esetben a lámpa felrobban.

A szennyezések az eddig tárgyalt hatásokon túlmenően kémiai reakcióba is lépnek a kisülési csőben található egyéb anyagokkal. A fémhalogénid adalékokkal reakcióba lépve károsan befolyásolják a gáztérben fennálló összetett kémiai egyensúlyt. A H₂ a fémjodidokkal reagálva pl. HI vegyületet képez. A HI többlet halogént visz az ívbe. A HI disszociációjából származó halogéntöbblet a halogének elektronegativitása folytán csökkenti a plazma vezetőképességét, így többek között megnehezíti a lámpák begyújtását. A levegőből származó O₂ és vízgőz a fémhalogénid adalékban található hasznos sugárzó fémeket fém-oxidokká oxidálva csökkenti az effektív adalékmenyiséget és a kisülés optikai határfokát. Az O₂

reakciója a volfrám elektródákkal növeli azok párolgási veszteségeit. A volfrám-oxidok lerakódnak a kisülési kamra falára, „feketedést” és fényáram-veszteséget okozva. A fal feketedése helyi túlmelegedéshez is vezethet, így nő a kvarcüveg átkristályosodási hajlama.

Sok szennyező a jódhoz hasonlóan elektroncsapdaként működve, a töltéshordozók megkötésével csökkenti az ív vezetőképességét. A beszűkült ív miatt lecsökkent lámpaáram és a lámpa begyújtásakor a ködfénykisülési periódus alatt az elektródák lassabban melegsznek. A ködfénykisülési fázis hosszabb ideig tart, a katódot bombázó pozitív ionok is hosszabb ideig porlasztják az elektródák felületét, annak roncsolódását okozva.

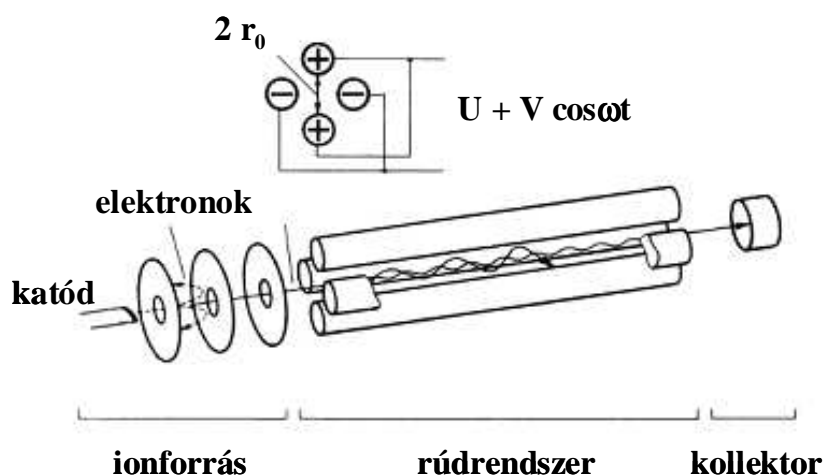
A lámpák szennyezési szintjeinek mérésére a destruktív – azaz a vizsgált lámpaegyedek megsemmisülésével járó - tömegspektrométeres gáztisztaság-mérés az egyik legelterjedtebb módszer.

7.1.2. Kvadrupol tömegspektrométeres (QMS) analízis

A Kvadrupol Tömegspektrométer (QMS) (7.1.1. ábra) [Balzers Instruments] olyan berendezés, amellyel a 10^{-4} Torr-nál alacsonyabb össznyomású vákuumtér gázösszetevőinek tömegszámát és koncentrációját nagy érzékenységgel, jó felbontással és rövid idő alatt meg lehet határozni. A berendezés tömegszűrő fokozata négy párhuzamos, kör keresztmetszetű rúd elektródából áll. Az átellenesen elhelyezett rudak azonos, a szomszédosak azonos értékű, de ellentétes polaritású elektromos potenciálon vannak a 7.1.1. ábrán látható módon. A rudakra kapcsolt feszültség DC egyenfeszültségből és arra szuperponált RF rádiófrekvenciás váltakozó feszültségből tevődik össze, és $\pm (U + V \cdot \cos(\omega t))$ időfüggést követ. Az alkalmazott feszültség jelalak és a rudak térbeli elhelyezése olyan elektromos térerősség-eloszlást hoz létre a rúd elektródák közötti térrészben, amely a rajta áthaladó ionokat csak megfelelő tömeg/töltés arány esetén engedi át. A tömegskála pásztázása az egyenfeszültség változtatásával történik oly módon, hogy a DC/RF arány konstans maradjon. A kvadrupol tömegspektrométer tehát töltött részecskéket képes analizálni, oly módon, hogy a tömegszűrő áthaladási feltételének megfelelő ionoktól eltérő tulajdonságú részecskék útjuk során kiszóródnak a mérőtér fogatból [Dawson, (1976)].

Mivel a QMS csak töltött ionok analizálására képes, az analizálandó gáz atomjait (molekuláit) az analizáló térbe lépés előtt ionizálni kell. E célt szolgálja az izzókatódos ionforrás,

amelyben az izzó katódból kilépő elektronok ütközések révén ionizálják a gáztatomokat (gázmolekulákat). Az így keletkező ionokat megfelelő fókuszáló és gyorsító elektrosztatikus teret létrehozó „ionoptika” továbbítja az analizáló térbe. Az ionok energia homogenitására és kollimáltságára fennálló feltételek kevésbé szigorúak, mint a mágneses tömegspektrométerek esetében. A detektor árama a tömegszűrőn átjutott ionok mennyiségével (végső soron parciális nyomásukkal) arányos.



7.1.1. ábra: A kvadrupol tömegspektrométer (QMS) berendezés elvi felépítése

Méréseinkhez egy QMS 256 típusú tömegspektrométert használtunk. A molibdén anyagú rudak átmérője 7,2 mm, hosszuk 200 mm, a QMS-t meghajtó frekvencia 2,5 MHz volt. A berendezésben használt Cross Beam ionizáló energia (az elektron energia, amellyel az elektronok az atomokkal ütköznek) 70 eV. Az ionenergia (az a potenciál, amelyen az ionok megszületnek) 90 eV. A tértengely potenciál (a kvadrupol szimmetriatengelyének potenciálja) 40 V. Így a kvadrupol térben az utazó energia $90 \text{ eV} - 40 \text{ eV} = 50 \text{ eV}$.

7.1.3. Tömegspektrométeres gázzennyező mérések

A GE Hungary Rt. Tungfram Lighting által a lámpa töltőgáz-összetételének vizsgálatához használt szokásos analitikai módszer a hidegtöréses kvadrupol tömegspektrométeres analízis. A módszer segítségével hideg (szobahőmérsékletű) lámpák kisülési csöveinek gázösszetételét lehet

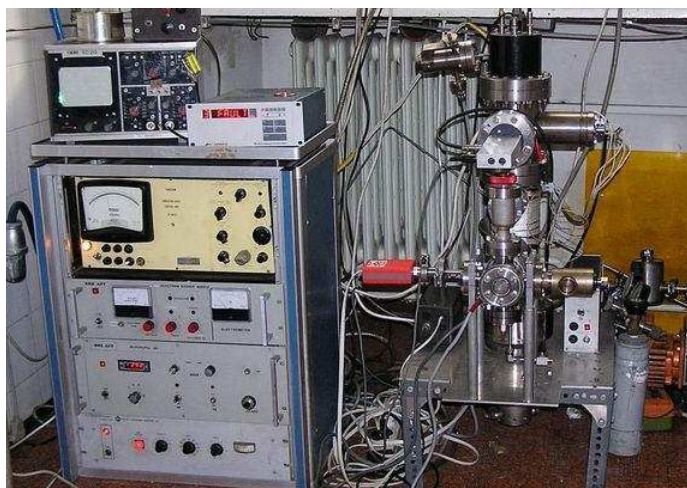
mérni 1-2 % relatív pontossággal. A gázszennyezők kimutatási határa 1-10 ppm abban az esetben, ha nincs átfedés más gázösszetevőkkel. A módszernek több hátránya is van, amelyek közül az egyik legfontosabb az, hogy nem egyértelmű az összefüggés egy hideg lámpa gázösszetétele és az üzemmeleg lámpában uralkodó gázösszetétel között. Más szóval: elképzelhető, hogy az üzemmeleg lámpa kisülési kamrájának gázösszetétele lényegesen eltér a hidegtöréses eredménytől. Feltételezhető, hogy meleg állapotban a deszorpciós hatások folytán a lámpák kisülési csövének gázterében további szennyezők jelennek meg, illetve a magas üzemi hőmérsékleten zajló kémiai reakciók lényegesen megváltoztatják a gázösszetételt.

Céлом egy olyan új mérési összeállítás és berendezés kifejlesztése volt, amely a lámpa gázterében előforduló szennyezők koncentrációinak értékeit a lámpa üzemi hőmérsékletéhez hasonló működési körülmények között szolgáltatja. A kifejlesztett mérési eljárás lényege, hogy a lámpa kisülési kamráját működés közben törjük fel nagyvákuum környezetben, és a kiszabaduló gázokat egy 1 mm belső átmérőjű fémkapillárison át a kvadropol tömegspektrométer ionforrásába vezetjük. Mérés közben a tömegspektrométer automatikus ismétlődő üzemmódban folyamatosan tömegspektrumokat vesz fel. Ezekből a spektrumokból rekonstruáljuk később a lámpa üzemmeleg állapotának gázösszetételét leginkább reprezentáló tömegspektrumot. A vizsgálatok során elengedhetetlen fontosságú a mérés gyors végrehajtása, hiszen a termikus egyensúly beállása esetén a lámpában magas hőmérsékleten gáznemű halmazállapotban található szennyezők még a mérés végrehajtása előtt kondenzálnak.

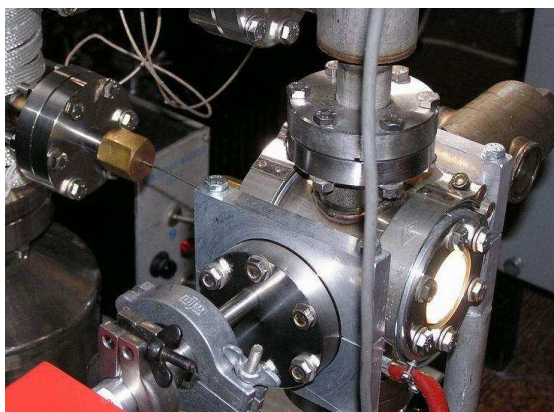
A BME Atomfizika Tanszékén megépített mérőberendezés fényképe a 7.1.2. ábrán látható. A berendezés két fő része a törőkamra és a mérőkamra. A két karma között egy szelepet helyeztünk el, amelynek nyitott állásában a mérőkamra nagyvákuumra szivattyúzható. A szelep zárt állapotában a két kamrát csak egy 250 mm hosszú 1 mm belső átmérőjű fémkapilláris köti össze (lásd 7.1.3. ábra). A kapilláris nem fűtött. A mérés közbeni kondenzáció a kapillárisban nagy gázáramlási sebességgel megelőzhető.

A lámpát a törőkamrába alulról helyezzük be, és kisülési csövét a kapilláris bemeneti nyílásához pozícionáljuk. Az mért lámpák ívhosszának rövidege miatt a mérési eredményt sem a cső tengelyirányú tájolása, sem az ívben elvben fellépő szegregációs effektusok nem befolyásolják. A kisülési cső megfelelő időben történő eltörését a törőkamra oldalára szerelt, SU35 típusú szelepből kialakított törőberendezés biztosítja. A 7.1.4. ábrán látható a mérőeszköz vázlatos rajza. A tömegspektrométeres mérésre a mérőkamrába felülről benyúló, nagyvákuum

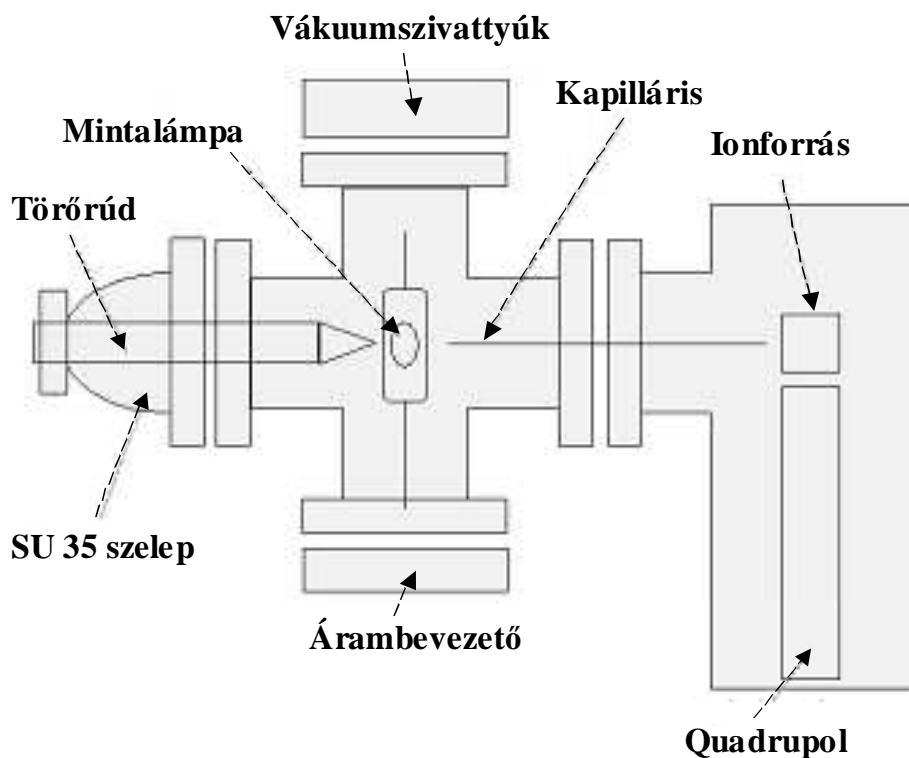
környezetben üzemelő QMS 256 típusú kvadrupol tömegspektrométer szolgál. A tömegspektrométer vezérlését egy számítógép végzi, amely periodikusan ismétlődő, a 2-210 amu tömegtartományhoz tartozó, lineárisan növekvő feszültségű vezérlőjelet szolgáltat a teljes spektrum felvételéhez a kijelölt tömegtartományon.



7.1.2. ábra: Az emelt hőmérsékletű "in-situ" tömegspektrométeres lámpavizsgáló berendezés



7.1.3 ábra: A törő- és a mérőkamrát összekötő (1 mm belső átmérőjű, 250 mm hosszúságú) fémkapilláris a kép középső részén látható. A felvétel a lámpa működése közben készült.



7.1.4. ábra: A mérőberendezés vázlatos rajza

A kisülési cső működési hőmérséklete 1200-1500 K körüli érték, míg a kamra fala felfűtve is csak maximálisan 370-400 K hőmérsékletet ér el. Ennek következtében a fal hőmérsékleténél magasabb forráspontú gázok idővel a törőkamra falára kondenzálnak. Elengedhetetlen fontosságú tehát a közvetlenül a törés pillanata utáni tömegspektrum rekonstruálása, amely még a berendezés és a vizsgált gáz termikus egyensúlyának beállta előtti (azaz a lámpa működésének megfelelő viszonyokhoz leginkább hasonlatos) gáztérbeli állapotokat mutatja.

7.1.4. A tömegspektrométeres mérés menete

Miután a lámpát a törőkamrába helyeztük, és a kamrákat megfelelő nyomásra (10^{-7} mbar) leszivattyúztuk, és elindítjuk a vezérlő programot. A tényleges mérés elvégzése előtt xenon gázt engedünk a mérőkamrába az egyszeresen ionizált xenon (Xe^+) és kétszeresen ionizált xenon (Xe^{2+}) csúcsarányának meghatározása céljából. Ez a mérési adatok későbbi kiértékelése során kap szerepet, amikor is a Xe^{2+} vonalintenzitást használjuk fel a szennyezők parciális

nyomásainak meghatározásához. A Xe^+ ionintenzitás ugyanis messze meghaladja a mérendő szennyezőkből származó ionintenzitások értékeit, és az alkalmazott érzékenység mellett telítésbe viszi a detektor egységet. A Xe^{2+} ionintenzitás viszont a mérendő ionintenzitásokkal közelítőleg azonos nagyságrendű.

A törés előtt a lámpát nyitott elszívó szelep állás mellett bekapcsoljuk és 15 percig működtetjük. A szivattyú időközben eltávolítja a törőkamrában a korábbi mérésekből származó törésmaradványok gőzeit. A stabilizálódott működés elérését követően a törőkamrát és a mérőkamrát összekötő elszívó szelepet elzárjuk. Így a lámpából töréskor a törőkamrában szétáramló gáz már csak a kapillárison keresztül juthat a tömegspektrométerbe. A szelepszárast követően 1 perc várakozási idő után az üzemben lévő lámpát eltörjük, és a kisülési karma gáztere felszabadul. A karma törmelékének nagyobb darabjai a törőkamra alján gyűlnek össze, a kisebbeket fém szita fogja fel. Időközben a számítógép folyamatos egymásutánban rögzíti a mérési adatokat tömegspektrumok formájában.

A lámpák kisülési plazmájának töltésösszege zérus, benne az elektromos vezetőképesség kialakulásához szükséges (kis értékű) ionizációs állapotot a külső tápegység elektromos térerőssége tartja fenn a magas hőmérsékletű elektródákból származó elektronok keltette ütközéses ionizációval. A kisülési cső eltörésének pillanatában az ionizációs folyamat megszakad, míg a táguló gáz hűlése tovább gyorsítja a rekombinációt, amely legfeljebb néhány mikroszekundumon belül végbemegy. A lámpában a törés előtt zajló plazmafolyamatok ily módon közvetlenül nem zavarják a tömegspektrométeres mérést.

A bolyongási probléma szerint egy részecske átlagos távolsága (d) a kiindulási ponttól:

$$d = \lambda \sqrt{\frac{8S}{3\pi}}, \text{ ahol } \lambda \text{ az átlagos szabad úthossz, } S \text{ pedig az ütközések száma.}$$

Az $S = Z\tau$ helyettesítés után: $d = \lambda \sqrt{\frac{8}{3\pi} Z\tau}$, ahol Z az ütközési frekvencia τ pedig az eltelt idő.

Másrészt, $Z = \frac{v_a}{\lambda}$, ahol v_a az átlagsebesség, és így:

$$d = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_a \lambda \tau .$$

Az időt ebből kifejezve:

$$\tau = \frac{3\pi \cdot d^2}{8v_a \lambda}$$

A berendezésben uralkodó állapotokra jellemző adatok:

$$d = 0.13 \text{ m; } v_a = 215 \text{ m/s; } \lambda = 41 \text{ } \mu\text{m} \text{ (} 8,2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar jellemző nyomáson)}$$

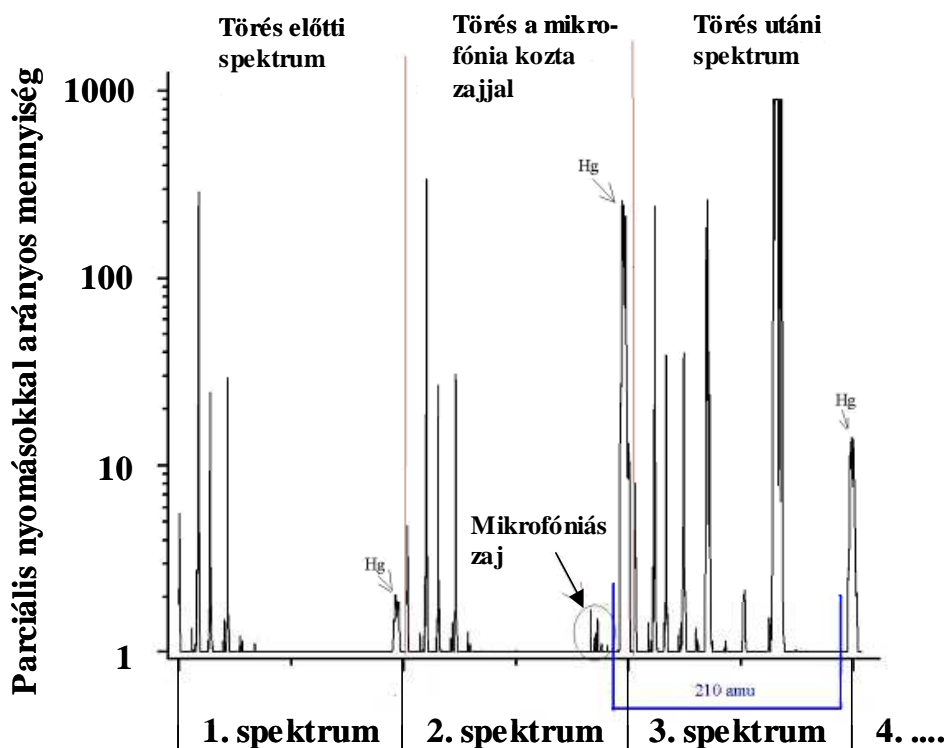
Az időre vonatkozó formulába behelyettesítve a fal eléréséhez szükséges diffúziós idő:

$$\tau = \frac{3\pi \cdot 1,69 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 215 \cdot 4,1 \cdot 10^{-5}} = 2,26 \text{ s}$$

Mivel egy teljes tömegspektrum felvételének ideje 1,2 s, az így számított diffúziós idő megközelítőleg kétszerese a mérés idejének. Feltehetjük tehát, hogy mérésünk jó közelítéssel valóban a kondenzáció előtti, a működő lámpa kisülési csövében uralkodó, gázszennyezettségi állapotokat tükrözi.

A lámpa eltörése mechanikai rezgést okoz, amely kis áramingadozást generál a detektor egység elektronsokszorozójában. Ezt az elektrométer érzékeli, és a rezgés hatása a spektrumban megközelítőleg 15 atomi tömegegység tartományra kiterjedően, mintegy. 100 ms ideig tartó zajként jelentkezik. Ez a "mikrofóniás" zaj jelzi a törés időpontját a tömegspektrumban. A mikrofóniás zaj felhasználásával a spektrumokat a lámpa töréséhez szinkronizálhatjuk. A kiértékeléskor közvetlenül a mikrofóniás zajtól számított 210 amu hosszúságú mérési tartományt vesszük figyelembe (a 7.1.5. ábra kijelölt tartománya), és azt újraprendezzük egy teljes spektrummá oly módon, hogy a később felvett kisebb tömegszámú csúcsokat a spektrum elejére helyezzük át. Az így rekonstruált spektrum közvetlenül a korábban említett kondenzáció előtti állapotot mutatja (7.1.6. ábra). A 7.1.5. ábrán jól megfigyelhető a higanycsúcs (amely a lámpában lévő higany mennyiséggel arányos) törés utáni megnövekedése, majd ezt követően a kondenzáció miatti csökkenése is.

A berendezés megépítésével célkitűzésünk a működő lámpabeli szennyezők mennyiségi meghatározása volt. A kvantitatív eredményeket megkapjuk, ha a közvetlenül a törés után felvett spektrumból kivonjuk a törést közvetlenül megelőző spektrumot (háttér elimináció). A különbségi spektrumon csak azok a gázkomponensek jelennek meg, amelyek a lámpa törése következtében kerültek a mérőkamrába. A kvantitatív kiértékelést célzó számítások során a többszörösen ionizált csúcsokat elhagyjuk a spektrumból, a kétszeresen ionizált xenon csúcs kivételével. A kis intenzitású csúcsok láthatósága - azaz a mérés érzékenységének javítása - érdekében alkalmazott nagy elektronsokszorozó feszültség és lámpában uralkodó nagy xenon nyomás (70-80 bar) következtében az egyszerűen ionizált xenon csúcs telítésbe megy. A mérési eredmények számszerűsítésekor a kétszeresen ionizált xenon csúcs mért értékéből indulunk az előzetesen meghatározott $\text{Xe}^+/\text{Xe}^{2+}$ xenon csúcsarány szorzófaktor felhasználásával. A koncentrációk számításához a kérdéses kémiai komponens spektrumcsúcsainak összegét a teljes spektrum integráljával kell normalni.



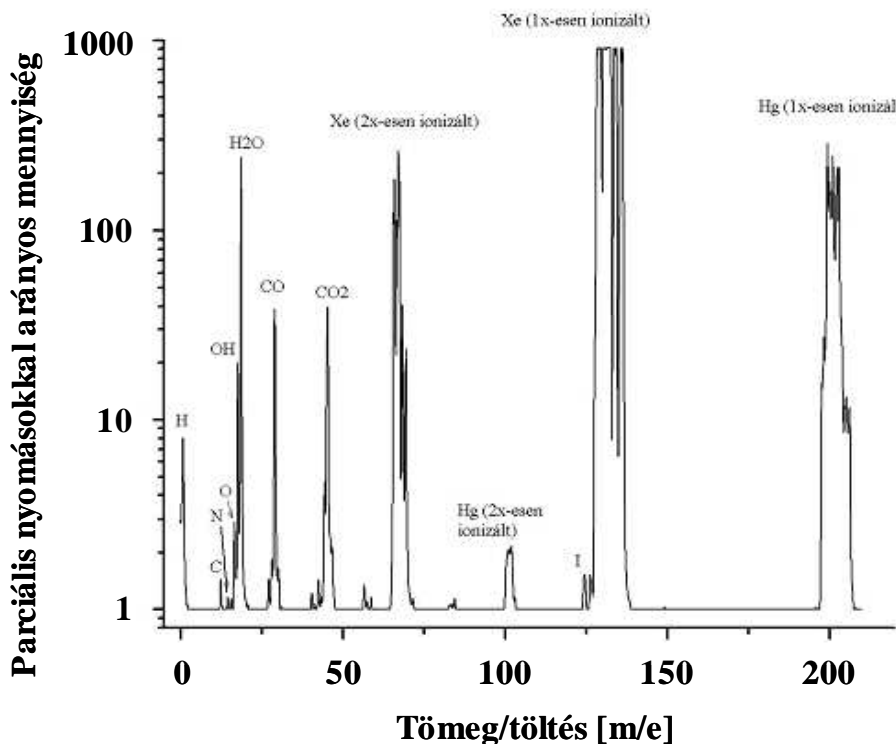
A rögzített tömegspektrum sorszama

7.1.5. ábra: Az időben egymást követő törés előtti, törési és törés utáni spektrumok. Az időtengely kijelölt 210 amu terjedelmű tartománya a közvetlenül a törés utáni, kondenzációmentes, de még tömegszám szerint nem átrendezett teljes spektrum.

7.1.5. Mérési eredmények

Összehasonlító méréseket végeztem működő és nem működő (szobahőmérsékletű), valamint fémhalogénid adalékot tartalmazó és nem tartalmazó fémhalogénlámpa kisülési csöveken, egy méréssorozaton belül típusonként rendszerint 3-3 mintán. Egy ilyen mérési sorozat jellemző eredményeit a 7.1.1. táblázat számszerűsítve, míg az 7.1.7. ábra grafikusan szemlélteti. Az egyes adalék-összetevők és szennyezők gyakorlati kimutatási határa 10 ppm volt. A 10 – 100 ppm mérési tartományban a mérés relatív hibája hozzávetőlegesen 100 %; a 100 – 1000 ppm tartományban 10 %. 28 amu értéknél két különböző gázösszetevő (N_2 and CO) is jelentkezik a tömegspektrumban. Ezek molekuláris csúcsok, amelyeknek fragmentjei (töredék összetevői) más amu értékeknél jelentkeznek: a N_2 fragment 14 amu értéknél (N), míg a CO fragmentjei 12 amu értéknél (C) és 16 amu értéknél (O) detektálhatók. A fragmentcsúcsok

összehasonlítása alapján kijelenthetjük, hogy méréseink kisülési csöveiben a CO szennyező mellett a N₂ szennyezettség koncentrációja elhanyagolható mértékű (lásd 7.1.1. táblázat).

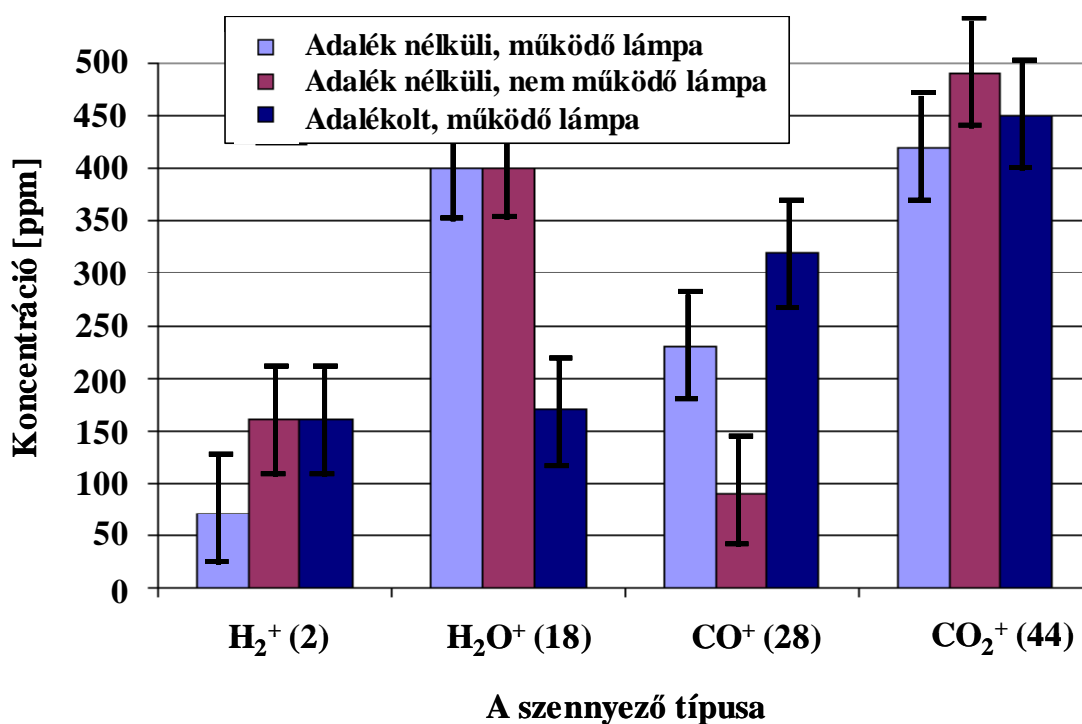


7.1.6. ábra: A közvetlenül a törés utáni rekonstruált spektrum

Gáz- szennyező	1. Minta Kísérlet: 494/A Fémhalogenid adalék nélkül Működő lámpa	2. Minta Kísérlet: 494/A Fémhalogenid adalék nélkül Szobahőmérséklet	3. Minta Kísérlet: 494/B Fémhalogenid adalék Működő lámpa
H ₂ ⁺ (2)	70 ppm	160 ppm	160 ppm
H ₂ O ⁺ (18)	400 ppm	400 ppm	170 ppm
N ₂ ⁺ (28)	10 ppm alatt	10 ppm alatt	10 ppm alatt
CO ⁺ (28)	230 ppm	90 ppm	320 ppm
Ar ⁺ (40)	10 ppm	10 ppm	10 ppm
CO ₂ ⁺ (44)	420 ppm	490 ppm	450 ppm

7.1.1. táblázat: Gázzennyező koncentrációk eltérő adalékolású fémhalogén kisülési kamrákban

Ami a CO szennyező abszolút koncentrációt illeti, megállapítható, hogy működő lámpákban a CO koncentráció jelentősen meghaladja a szobahőmérsékletű kisülési csövekben mért értéket. Ez valószínűleg a magas hőmérsékletű felületeken zajló deszorpció következménye. Magas hőmérsékletű „in situ” tömespektrométeres törőberendezésünk tehát teljesíti a tervezésekor vele szemben megfogalmazott elvárásokat. Számos kiegészítő mérésorozat alapján a CO legfontosabb forrásait is sikerült azonosítani a technológiai láncban: ezek az elektródaszerelvény különböző alkotóelemei. Ennek megfelelően technológiamódosításokat hajtottunk végre az elektródaszerelvény kezelésére és tisztítására vonatkozóan, amelyek következményeként a CO koncentrációt sikerült jelentős mértékben lecsökkenteni a kisülési csövek kamráiban.

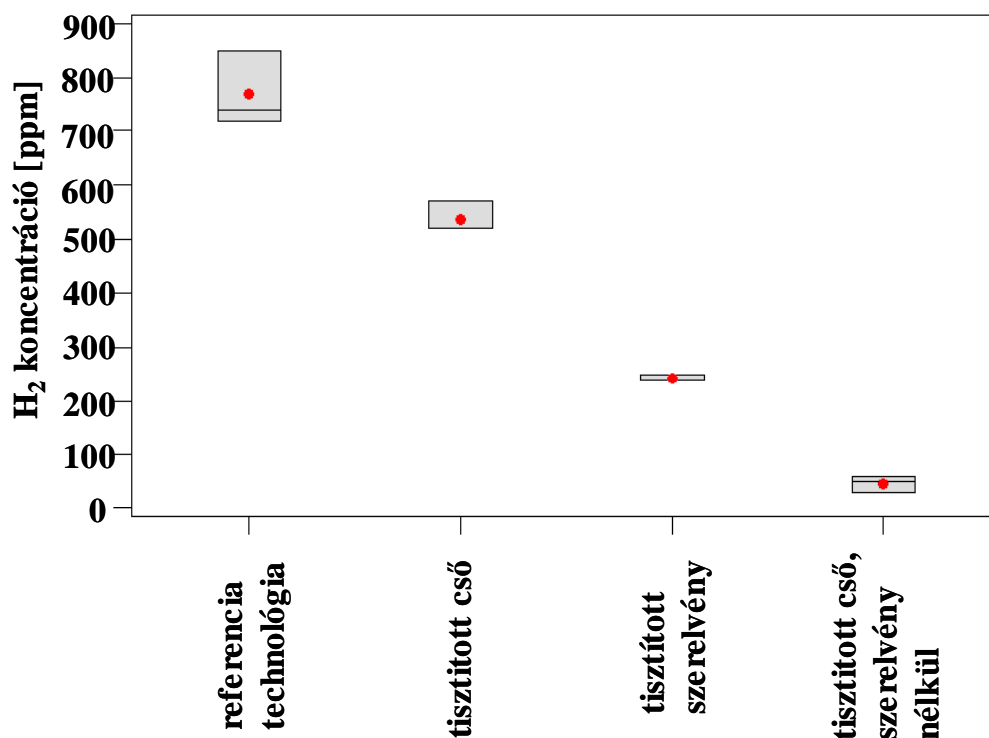


7.1.7. ábra: Gázszenyező koncentrációk eltérő adalékolású fémhalogén kisülési kamrákban

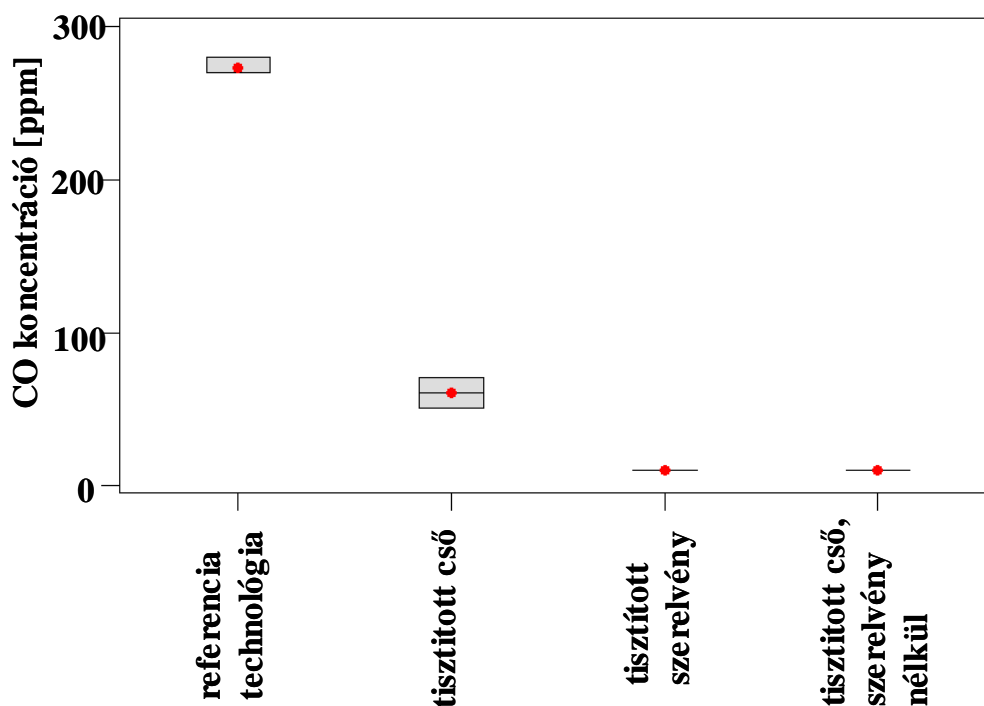
A CO₂ koncentráció nem mutat változékonyságot, értéke mindenütt magas ebben a mintasorozatban. A vízgőz ugyanakkor a fémhalogénid adalékot is tartalmazó kisülési csövekben jelentősen különbözik az adalék nélküli csövektől. Bár ugyanezzel a berendezéssel végzett egyéb (hidegtöréses) vizsgálataink tanúsága szerint a víz egyik legfontosabb forrása maga a fémhalogénid adalék higroszkóposága, a magas hőmérsékletű működés során fellépő reakciók (például a fémhalogénid fémjeinek oxidációja a megkötött vízből származó oxigén révén)

okozhatják gáztérbeli szintjének csökkenését. A hidrogén esetében a jelentősebb mérési hiba, és a fal permeációja magas hőmérsékleten okozhatja azt, hogy nincs kimutatható eltérés. Az Ar szintje következetesen alacsony és állandó értékű a stabil szivattyúzási technológia bizonyítékaként.

A berendezés segítségével kísérleteket végeztem arra vonatkozóan, hogy a technológiai folyamat során mely folyamatlépések milyen szennyezőket hagynak a fémhalogénlámpák kisülési kamrájában, mekkora a maradék szennyező-koncentráció szintje, és milyen járulékos technológiai lépések beiktatásával csökkenthető a szennyezés mértéke. A teljes technológiai folyamat ismertetése helyett a 7.1.8. és 7.1.9 ábra egy ilyen kísérletsorozat eredményeit mutatja az elektródaszervély által a kisülési térbe bevitt H_2 és a CO szennyezésre, valamint a szervélytisztítás hatására vonatkozóan. Bár a technológiai folyamatok és az egyes alkatrészek kölcsönhatása folytán a kereszthatások elkerülhetetlenek, az eredmények meggyőzően igazolták a beiktatott tisztítási folyamat hatásosságát. Hasonló kísérleteket végeztünk a technológiai lánc többi lépésének gáztisztaságra kifejtett hatására vonatkozóan.



7.1.8. ábra: A H_2 szennyező koncentráció alakulása a kisülési kamrában újabb technológiai lépések beiktatásának hatására. (A piros pont a mérés átlagát, a vízszintes vonal a mediánt, a „doboz” élei az eloszlás 25%-os és 75%-os pontjait – a terjedelmet - reprezentálják.)



7.1.8. ábra: A CO szennyező koncentráció alakulása a kisülési kamrában újabb technológiai lépések beiktatásának hatására. (A piros pont a mérés átlagát, a vízszintes vonal a mediánt, a „doboz” élei az eloszlás 25%-os és 75%-os pontjait – a terjedelmet - reprezentálják.)

7.1.6. Következtetések

Megterveztem és közreműködésemmel megépítésre került egy emelt hőmérsékletű „in situ” lámpavizsgáló berendezés, amelynek segítségével az üzemelő lámpákhoz közeli hőmérsékleteken vizsgálható a kisülési kamra szennyezései és gázösszetétele. A mérési eredmények bizonyítják, hogy bizonyos szennyezők értékei (pl. CO, H₂O) jelentős eltéréseket mutatnak a szobahőmérsékleten végzett mérések eredményeitől. Berendezésünk tehát beváltotta a hozzá fűzött reményeket és olyan körülmények közt szolgáltat a fémhalogénlámpák kisülési kamráinak gázszennyezettségéről, amelyek vizsgálatára korábban nem volt lehetőség. A mérési eredményeket felhasználva meghatároztam a fémhalogénlámpák (gépjármű kisülőlámpák) működése szempontjából legkritikusabb szennyezőket (víz, hidrogén, szénmonoxid, nitrogén, argon), azonosítottam ezek forrásait a gyártási folyamatban, és a megfelelő technológiai

módosítások révén sikerült javítani a kisülési csövek gáztisztasági viszonyain, végső soron pedig a lámpák fénytechnikai jellemzőinek hosszú távú viselkedésén.

7.2. A lámpaszennyezők mérése nem destruktív vizsgálati módszerrel

A destruktív gázzszennyezés-mérés mellett számos fizikai lámpajellemző mérése szolgáltat nem destruktív mérési adatokat a nagynyomású kisülőlámpák kisülési kamrájának gázösszetételére vonatkozóan. A megfelelő mérendő jellemző megválasztása azonban nem egyszerű feladat, mivel e paraméterek többváltozós függvények, továbbá tervezési értéküket a szennyezők csupán perturbálják. A másik probléma a mérések zajszintje és érzékenysége.

7.2.1. Nem destruktív lámpaszennyező mérési lehetőségek

Az elvileg elképzelhető nem destruktív gázzszennyezés-mérési módszerek közül a spektroszkópiai-, az elektromos feszültség jelalak és effektív érték, valamint a ködfénykisülés glimmfeszültségének mérésén alapuló módszereket vizsgáltam meg részletesebben.

A spektroszkópiai módszer lényege, hogy a szennyezők megfelelő körülmények között gerjeszthetők, és a gerjesztett energiaállapotból alapállapotba történő visszatérés során a szennyezőre jellemző hullámhosszú elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. A lámpát tehát többé-kevésbé eredeti rendeltetésének megfelelően működtetve a világítási cél megvalósítása mellett működésének ugyanazon alapelveit felhasználva „öndiagnosztikai” eszközként használjuk. A gerjesztést a lámpán átfolyó áramot szolgáltató elektron- és ionütközések végzik. A szennyezőkre jellemző spektrális információ közvetlenül a lámpák gyújtását követő időtartományból nyerhető, azaz a lámpák alacsony gerjesztési- és ionizációs szintű adalékanyagainak bepárolgását megelőzően. Stabilizált állapotban a szennyezőkre vonatkozó jel/zaj viszony és a mérés érzékenysége a szándékosan bevitt fémhalogenid adalékanyagok kedvezőbb gerjesztési tulajdonságai miatt erősen leromlik.

Az elektromos feszültség jelalak mérése azt a jelenséget használja ki, hogy a kisülőlámpákat alacsony frekvenciájú szinuszos áramjellel meghajtva a lámpa feszültség jelalakja jellegzetes – az áram nullátmenetet követően ún. újragyújtási csúccsal rendelkező -

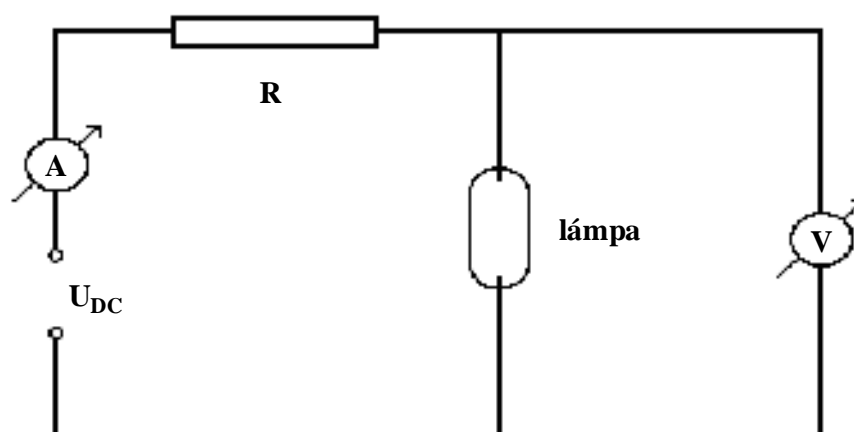
torzított négyszögjel. Az újragyújtási csúcs értékét a plazma rekombinációs- és hűlési jellemzői befolyásolják, amelyekre bizonyos kritikus szennyezők (pl. H_2 , N_2) jelentős hatással vannak. A szennyezők kimutatására és kvantitatív jellemzésére egyszerűbb esetben az újragyújtási csúcs által erősen befolyásolt lámpafeszültség effektív érték, érzékenyebb vizsgálatok céljából a feszültségcsúcs/feszültségplató arány adhat lehetőséget.

A nem destruktív gázzennyezés-mérési módszerek analízise során az egyik legfontosabb gázzennyező - a hidrogén - kimutatására koncentráltam. Megállapítottam, hogy a hidrogén detektálására mind a spektroszkópiai-, mind az elektromos feszültség jelalakot vizsgáló módszer elvben megfelelő. Egyszerű kísérleti összeállítás azonban nem szolgáltat megfelelő reprodukálhatóságot és érzékenységet, azaz e módszerek csak jóval a lámpaműködésre már károsnak mondható határérték feletti szennyezési szintek mérésére alkalmasak. A módszerek továbbfejlesztésére számos mérési elvet kidolgoztam, amelyek megvalósítása jelenleg is folyamatban van. A továbbiakban egy harmadik nem destruktív diagnosztikai lehetőséggel, a glimmfeszültség (a ködfénykisülési üzemmódban működtetett kisülési cső feszültsége) mérésén alapuló módszerrel kapott eredményekre ismertetem.

7.2.2. A glimmfeszültség mérésén alapuló módszer jellemzői

A viszonylag egyszerű kísérleti összeállítás mellett is megfelelő reprodukálhatóságot és érzékenységet szolgáltató nem destruktív gázzennyezés vizsgálati módszernek a glimmfeszültség [Elenbaas, (1972)] mérése bizonyult. A kisülőlámpák gázkisülésének feszültség-áram karakterisztikája a 2.3.1. fejezetben leírtak alapján több tartományra osztható. Az egyes tartományokra jellemző feszültség-áram értékpárok függenek a kisülési tér gázösszetételétől, és ezáltal a gáztérben található szennyezőktől is. A glimmfeszültség mérésén alapuló gázzennyezés mérés során megfelelően magas – néhány ezer voltos – egyenfeszültségű tápfeszültség-forrás és nagy értékű soros áramkorlátozó ellenállás segítségével a kisülőlámpát a ködfénykisülés (glimmkisülés) működési tartományába kényszerítjük és meghatározzuk feszültség-áram karakterisztikájának jellegzetes pontját vagy menetét. Különböző - de ismert - mértékben szennyezett lámpákon végeztem méréseket, és a lámpák kisülési csövének hidrogén szennyező koncentrációja és glimmfeszültsége között kerestem kapcsolatot.

A glimmfeszültség mérések eredményeit a 7.2.1. ábrán látható egyszerű elrendezés szolgáltatta. A nagy pontosságú és stabil tápfeszültséget (U_{DC}) egy Stanford Research Systems Inc. Model PS350 típusú tápegység biztosította. A tápegység maximálisan 5000 V egyenfeszültség és 5 mA áram (A) leadására alkalmas. Ez a lámpa teljesítményét határolja be. Áramkorlátozás céljára egy 461 k Ω -os soros ellenállás (R) szolgált. A lámpa feszültségét METEX ME-32 digitális multiméterrel (V) mértük.



7.2.1. ábra: A glimmfeszültség méréseknél alkalmazott elektromos kapcsolási összeállítás

7.2.3. Glimmfeszültség mérések

7.2.3.1. Az egyenáramú gyújtási feszültség mérése

A ködfénykísülési tartományban végzett egyenáramú elektromos paraméterek vizsgálatának keretében kétféle mérést állítottunk össze. Az egyenáramú gyújtásvizsgálat során a lámpára adott egyenáramú feszültséget 10-100 V-os lépésekben növeltük. Gyújtási feszültségnek a tápegység által leadott feszültség azon értékét tekintettük, amelynél az önfenntartó kísülés kialakult, vagyis a ködfénykísülési tartomány kezdetének feszültségét (a letörési feszültséget = breakdown voltage) kíséreltük meg meghatározni. Feltételezésünk az volt, hogy a hidrogén szennyezés mérhetően befolyásolja az ionizációs viszonyokat és az elektronlavinák hatásosságát, végső soron az áram- és feszültségletöréshez szükséges elektromos térerősség értékét [Nasser, (1971)], [Meyer et al, (1988)]. A mérési eredmények alapján feltételezésünk beigazolódott, a mérés ismételtetősége azonban nem volt kielégítő, azaz a lámpák gyújtási

feszültsége mérésről mérésre erősen ingadozott. Az alacsony szennyezettségi szintű mintalámpáknál az adatok különösen nagy statisztikai szórást mutattak.

7.2.3.2. A glimmfeszültség áramerősség-függése

A másik típusú mérés során a kisülés égésfeszültségét határoztuk meg az áramerősség függvényében. A 7.2.1. ábra áramkörének 7.2.2. fejezetben ismertetett jellemző munkaponti értékei biztosították, hogy a mérések a feszültség-áram karakterisztika ködfénykisülési tartományára, azaz a lámpák normál működéséhez szükséges áramánál lényegesen alacsonyabb meghajtó áram tartományra vonatkozzanak. Feltételezésünk szerint a hidrogén szennyezés a ködfénykisülési szakasz karakterisztikáját mennyiségétől függően jelentősen módosítja [Prince et al, (1964)].

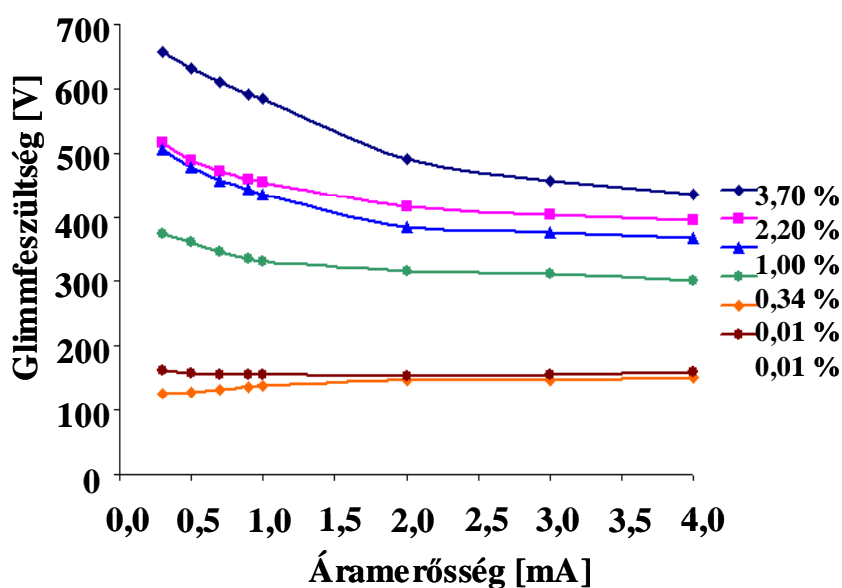
A feszültség-áram karakterisztikák felvételekor figyelmet kell fordítani a lámpák stabilizálódására. Megfelelő pontosságú mérés csak állandósult állapotban végezhető. A mérési idő észszerű korlátok között tartása érdekében azonban kompromisszumot kellett kötni a mérési idő és a lámpák stabilizálódására hagyott idő között. A megfelelő mérési pontosság és reprodukálhatóság érdekében fontos a mérési körülmények és időzítések pontos betartása.

A mérések ütemezése a következő lépésekben zajlott. A lámpát először 4 mA árammal üzemeltettük 15 percig, majd leolvastuk a beállított áramerősséghez tartozó glimmfeszültség értékeket. Az áramot ezt követően lépésenként csökkentve, 3 mA, 2 mA, 1 mA, 0,9 mA, 0,7 mA, 0,5 mA és 0,3 mA áramerősségek esetén, a mérési pontok között 3 perc várakozási időt tartva (a lámpák stabilizálódását megvárva) felvettük a ködfénykisülési tartomány feszültség-áram karakterisztikájának összetartozó értékpárjait. A 4 mA áramerősség értéket a tápegység maximális árama és teljesítménye korlátozta. 0,3 mA-nél kisebb áramerősség esetén néhány lámpánál már kisülés instabilitás lépett fel.

A feszültség-áram karakterisztika mérését a gyújtásvizsgálatokénál lényegesen jobb ismételhetség jellemezte. A glimmfeszültség értéke - a bemelegedési és átállási időket az előírtaknak megfelelően betartva - a lámpa feszültsége adott áramerősség beállításnál maximálisan 2-4 V eltérést mutatott, ami legalább 0,5-1 %-os reprodukálhatóságot jelent. A néhány száz voltos glimmfeszültség érték mellett az R025-ös azonosítójú lámpánál az ismételt

mérések közötti eltérés 0,1 V volt, az R035-ös lámpánál 3V, míg az R034-ös lámpánál 4 V. A várakozási időket be nem tartva az eltérés több 10 V-ra is megnőtt.

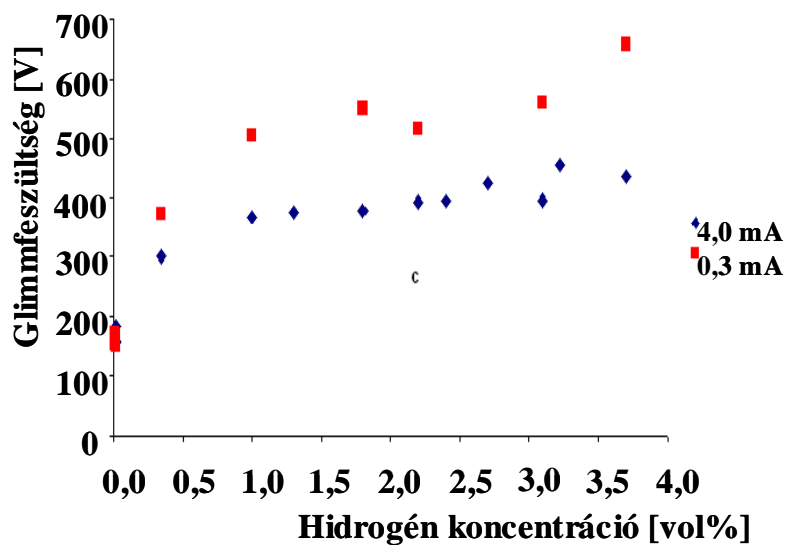
A 7.2.2. ábrán jól megfigyelhető a glimmfeszültség erős hidrogénfüggése. (A hidrogénkoncentráció abszolút kalibrációs értékeit tömegspektrométeres töréses módszer szolgáltatta, amelyet a glimmfeszültség mérést követően végeztünk a lámpákon.) A glimmfeszültség magas szennyezettség esetén a tiszta lámpák feszültségének többszörösére nő. A feszültség-áram karakterisztika jellegében (meredekségében) is érzékelhető hatás. Magasabb hidrogén koncentrációnál a karakterisztika tisztán negatív meredekségű. Az áramerősség további csökkenése 0,3 mA érték alá az erősen szennyezett lámpák esetén elsősor a feszültség instabillá válásához, majd a kislülés kialakulásához vezetett 0,1 mA körüli áramerősség értékeknél. A tiszta lámpák esetén ez nem volt tapasztalható. A karakterisztikákat összevetve megállapítható, hogy glimmfeszültség mérési módszer érzékenysége kisebb áramerősség értékeknél tovább növelhető.



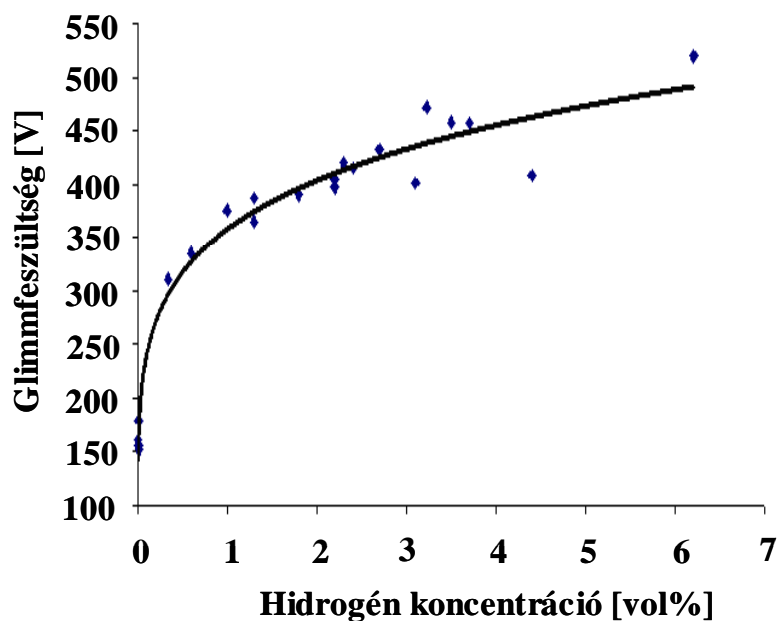
7.2.2. ábra: Glimmtartománybeli feszültség-áram karakterisztikák különböző H_2 -szennyezettségű lámpákon

Mérési adataink ezt a következtetést igazolják (7.2.3. ábra). A glimmfeszültség kisebb áramok esetén jóval meredekebben emelkedik, azaz a hidrogéntartalom ugyanakkora mértékű változása a glimmfeszültség értékében nagyobb változást okoz. A kisebb szennyezettségnek is jóval erősebb hatása van ezen a karakterisztika tartományon, míg százalék nagyságrendű szennyezési szinteknél ez a hatás már nem annyira számottevő. A teljes mérési tartományra

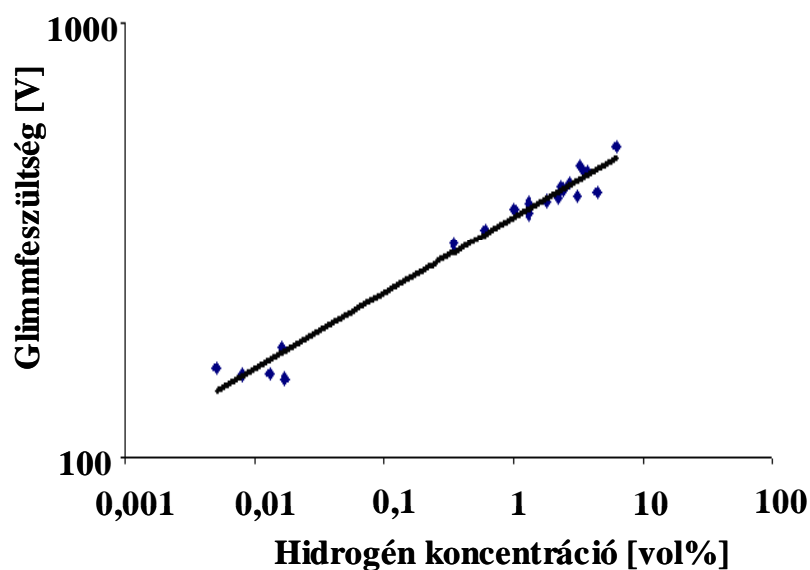
érvényes összefüggés keresésekor célszerű logaritmus- illetve hatványfüggvényt illeszteni a feszültség-szennyezési szint összefüggés mérési pontjaira (7.2.4. ábra). Az utóbbi alkalmazása log – log ábrázolás esetén különösen szembetűnő (7.2.5. ábra).



7.2.3. ábra: A glimmfeszültség hidrogénfüggése különböző áramerősségek esetén



7.2.4. ábra: A glimmfeszültség hidrogéntartalom függése 3 mA kisülési áram esetén, és a mérési pontokra illesztett hatványfüggvény



7.2.5. ábra: A glimmfeszültség hidrogéntartalom függése 3 mA áram esetén, log-log skálán ábrázolva

Az illesztett hatványfüggvényt $y = A \cdot x^C$ alakban kerestük, A és C illesztési paraméterek, x a hidrogénkoncentráció, y pedig a glimmfeszültség. A különböző áramerősségek esetére a hatványfüggvény jól illeszkedett, az R^2 -érték magas volt (7.2.1. táblázat)

Áramerősség [mA]	A	C	R^2
4,0	734,97	0,1623	0,9796
3,0	797,60	0,1743	0,9796
2,0	887,51	0,1882	0,9717
1,0	1050,30	0,2047	0,9687
0,9	998,06	0,1983	0,9711
0,7	1044,10	0,2025	0,9700
0,5	1127,10	0,2095	0,9709
0,3	1219,30	0,2165	0,9707

7.2.1. táblázat: A glimmfeszültség hidrogéntartalom függését leíró hatványfüggvények illesztési paraméterei különböző áramerősség értékekre

A közel ötödik gyök szerinti függés (7.2.4. ábra) kis koncentrációk esetén nagy meredekségű, éppen ott, ahol a hidrogénmennyiség kvantitatív jellemzése a technológiai lépések minősítése szempontjából különösen kritikus. A nagy koncentrációk esetén kisebb pontosság is elegendő, hiszen a magas szennyezettségű (selejt) lámpákra csupán a szennyezettség tényének megállapítása a döntő, nem pedig annak a mértéke.

A tiszta lámpákra a glimmfeszültségek értékei a 150-200 V-os tartományban helyezkednek el. 3 mA áramnál, kis (0,4 % alatti) hidrogén szennyezettségi szintnél a mérés 5-10 V-os bizonytalansága 300-500 ppm pontosságú meghatározást tesz lehetővé. Ez valamelyest (1-5 V körüli értékkel) csökkenthető az elektródatávolság optikai mérése alapján történő korrekcióval. A legkisebb stabil áramerősség (0,3 mA) értéknél becslésem szerint a mérés pontossága és érzékenysége 100 ppm körülire csökkenthető, amely a gyártás során végzett minőségvizsgálatokhoz már elegendő. Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a kisülőlámpák glimmfeszültségének mérése a hidrogén szennyezőre vonatkozóan megfelelő érzékenységet és reprodukálhatóságot szolgáltat, tehát analitikai módszerként is alkalmazható.

7.2.4. Következtetések

Az ismertetett glimmfeszültség mérési eredmények alapján megállapítható, hogy ködfénykisüléssel üzemelő lámpákban a lámpákban mért kapcsolófeszültség értéke szigorúan monoton függvénykapcsolatban van a hidrogén gázszennyező koncentrációjával. A mérés érzékenysége lehetővé teszi a lámpák működését jelentősen - de még nem katasztrofálisan - befolyásoló hidrogén szennyezési szintek mérését. A mérés pontossága és érzékenysége kis hidrogén szennyezettségi szinteknél (<500 ppm) és kis glimm áramerősségeknél (<0,5 mA) a szükséges stabilizálódási idők betartása mellett 100 ppm nagyságrendű.

Vizsgálataim szerint a hidrogén detektálására egyéb nem destruktív módszerek, mint például a spektroszkópiai vagy az elektromos feszültség jelalakot felhasználó módszer elvben ugyancsak megfelelő lehet. A módszerek továbbfejlesztésére számos mérési elvet kidolgoztam, amelyek megvalósítása és egyéb szennyezőkre való kiterjesztése jelenleg is folyamatban van.

7.3. A molibdén áramátvezető korróziós reakciója

A szakirodalomban számos értekezés foglalkozik a kisülési cső fala [Markus et al, (2005)], [van Erck, (2000)] és a volfrám elektródák korróziós reakcióival [Cifuentes et al, (1992)], [Waymouth, (1971)]. A nagynyomású kisülőlámpák működése során azonban egyéb szerkezeti elemek is ki vannak téve a fénykeltésért felelős adalékanyagok okozta korrózióknak. A kvarc kisülési csővel működő fémhalogénlámpákban a kisülési cső vákuumtömör lezárása a cső két végén található fém-üveg átmenetek (az ún. lapítások) kialakításával valósul meg. A kvarcüveg lapításokban található fém áramátvezető rendszerint egy vékony molibdén fólia. A fólia vastagsága néhányszor tíz mikron. Ez a méret lehetővé teszi, hogy a nagyságrendnyi hőtágulási különbség (kvarcüveg: $5 \cdot 10^{-7} \text{ 1}^\circ\text{C}$, molibdén: $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1}^\circ\text{C}$) ellenére a fém fólia hőmérsékletkülönbség hatására fellépő méretváltozása képlékeny alakváltozás révén illeszkedjék a kvarcüveg méretváltozásához. A zárást a fém fólia és a kvarcüveg között kialakított tapadási erő biztosítja. Amíg a fém-üveg kötésben a molibdén fólia és a kvarcüveg közötti tapadás megfelelő mértékű, addig a lámpák ki-bekapcsolásai során kialakult hőmérsékletváltozás mellett is vákuumtömören zárt marad a kisülési kamra belső tere. A tapadás megszűnése a zárás megszűnéséhez és a kisülési kamra „levegősödéséhez” vezet.

A tapasztalatok azt mutatják, hogy a fém-üveg kötés károsodásnak egyik fő oka a molibdén áramátvezető fólia és a fémhalogénid adalékanyagok között zajló “korróziós” reakció. A lapításban található molibdén fólia az elektródák mellett húzódó csatornákon keresztül közvetlen kapcsolatban van a kisülési kamrában található fémhalogénid adalékanyagokkal. A fólia e tartományának hőmérséklete nagy falterhelésű lámpáknál eléri a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ -ot. A magas hőmérséklet a molibdén fólia és a fémhalogénid adalékanyagok között zajló kémiai reakciók felerősödéséhez vezet. A molibdén fólián olyan kémiai reakciótermékek keletkeznek, amelyek laza szerkezete és erősen eltérő hőtágulási értékei a molibdén fólia és a kvarcüveg között kialakított tapadás megszűnését okozzák. A folyamat mikrorepedések kifejlődéséhez, végül a kisülési kamra vákuumtömörtségének megszűnéséhez vezet. Ekkor a kamra nemesgáz töltése, a higany és a fémhalogénid adalékanyagok is szivárogni kezdenek a külvilág felé, továbbá a kisülési kamrába levegő jut be a külső térből. Ez eleinte a gyújtásképeség romlását, az elektromos- és fénytechnikai jellemzők megváltozását, végül a lámpa működésképtelenné válását vonja maga után.

A molibdén fólia és a fémhalogenid adalékok között zajló korróziós reakciók tanulmányozása segítséget nyújthat hosszabb lámpa-élettartamot biztosító fémhalogenid adalékrendszerek kifejlesztéséhez. Ennek érdekében fontos, hogy ezeket a folyamatokat pontosabban megértsük, és megállapítsuk mely fémhalogenid adalékok a legkárosabbak. A korróziós reakciókat mind valódi (élettartam-vizsgálaton átesett) lámpák árambevezetésein, mind modellmintákon vizsgáltam.

7.3.1. Kísérletek élettartam-vizsgálaton átesett lámpák árambevezetésein

7.3.1.1. A röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) felületanalízis

A Röntgen Fotoelektron Spektroszkópiás (XPS) vizsgálat során a minta felületének legfelső atomi rétegeiből származik az információ (a fotoelektronok szökési mélysége 5-10 atomi réteg), így nagy a módszer felületi érzékenysége. Az eljárás alkalmas koncentráció meghatározásra, a kimutatási határ 0,1 at%. Emellett a kémiai kötésállapotok meghatározására is van lehetőség.

A BME Atomfizika Tanszéken működő VG gyártmányú XPS berendezésben az elektronenergia analizátor egy VG Microtech CLAM 2 típusú csonkított hemiszférikus, 180°-os szektoranalizátor. Az analizátor energiafelbontása 0,3 eV. Az elektronenergia analizátor energiatartománya 0 – 3000 eV. Az analizátor üzemeltethető állandó analizátor energia (CAE = Constant Analysator Energy) és állandó retardáló tér (CRF = Constant Retarding Field) üzemmódban. Az analizátor gyűjtési területe egy 3 mm átmérőjű folt. Az XPS méréseknél gerjesztésként egy VG XR70X típusú kétanódos (Mg: 1253,6 eV, Al: 1486,6 eV), 300 W-os röntgenforrás, illetve egy VG Microtech XR3E2 típusú röntgenforrás szolgált. A mérések folyamán a maradékgáz nyomása az analitikai kamrában $3 \cdot 10^{-7}$ Pa alatti értékű volt.

Az analitikai kamrában a minták „in situ” tisztításához az Atomfizika Tanszéken kifejlesztett, differenciálisan szívott, elektronütközéses argon ionágyút használtuk. A tipikus porlasztóáram 2 mA, a porlasztott terület nagysága 5 x 5 mm. Az analitikai kamrában a vákuumot egy 500 l/s-os szívássebességű iongetter szivattyú biztosítja. Az alapnyomás 10^{-7} Pa.

A mérés adatgyűjtése VGX900 típusú szoftver (Unwin) segítségével történik. Az adatfeldolgozást CasaXPS szoftverrel (Casa Software Ltd.) végeztük.

7.3.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérések a lámpák árambevezetőin

A fémhalogénlámpákban a színhőmérséklet és egyéb fénytechnikai jellemzők tervezési értékétől függően különböző összetételű fémhalogenid adalékokat alkalmaznak. Kísérleteim során három, széles körben elterjedt adalékkeverék korróziós hatását követtem nyomon. Az első adalék (A) nátrium- és szkandium-jodid keveréke volt. A második adaléktípus (B) nátrium-, tallium- és indium-jodidot tartalmazott, míg a harmadik (C) tisztán indium-jodid volt.

A minta azonosító jele	Adalék	Égetési idő
DD046#6	A	15 h
D2003#7	A	1014 h
#2	B	2 h
D2001#11	B	3572 h
#4	C	2 h
D2022#5	C	991 h

7.3.1. táblázat: Az élettartam-vizsgálaton átesett lámpák jellemzői

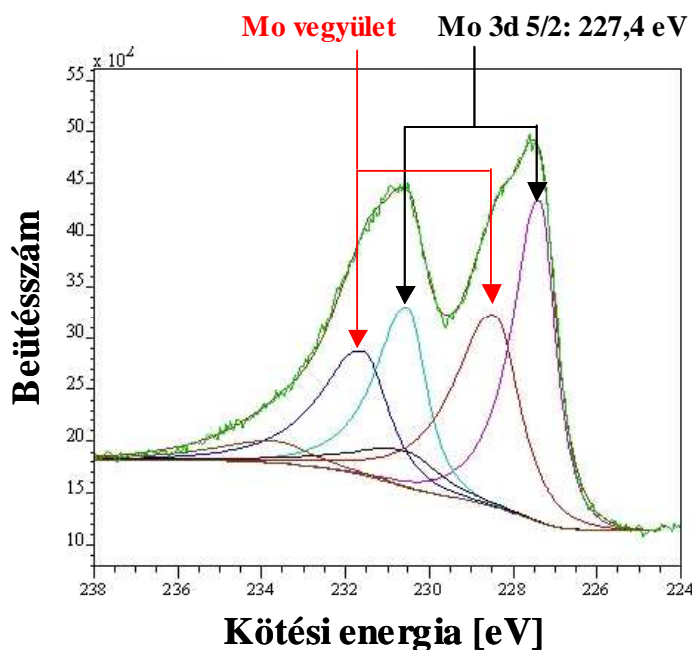
Az élettartam-vizsgálaton átesett lámpákon végzett mérések során mindhárom adaléktípusból két populáción történtek mérések: csupán néhány órát üzemelt lámpákon (referencia), illetve a mérést megelőzően hosszabb ideig működtetett lámpaegyedeken (lásd 7.3.1. táblázat). A mérések előtt a lapítás molibdén fóliát borító kvarcüveg anyagát folyssavval (HF) történő maratással távolítottuk el a molibdén áramátvezető fólia felületéről. A kvarcüveg réteg eltávolítását követően röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) módszerrel analizáltuk a molibdén fólia felületének kémiai összetételét. A minták gerjesztése a Mg K_{α} vonalával történt.

A folyssavas maratás a molibdénre közvetlenül nincs hatással, a lapítás kvarc anyagával együtt azonban a fém-üveg határfelületen felhalmozódott reakciótermékeket is nagy részben eltávolította. Feltehetően ez az oka annak, hogy XPS módszerrel nem sikerült a felületen a fémhalogenid adalékok komponenseinek még a nyomait sem kimutatni. Fontos megjegyezni, hogy az XPS módszer érzékenysége különböző elemekre eltérő: a mérések során elsősorban a nátrium és a szkandium kimutatása okozott problémát, ugyanis ezek XPS csúcsai átfednek a

molibdén XPS- és Auger-csúcaival. Elképzelhető, hogy ezek az elemek nyomokban megtalálhatóak voltak a felületen, csak nem sikerült detektálni őket.

Bár az adalékanyagok komponensei nem voltak kimutathatóak a felületen, a molibdén kötésiállapotában megfigyelhetőek voltak bizonyos változások. A kémiai eltolódások pontos meghatározása érdekében a CasaXPS nevű mérésadat-feldolgozó program 2.19-es verziójának segítségével a mért XPS spektrum molibdén 3d csúcsához görbeillesztést hajtottunk végre. Mivel a d pályához két - a spin-pálya kölcsönhatás következtében felhasadt - energianívó tartozik, minden egyes kötésiállapothoz két csúcs rendelhető (dublett csúcsok). A csúcsok egymáshoz viszonyított távolsága és területük aránya jól meghatározott, ezért ezeket az értékeket a görbeillesztésnél az irodalomban megtalálható értékeknek megfelelően [Wagner et al, (1979)], [Briggs et al, (1990)] konstansnak tekintettük. A csúcsillesztés Shirley típusú háttér, és Gauss - Lorentz keverék csúcsprofilok feltételezésével történt.

Amint az a 7.3.1. ábrán látható, az „A” típusú adalékot tartalmazó lámpáknál az elemi molibdénre jellemző dublett csúcstól 3,9 - 4,1 eV-nyi távolságra megjelent egy másik dublett, amely valamilyen molibdén-vegyület jelenlétére utal. A „B” típusú adalék hasonló spektrumot produkált, míg a „C” típusú adaléknál az új dublett csúcs megjelenését nem tapasztaltuk.



7.3.1. ábra: Az „A” típusú adalékot tartalmazó élettartam-vizsgálaton átesett lámpa áramátvezető fóliájáról származó Mo 3d XPS csúcsprofil (zöld görbe), és csúcsfelbontása. A csúcsprofil közvetlenül a felületről származik a HF-os maratást követően.

Az irodalmi adatok alapján a megfigyelt spektrumcsúcs eltolódás nem hozható összefüggésbe sztöchiometrikus molibdén oxidokkal: MoO_2 esetén az eltolódás mértéke 1,6 - 1,7 eV, míg MoO_3 esetén 4,7 - 4,9 eV [Wagner et al, (1979)], [Briggs et al, (1990)]. Az is feltételezhető, hogy a reakciótermék nem az adalék-összetételből elvben származtatható jód, tallium, indium vagy szilícium vegyület, mivel ezen elemek jelenlétére a molibdén fólia felületén rájuk jellemző és jól kimutatható elemi spektrumcsúcs nem utalt.



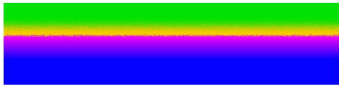

A spektrumcsúcs eltolódáshoz köthető kötésállapot feltehetően valamilyen nátrium vagy szkandium vegyülethez rendelhető, mivel ezen elemek kimutatása a molibdén hordozón elemi szinten a korábban említett csúcsátfedések miatt igen nehéz. Az irodalmi adatok alapján [Wagner et al, (1979)], [Briggs et al, (1990)] a nátrium-molibdáthoz (Na_2MoO_4) tartozó csúcseltolódás (4,1 - 4,3 eV) igen közel esik mérési eredményünkhöz. Fontos megemlíteni továbbá, hogy az A és a B adalék is tartalmazott nátrium-jodidot, míg a C adalékban (amelynél a spektrumban nem volt kimutatható a csúcseltolódás) nem volt nátrium-jodid összetevő. Mindezek alapján a korróziós reakciók során képződő reakciótermék feltehetően nátrium-molibdátként azonosítható.

7.3.2. Kísérletek modellmintákon

A lámpák molibdén áramátvezetésein végzett mérések bizonytalansága miatt és a folyamatok pontosabb megértésének érdekében a méréseket modellmintákon is megismétltem. Az argon védőgázban lezárt modellminták kvarc kapszulái molibdén fóliát és a lámpákban alkalmazottal megegyező összetételű fémhalogenid keverékeket tartalmaztak. A modellminta kapszulákat – a lámpakörülményekhez hasonló feltételek biztosítása érdekében – 1000 °C hőmérsékleten 15, 300 illetve 1300 órás hőkezelésnek vetettük alá.

A hőkezelés során a fémhalogenid adalékok részben elpárologtak és megfelelő gőzkoncentrációjú környezetet biztosítottak a molibdén-adalék korróziós reakció számára. A hőkezelés megszüntetésekor a fémhalogenidek a kvarccső falára és a molibdén fólia felületére kondenzáltak. Az így létrejövő makroszkopikus vastagságú, többé-kevésbé egybefüggő fémhalogenid réteg megakadályozta a minták felületanalitikai vizsgálatát. Az XPS mérések előtt ezért a mintákat desztillált vízben, ultrahangos mosóberendezés segítségével tisztítottuk.

Az előkísérletek során végzett mérések megmutatták, hogy a mosási eljárás nemcsak a fémhalogenid adalékokat, hanem a reakciótermékek legnagyobb részét is eltávolítja a felületről. (A hőkezelési és minta előkészítési folyamat hatását a 7.3.2. ábra foglalja össze.) A reakciótermékek teljes mennyiségének meghatározása érdekében ezért a mosófolyadék összetételének analízise is szükséges. Ez az analízis atomabszorpciós spektroszkópiás (AAS) technikával történt. A mosást követően a felületen maradt reakciótermékek mennyiségének, és a kötésiállapotának meghatározására az XPS módszer szolgált. A mélységi eloszlások vizsgálata érdekében az XPS mérések során ionporlasztás segítségével mélységi profilokat is rögzítettünk.

	A molibdén fólia a hőkezelés megkezdése előtt.
	A hőkezelés során egyes adalék-komponensek bediffundálnak a molibdén felső rétegeibe és szilárd oldatot képeznek, míg mások a felületen kémiai reakciótermékeket képeznek.
	A hőkezelés végén, a fémhalogenid adalékok a minta felületére kondenzálnak.
	Az ultrahangos mosás eltávolítja a felületről a fémhalogenid adalékokat, és a reakciótermékek nagy részét. A felület közeli tartományokban azonban maradnak molibdénben oldott adalékok, és nyomokban reakciótermékek is.
<p><i>A molibdén fólia anyagában bekövetkező változásokat az ábrán mesterséges színekódolás reprezentálja. A kék szín a molibdén fóliának a kémiai reakció szempontjából érintetlen tartományait, a zöld szín a fémhalogenid adalékanyagokat, a lila szín az adalékdiffúzióval a molibdénben kialakult szilárd oldatot, a sárga szín a kémiai reakció folytán kialakult molibdénvegyületeket jelöli.</i></p>	

7.3.2. ábra: A molibdén áramátvezető fólia felületén a modellminták hőkezelése és a minták méréshez történő előkészítése során bekövetkező változások

7.3.2.1. Atomabszorpciós spektroszkópiai (AAS) mérések

Az Atomabszorpciós Spektroszkópiai (AAS) mérések során a vizsgálandó folyadékmintát magas hőmérsékletű lángba porlasztják be, amely a folyadékmintában található vegyületeket atomizálja. A plazmát az abszorpciós technikának megfelelően átvilágítják a vizsgálandó elemek gőzét tartalmazó kisülőlámpa fényével. A plazmában található atomok elnyelik a saját emissziós spektrumuk vonalainak megfelelő energiájú fotonokat (önabszorpció). Az elnyelés mértéke arányos a plazmában található adott típusú atomok számával. Az ismeretlen minta abszorpcióját a vizsgálandó elemet ismert koncentrációban tartalmazó kalibráló oldatsorozat abszorpciós értékeivel összehasonlítva nagy pontossággal meghatározható annak összetétele. A módszer lehetővé teszi akár néhány ppm-nyi mennyiségben előforduló elemek kimutatását, és mennyiségük kvantitatív meghatározását.

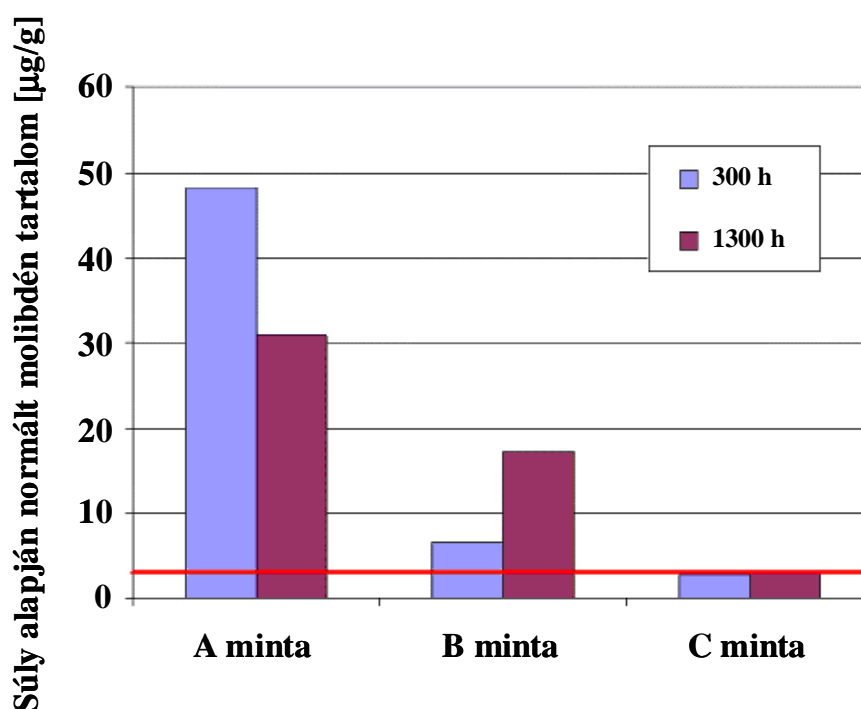
A molibdén fóliával kapcsolatos korróziós reakciók során keletkező reakciótermékek nyilvánvalóan molibdén tartalmú vegyületek. Mivel a molibdén a mosófolyadékban nem oldható, a mosófolyadékban található molibdén mennyisége egyértelmű kapcsolatban áll a felületről lemosott molibdén reakciótermékek mennyiségével. Az atomabszorpciós mérések a molibdén fólia felületének tisztítására szolgáló mosófolyadékban (desztillált vízben) található molibdén mennyiségének meghatározására szolgáltak.

Egy felületi reakció esetén a reakciótermékek mennyisége arányos a minta felületével. Mivel a molibdén fóliák méretében lehettek kisebb-nagyobb eltérések, ezért szükséges volt a mért molibdén koncentrációkat a minták felületével normálni. A fóliák vastagsága megegyezett, így tömegük arányos volt felületükkel. A tömegmérés megfelelő pontosságot szolgáltatott a kvantitatív mérésekhez.

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a 15 óra időtartamig hőkezelt mintáknál a molibdén mennyisége a mosófolyadékban a kimutatási határ körül, vagy az alatt volt. Ez arra enged következtetni, hogy ilyen rövid idő alatt szinte semmilyen értékelhető korróziós kémiai reakció nem történt. A 300 illetve 1300 óráig hőkezelt minták mosófolyadékában mért normált molibdén koncentrációk átlagolt értékei a 7.3.2. táblázatban és a 7.3.3. ábrán láthatóak.

Adaléktípus	A		B		C	
Hőkezelési idő [h]	300 h	1300 h	300 h	1300 h	300 h	1300 h
Molibdén koncentráció a mosófolyadékban [mg/l]	0,155	0,075	0,019	0,050	0,008	0,008
A molibdén fólia tömege [g]	0,0321	0,0242	0,0289	0,0289	0,0294	0,0287
Normált molibdén tartalom [µg/g]	48,29	30,99	6,57	17,30	2,72	2,79

7.3.2. táblázat: Az egyes minták mosófolyadékaiban talált molibdén koncentrációk



7.3.3. ábra: Az egyes minták mosófolyadékaiban talált molibdén mennyisége a molibdén fóliák tömege alapján normálva. A piros vonal a kimutatási határt jelöli.

Megfigyelhető, hogy a reakciótermékek mennyisége az „A” adalékkal hőkezelt mintákban a legnagyobb, míg a „C” adalékkal hőkezelt minták esetén a mért érték a kimutathatóság határ közelében van. Figyelembe véve, hogy az „A” adalék tartalmazott a legnagyobb mennyiségben - míg a „C” adalék egyáltalán nem tartalmazott - nátrium-jodidot, ez az eredmény megerősíti az élettartam-vizsgálaton átesett lámpákra kapott eredményt, miszerint a korróziós reakciók szempontjából a nátrium-jodid az egyik kritikus komponens.

Az „A” adaléknál a 300 óráig hőkezelt minta mosófolyadékában mértük a legnagyobb mennyiségű molibdén tartalmat. Az 1300 órás hőkezelésnél a reakciótermék mennyisége nem haladta meg a 300 órás hőkezelésre kapott értéket, sőt annál valamivel kisebbnek adódott. Feltételezhető, hogy a felületen kialakuló reakciótermék réteg egy bizonyos vastagság fölött megakadályozza a további korróziót, azaz a reakciótermék mennyisége telítődést mutat. A reakciótermék porozitása folytán adott rétegvastagság felett számolni kell továbbá a mintakezelés közben bekövetkező veszteséggel is. Az eredmények alapján az azonban mindenképp valószínűsíthető, hogy az „A” adalék esetén a reakció olyan intenzív volt, hogy ez a telítődési folyamat már 300 óra alatt végbement.

A „B” adalék esetében a mosófolyadékban talált molibdén mennyisége (a várakozásoknak megfelelően) nő a hőkezelés idejével. A „B” adaléknál a telítődési vastagságú reakciótermék réteg kialakulásához a 300 órás hőkezelési idő nem volt elegendő, így a hőkezelési idő növekedése a rétegvastagság növekedéséhez vezetett.

Mivel a „C” adaléknál gyakorlatilag semmilyen mértékű reakció nem volt megfigyelhető, ebben az esetben nem látszik különbség a 300 illetve 1300 óra időtartamig hőkezelt minták között sem.

7.3.2.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérések

A mosást követően a molibdén fóliák felületét XPS módszer segítségével analizáltuk. Az adalékanyagoknak a molibdénnel való kölcsönhatása szempontjából két lehetőséget kell számításba vennünk:

- (1) Az adalékanyagok reakcióba lépnek a molibdénnel, és annak felületén létrejön egy, a felhalmozódott reakciótermékekből álló réteg, amely szerkezetétől függően akár egyszerű mosási eljárással is eltávolítható a felületről.
- (2) Bizonyos adalékanyagok - vagy azok komponensei - bediffundálnak a molibdén felületi rétegeibe. Ezek a molibdénben oldott adalék-komponensek nem távolíthatók el egyszerű mosási eljárással.

Az atomabszorpciós mérések eredményei, illetve a gyakorlati tapasztalatok, azt mutatják, hogy az első folyamat a valóságban is végbemegy. A második folyamat vizsgálata, csak úgy

lehetséges, ha a felületen megtaláljuk az adalékanyagok komponenseit, és meg tudjuk vizsgálni azok mélységi eloszlását.

A lámpák molibdén áramátvezetőin végzett mérések esetében a második folyamat elemzésére nem volt lehetőség, hiszen a folyavas maratást követően nem lehetett kimutatni a felületen az adalék-összetevőket. Ezzel szemben a modellkísérletek során az adalékanyagok bizonyos komponensei (Na, In, I) is megjelentek az XPS spektrumokon. Ez feltehetően azzal magyarázható, hogy a modellminták esetében alkalmazott tisztítási eljárás sokkal kevésbé volt agresszív, mint a valódi lámpák esetén alkalmazott folyavas maratás. Így a tisztítás csak a felületen lazán kötött reakciótermékeket távolította el, és a tisztítást követően is maradtak nyomokban a felületen reakciótermékek illetve fémhalogenid adalékok (vagy azok komponensei). A modellmintákon tehát lehetőség nyílt arra, hogy az XPS méréseket ionporlasztással kombinálva mélységi profilok felvételével is próbálkozzunk.

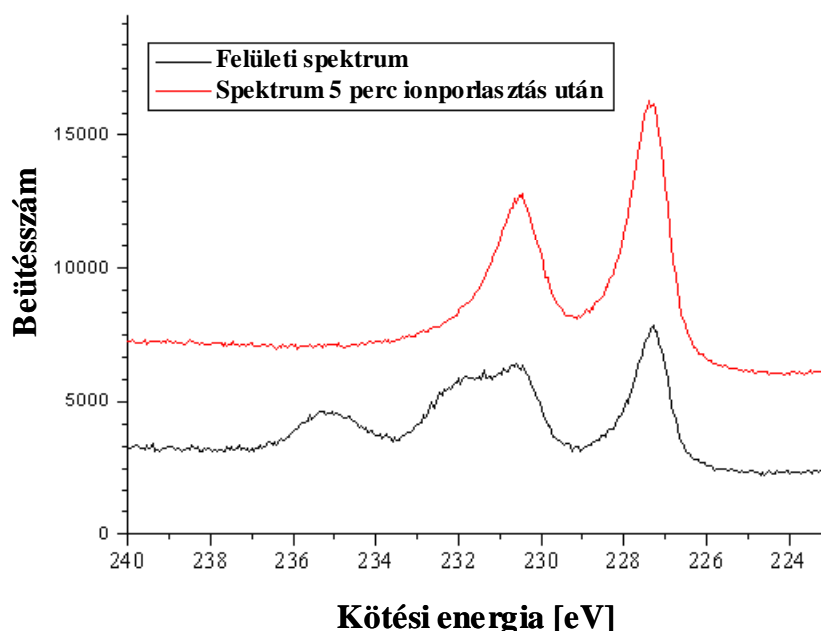
A minták felületén rögzített XPS spektrumok ez esetben is arra utalnak, hogy a molibdén részt vett valamilyen kémiai reakcióban. Az elemi - fémes állapotú molibdénre jellemző - spektrumcsúcsok mellett több más, eltérő kötésiállapotra utaló molibdén csúcsot is sikerült azonosítani. Az „A” adalékkal 1300 óra ideig hőkezelt mintánál az elemi molibdénre jellemző csúcsok mellett (Mo 3d 5/2: 227,4 eV) 3,9 eV-tal magasabb kötési energián ismét megjelent a lámpák árambevezetésein is megfigyelt kötésiállapot. 5 perc Ar^+ ionporlasztást (porlasztási paraméterek: 3 keV ionenergia, 30 nm/h porlasztási sebesség SiO_2 -re vonatkoztatva) követően azonban ez a csúcs eltolódott: az elemi molibdénre jellemző csúcstól 3,2 eV-ra volt található, és intenzitása is jelentősen csökkent. További porlasztás hatására a csúcs eltűnt, és csak az elemi - fémes állapotú - molibdénre jellemző kötésiállapot volt azonosítható a spektrumon.

Az „A” adalékkal 300 óráig hőkezelt minta felületén az elemi molibdén csúcs mellett, tőle 4,6 eV-tal magasabb kötési energián jelent meg egy másik kötésiállapotra jellemző dublett. 5 perc ionporlasztás után azonban már csak az elemi molibdén csúcs volt megtalálható a spektrumon. Hasonló eredményeket szolgáltatott a „B” adalék a 300 órás és az 1300 órás hőkezelést követően. A „C” adalékkal hőkezelt mintáknál, illetve a csupán 15 óráig hőkezelt mintáknál csak az elemi molibdénre jellemző csúcs volt megfigyelhető.

A Mo 3d csúcs 3,9 eV-os eltolódása az irodalmi adatok alapján [Wagner et al, (1979)], [Briggs et al, (1990)] feltételezhetően tehát Na_2MoO_4 jelenlétére utal. Ezt az is valószínűvé teszi, hogy ez esetben sikerült a felületen a nátriumot is kimutatni. A porlasztás után megjelenő, az

elemi csúcstól 3,2 eV-ra található dublett a molibdén valamely alacsonyabb oxidációs fokú állapotához kapcsolható. Lehetséges, hogy valamilyen nagyobb nátrium-tartalmú molibdátról van szó (Na_3MoO_4 vagy Na_4MoO_4). Az is elképzelhető azonban, hogy az ionporlasztás hatására alacsony oxigén-tartalmú nem sztöchiometrikus molibdát keletkezett. (Ismert jelenség, hogy az ionporlasztás a különböző átmeneti-fém vegyületeket roncsolja, megváltoztatja sztöchiometriájukat, és ezzel együtt a hozzájuk tartozó XPS spektrumcsúcs pozíciót is [Kelly et al, (1993)]. A többi minta esetén megfigyelt 4,6 eV-os eltolódás kapcsolódhat $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -hoz [Grim et al, (1975)], [Wagner et al, (1979)], ami a desztillált vízben végzett tisztítás után nem meglepő.

Fontos megjegyezni, hogy a fent említett molibdén vegyületeket minden esetben el lehetett távolítani 5-15 perc ionporlasztás segítségével. A 7.3.4. ábrán az „A” adalékkal 300 óráig hőkezelt mintáról ionporlasztás nélkül, illetve 5 perc ionporlasztás után felvett spektrum látható. Megfigyelhető, hogy a porlasztás utáni spektrumon már csak az elemi molibdénre jellemző dublett csúcs jelenik meg. A reakciótermékek tehát csak a minta felső felületi rétegeiben voltak megtalálhatóak, annak mélyebb rétegeiben nem. Ez azt is jelenti, hogy a korróziós reakciót okozó adalék-komponens esetén is hasonló mélységi profilt kell találnunk.

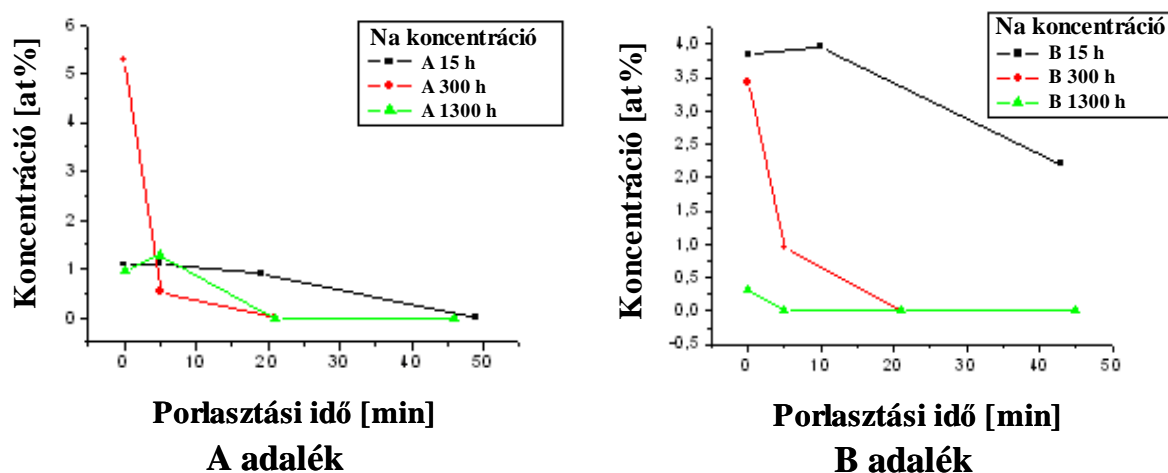


7.3.4. ábra: Az „A” adalékkal 300 óra időtartamig hőkezelt minta Mo 3d csúcsa a felületen és 5 perc ionporlasztás után (2,5 nm mélység)

A 7.3.3. táblázatban a mért értékek, míg a 7.3.5.a és 7.3.5.b ábrákon a nátrium grafikusan ábrázolt mélységi profilja látható az „A” és a „B” adalékkal hőkezelt mintákon. Megállapítható, hogy a hosszabb ideig hőkezelt minták esetében a nátrium csak a felületen figyelhető meg. 5 perc porlasztás után még nyomokban látszik a nátrium; a következő porlasztási lépés során azonban teljes egészében eltűnik. Ez az eredmény összhangban van a molibdén vegyületekre vonatkozó kötésiállapot eredményekkel. Ezzel szemben a 15 órás mintákon a nátrium a mélyebb rétegekben is megtalálható.

Porlasztási idő [perc]	Mélység [nm]	A			B		
		15h	300h	1300h	15h	300h	1300h
0	0	1,1	5,3	0,9	3,8	3,4	0,3
5	2,5	1,1	0,5	1,3	3,9	0,9	0
20	10	0,9	0	0	2,2	0	0
45	22,5	0	0	0		0	0

7.3.3. táblázat: Na mélységi profilok az „A” és „B” adalékkal hőkezelt minták felületéről



7.3.5.a,b ábra: Na mélységi profilok az „A” és „B” adalékkal hőkezelt minták felületéről

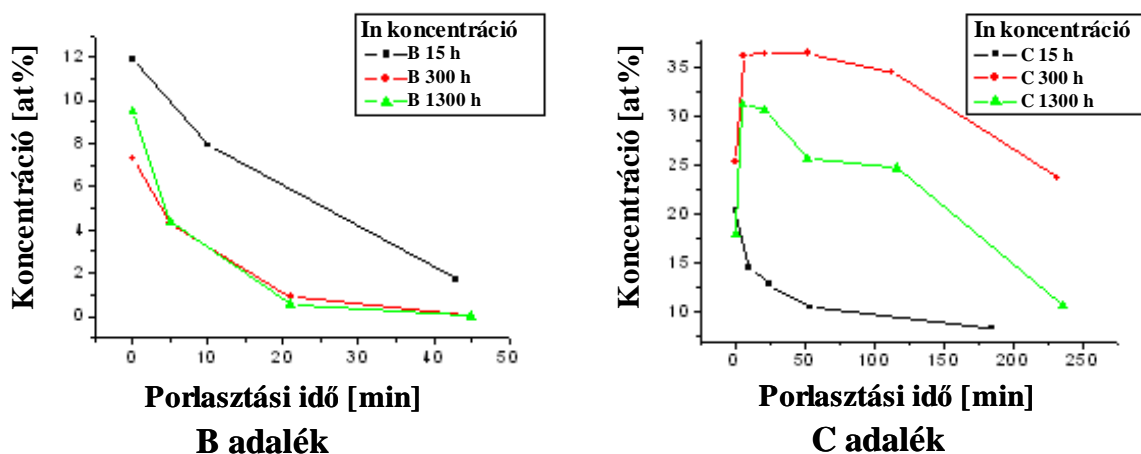
Egy egyszerű diffúziós folyamat esetében a behatolási mélységnek a hőkezelés idejével nőnie kellene. A mért mélységi profilok ezzel ellentétes tendenciát mutatnak. A jelenség azzal magyarázható, hogy a nátrium nem egyszerűen beoldódott a molibdénbe, hanem a hosszú hőkezelés során reakcióba lépett azzal. A tisztítási eljárás lemosta a reakciótermékeket, így azok

csak nyomokban maradtak meg a tisztítás után kialakult felületen illetve a felület közeli rétegben. Ugyanakkor a rövid hőkezelés alatt még nem megy végbe számottevő kémiai reakció, így ekkor még kimutatható a felületi rétegekbe bediffundált nátrium.

A 7.3.4. táblázatban a mért értékek, míg a 7.3.6.a és 7.3.6.b ábrákon az indium grafikusan ábrázolt mélységi profilja látható a „B” és „C” adalékokkal hőkezelt minták esetén (az „A” adalék nem tartalmazott indiumot). A „C” adalékkal készített mintáknál az indium mennyisége a rövid ideig hőkezelt mintákon jóval alacsonyabb, mint a hosszabb ideig hőkezelt mintákon. Megfigyelhető az is, hogy az indium behatolási mélysége jóval nagyobb, mint a nátriumé. Figyelembe véve, hogy az atomabszorpciós spektroszkópia a „C” adalék (tisztá InI) esetén nem mutatta jeleit semmilyen reakcióterméknek a mosófolyadékban, és XPS módszerrel sem sikerült semmilyen kötésállapotbeli eltérést kimutatni, jogos a feltételezés, hogy az InI nem lép reakcióba a molibdénnel. Csupán beoldódik annak felületi rétegeibe. A várakozásnak megfelelően a beoldódott indium mennyisége nő a hőkezelés idejével.

Porlasztási idő [perc]	Mélység [nm]	B			C		
		15h	300h	1300h	15h	300h	1300h
0	0	11,9	7,3	9,5	20,3	25,3	17,9
5	2,5	7,9	4,3	4,3	14,6	36,1	31,3
20	10		0,9	0,6	12,8	36,5	30,6
45	22,5	1,7	0	0	10,5	36,5	25,6
115	57,5				8,4	34,6	24,7
235	117,5					23,6	10,6

7.3.4. táblázat: In mélységi profilok az „A” és „B” adalékkal hőkezelt minták felületéről



7.3.6.a,b ábra: In mélységi profilok a „B” és „C” adalékkal hőkezelt minták felületéről

A „B” adalékkal hőkezelt minták indium profilján ugyanakkor érvényesül a nátrium profilok kapcsán ismertetett folyamat: a hosszabb hőkezelések során az adalékban található NaI reakcióba lép a molibdénnel. Ennek következtében a felületi rétegek nátrium-molibdátta alakulnak, amit (a benne található indiummal együtt) eltávolít a tisztítási eljárás. Ezzel magyarázható, hogy a „B” adalékkal hőkezelt minták közül a 15 óráig hőkezelt minta esetén figyelhető meg a legnagyobb indium-koncentráció.

Az „A” adalék jelentős mennyiségű szkandiumot is tartalmazott, az XPS mérések azonban nem mutatták jelét szkandiumnak a felületen. Az XPS csúcsok átfedése megnehezíti ugyan a szkandiumnak a molibdén felületén való vizsgálatát (a Sc 2p csúcsok a Mo 3d 5/2 és 3/2 csúcsok közé esnek, így a csúcshatárolás problematikus), jelentősebb mennyiségben előforduló szkandium a mérés érzékenységét figyelembe véve feltételezéseink szerint mégis kimutatható lett volna az általunk alkalmazott módszerrel. A „B” adalék az eddig vizsgált adalék-összetevőkön túl még tallium-jodidot tartalmazott nagyobb mennyiségben. Vizsgálatainkkal talliumot sem sikerült kimutatnunk a molibdén fólia felületi rétegeiben. Eredményeink alapján az adott körülmények között nem volt azonosítható szkandiummal és talliummal összefüggő korróziós reakció.

7.3.3. Következtetések

Az XPS vizsgálatok a fémhalogénlámpák molibdén fóliája és a fémhalogénid adalékok között lezajló „korróziós” kémiai reakció lezajlásához rendelkezésre álló hőkezelési idő függvényében nem monoton növekvő mennyiségű és behatolási mélységű kémiai reakciótermék keletkezést mutatták ki a molibdén fólia felületén. A vizsgálatokat atomabszorpciós spektroszkópiás (AAS) mérésekkel kiegészítve sikerült a jelenség okát felderíteni. A korróziós reakció előre haladtával a keletkező reakciótermékek porózus jellege miatt leválnak a molibdén fólia felületéről, így a minta előkészítést követően XPS mélységi profil mérésével nem detektálhatóak. A fóliák felületéről a fémhalogénid adalékok eltávolítására szolgáló mosófolyadékban azonban AAS módszerrel kimutatható volt a molibdén csapadék, amely mosófolyadék kémiai semlegessége folytán csak a korróziós reakcióból származhatott. A mosófolyadékban található molibdén reakciótermékek mennyisége jó összhangban volt a különböző típusú fémhalogénid adalékrendszerekre kapott élettartam-vizsgálati eredményekkel.

Az XPS és atomabszorpciós spektroszkópiai mérések együttes eredménye alapján az is kijelenthető, hogy a molibdén áramátvezető fólia és a fémhalogenid adalékok között zajló korróziós reakciók az adalékok nátrium-jodid tartalmával szoros összefüggésben állnak. A nátrium-jodid és a molibdén reakciója során a felülethez lazán kötött nátrium-molibdát (Na_2MoO_4) képződik. Ez meggyengíti a molibdén áramátvezető és a kvarcüveg közötti kötést, ami a lámpa meghibásodásához vezet.

A modellkísérletek alapján megállapítható az is, hogy az adalék indium-jodid tartalma képes bediffundálni a molibdén árambevezetőbe. Ez azonban a tapasztalat szerint nem okoz komoly károsodást. Az adalékok többi komponensének hatásaival kapcsolatos megállapításokhoz az eddigiekben elvégzett mérések nem szolgáltatnak elegendő és meggyőző bizonyítékokat.

7.4. A kisülési cső kvarc falanyagának korróziója és degradációja

A fémhalogénlámpák kisülési kamrájának falanyaga rendszerint kvarcüveg (fused silica). Ez az anyag megfelelően átlátszó, azaz minimális (mintegy 2 %) abszorpciója folytán gyakorlatilag gyengítés nélkül átengedi a kisülési ív által keltett elektromágneses sugárzás látható hullámhossz-tartományába eső spektrális összetevőit. Az anyag rendkívül kicsi ($5 \cdot 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) hőtágulási tényezőjének eredményeként magas hőmérsékleteket és nagy hőmérséklet-gradienseket képes elviselni. Hasznos működési tartománya 1100-1200 °C-ig terjed, amely általában megfelel a fémhalogénlámpák hidegpont-hőmérséklet követelményeinek.

A kvarcüveg hővezető képessége mérsékelt (1,5 – 2,7 W/m.K), így jelentős – modellszámításaink szerint akár 200 – 250 °C - különbség is kialakulhat a kisülési kamra fémhalogenid adalékkal érintkező hidegpont- („cold spot”) és az ív feletti melegpont („hot spot”) tartományának hőmérséklete között. A kvarcüveg szerkezetének amorf jellege miatt az anyag termodinamikailag instabil, hosszabb idejű magas hőmérsékleten tartása átkristályosodáshoz („devitrifikációhoz” = elüvegtelenedéshez) vezet.

A lámpák működése során a devitrifikáció mellett egyéb fizikai és kémiai reakciók is zajlanak a kvarcüvegben [van Erck, (2000)]. A kisülőlámpák élettartamát meghatározó tényezők

között fontos szerepet játszanak ezek a kisülési cső falában bekövetkező összetételi és morfológiai változások. A káros degradációs jelenségek a fémhalogenid adalékoknak és a szennyezőknek a fallal való kémiai reakciói, a plazma nagyenergiás ionjainak porlasztó és implantációs hatása, valamint a magas hőmérsékleten zajló transzportfolyamatok és fázisátalakulások következményei. A degradációs folyamatok növelik a fal transzmissziós veszteségeit, az adalékoknak a falon keresztül történő távozásával és falba épülésével csökkentik azok plazmabeli koncentrációját, illetve a fal mechanikai gyengülésével járnak. Ezek a jelenségek különösen kritikusak például a gépjármű kisülőlámpákban, ahol a nagy falterhelés (a kisülési kamra fal felületegységére jutó betáplált elektromos teljesítmény) miatt a kisülési kamra fala különösen magas (900 – 1100 °C) hőmérsékletű.

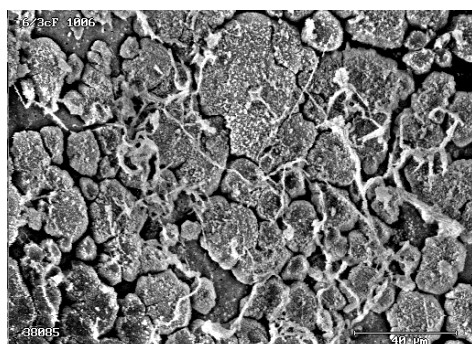
A tapasztalatok szerint a fémhalogénlámpákban néhány órás égetés után a kisülési kamra belsejének felső (ív feletti) térfelében fehéres színű „verődék” képződik. Az idő előre haladtával a kisülési kamra hidegebb alsó felületén – a „hidegpontban”, ahol a folyadékfázisú adalékok helyezkedtek el - a kamrafal elszíneződése és elvékonyodása figyelhető meg. Első lépésként fény- és scanning elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatnak vettem alá a különböző ideig üzemeltetett fémhalogénlámpák kisülési kamrájának belső felületét. Ezt követően röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) módszerrel az égetési idő és az adalék-összetétel hatását tanulmányoztam a kvarc kisülési kamra belső felületének kémiai összetételére vonatkozóan. A fémhalogenid adalék Na összetevőjének a kisülési cső falán át történő transzportját a nagyobb érzékenységű szekunder-ion tömegspektroszkópiás (SIMS) módszerrel követtem nyomon.

7.4.1. XPS mérési eredmények

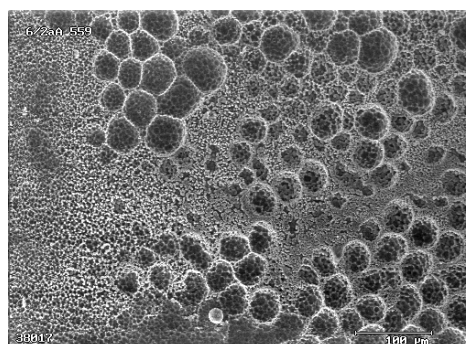
A fémhalogenid adalék és a kvarcüveg kisülési kamrafal között zajló degradációs folyamatok vizsgálata során NaI és ScI₃ keverékével adalékolt kisülési csövek belső felületének összetételét követtük nyomon XPS módszerrel 400, 1000 és 1400 órás égetési idő után. Valamennyi kisülési kamrát két részre (“alsó” és “felső” térfél) vágunk szét. A mintákat ezt követően 50 %-os salétromsavban 15 s-ig marattuk, majd desztillált vízben mostuk.

A kisülési kamrák belső felületének alsó és felső feléről is fény- és elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készültek. Ezek közül két jellegzetes SEM felvételt mutat be a 7.4.1. ábra. A felvételeken az égőtestek felső részén jól megfigyelhetőek az adalékbeépülés és átkristályosodás

következtében a kvarcüvegben fellépő szerkezeti-morfológiai változások. A repedések mérete nő az égetési idő függvényében. A "kúszás" jelenségének következtében a fal felső részének falvastagsága csökken, a kamra alakja a belső nyomás és magas hőmérséklet hatására erősen torzul. A fal alsó részén az adalék lerakódások mellett erodált struktúra figyelhető meg. A forró (mintegy 9000 - 1000 °C-os) folyékony fémhalogénid adalék és kvarcüveg fal között lezajló kémiai reakciók és a konvekciós áramok egyre mélyülő üregeket alakítanak ki a falban.



a.) a kisülési kamra belső felületének "felső" fele



b.) a kisülési kamra belső felületének "alsó" fele

7.4.1. ábra: 400 óra ideig működtetett fémhalogénlámpa kisülési kamrák belső felületének elektronmikroszkópos (SEM) felvételei

Valamennyi mintáról az 1100-0 eV kötési energia tartományban XPS spektrumok készültek. Ezek analízise alapján a detektált elemek legintenzívebb fotoelektron csúcsainak környezetében további, részletes spektrumokat vettünk fel. Ezt követően 10 perces Ar^+ ion porlasztást végeztünk (1 μA , 3 x 3mm-es pásztázás), majd megismételtük a spektrumfelvételt ugyanazon fotoelektron energiákon, mint a porlasztást megelőzően. A mérések során $\text{Mg K}\alpha$ röntgensugár gerjesztést alkalmaztunk. Az áttekintő spektrumokat 50 eV analizátor energia, 0,1 s-os tartózkodási idő és 0,4 eV-os lépésköz mellett rögzítettük. A részletes spektrumok felvételénél 20 eV analizátor energiát, 0,5 s-os tartózkodási időt és 0,05 eV-os lépésközt alkalmaztunk.

Az XPS mérések során a távozó fotoelektronok hatására a minták elektromosan töltődtek. Ezt a kötési állapotok meghatározásánál figyelembe vettük, a kötési energia értékek a szénhidrogén szennyezésekből származó C 1s csúcsra (284,5 eV) lettek kalibrálva. A részletes

spektrumokon a CasaXPS program segítségével végeztünk csúcsillesztéseket. A detektált elemek koncentrációját a csúcsillesztésekkel meghatározott csúcs alatti területekből a megfelelő érzékenységi faktorok felhasználásával számítottuk.

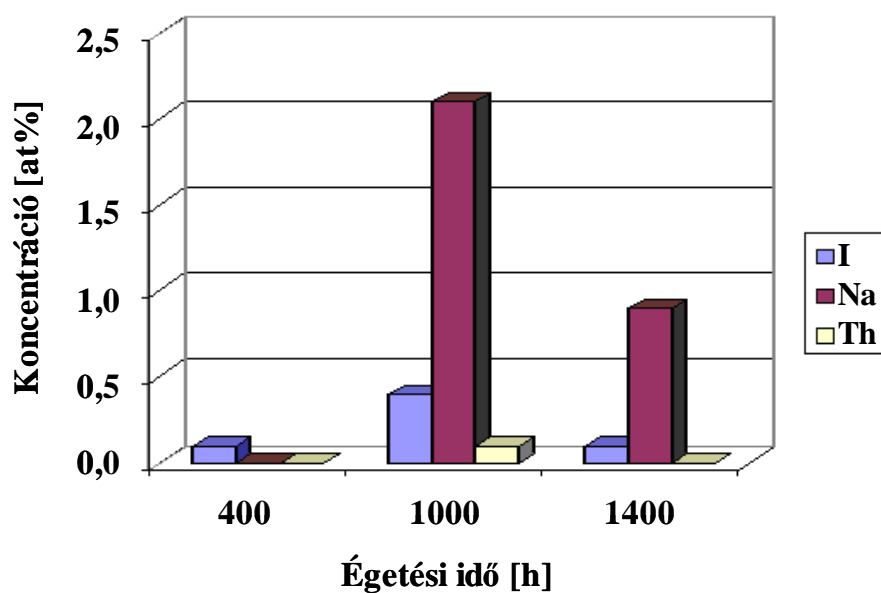
Valamennyi minta felületén jelentős mennyiségű (30 - 40 at%), feltehetőleg főként a kamra gázszennyezőitől származó, szén szennyezés volt kimutatható, amelynek mértéke az ionporlasztást követően jelentősen lecsökkent. Az égőtest falának két fő összetevője (Si, O) és a C mellett I, Na, Th elemeket is sikerült kimutatni a fal belső felületén. A Th a tóriumos volfrám katódanyagból származik, míg a I és a Na a NaI adalék-összetevőből. Egyéb lámpa adalék komponens XPS módszerrel nem sikerült azonosítani a felületen.

A 7.4.2. és 7.4.3. ábrákon a I, a Na és a Th mennyisége látható a különböző ideig égetett 4200 K színhőmérsékletű fémhalogénlámpa kisülési csövek alsó illetve felső felén. A koncentráció adatokat az ionporlasztást követően felvett spektrumokból határoztuk meg. Összességében megállapítható, hogy az adalékok és az elektródákból származó Th beépült mennyisége a kisülési cső falának mind alsó, mind felső felében az égetési idővel növekvő tendenciát mutat. Az elemkoncentrációk időfüggése a kisülési csövek alsó- és felső felén némiképp eltér, a felső félénél a beépült elemek koncentrációjának növekedése monotonnak tekinthető. A kisülési cső alsó felénél, ahol az adaléktócsa elhelyezkedik, a konvekciós hatások és a folyamatos adalékátrendeződés jelentősen megzavarhatják az időfüggés monotonitását.

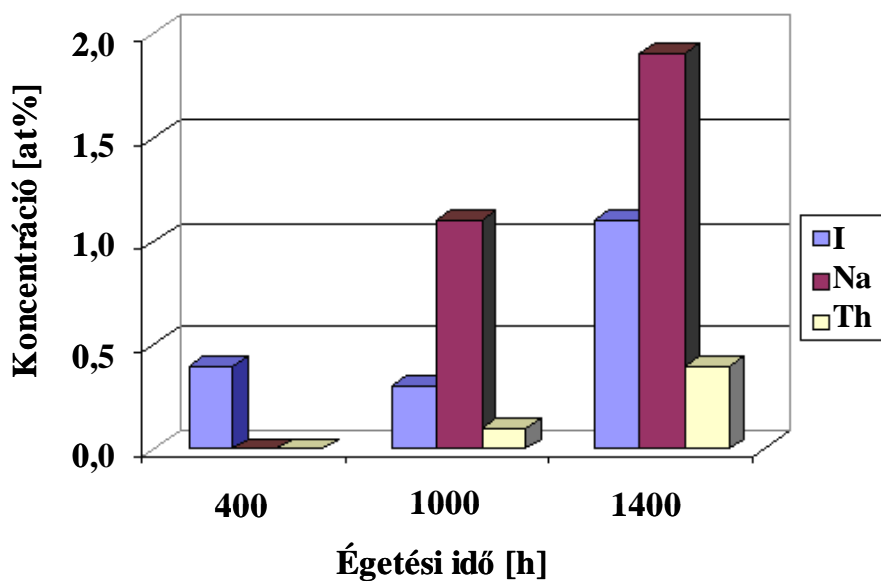
A C szennyező beépülését jelzi, hogy a mintákban a Si 2p és C 1s XPS csúcsokra több különböző kötésiállapotnak megfelelő csúcsot lehetett illeszteni (7.4.4. ábra). A porlasztás utáni mérésekből kapott eredményeket az ábrán túlmenően a 7.4.1. táblázat foglalja össze.

Égetési idő(h)	Pozíció	Si 2p		C 1s		
		I ~103,1eV	II ~101,1eV	I ~284,5eV	II ~286,0eV	III ~282,0eV
400	alsó	100		100		
400	felső	100		64.9	29.4	5.7
1000	alsó	77.7	22.3	54.9		45.1
1000	felső	100		100		
1400	alsó	96.7	3.3	100		
1400	felső	79.2	20.8	82.2		17.8

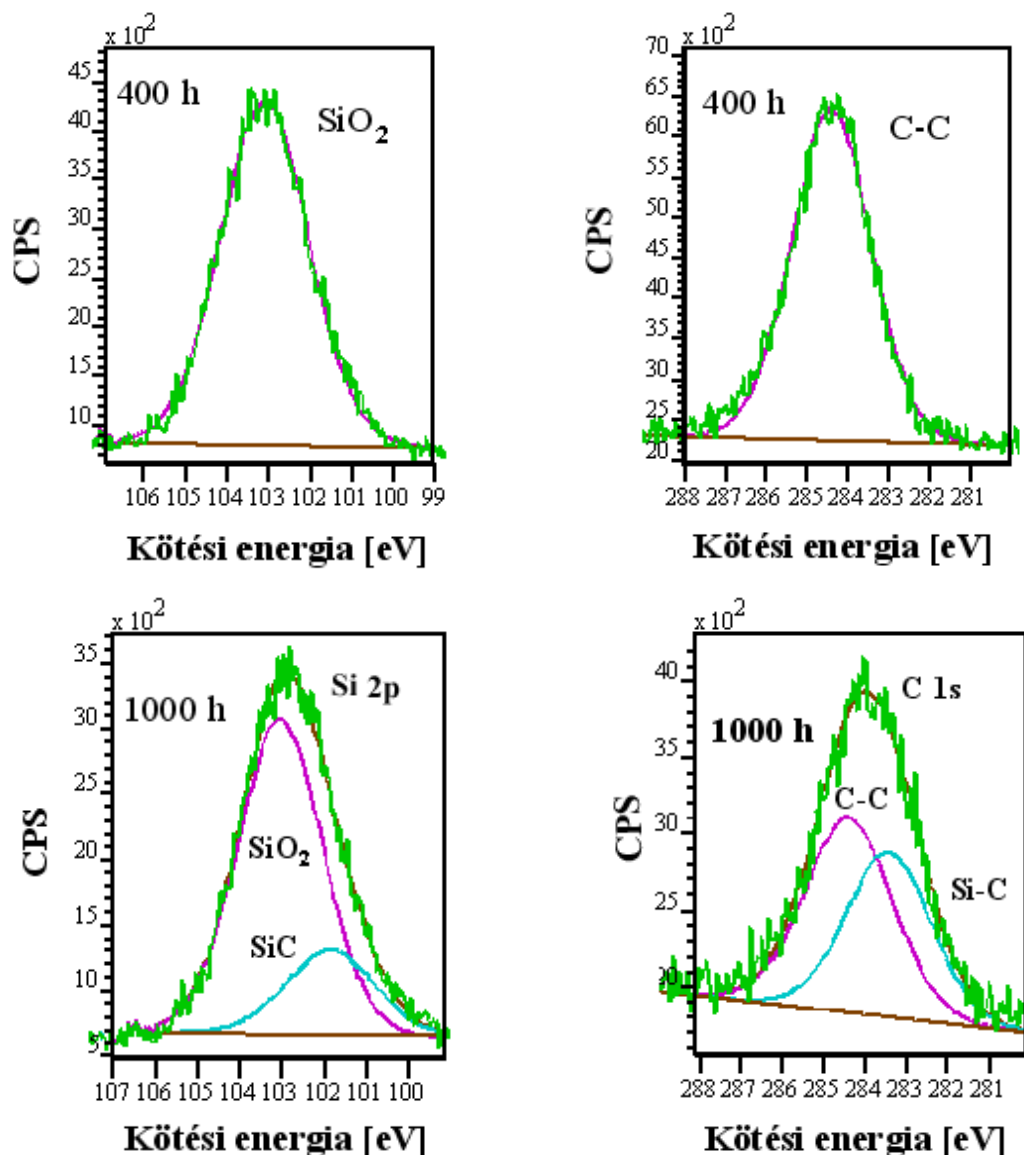
7.4.1. táblázat: A Si 2p és C 1s csúcsok százalékos megoszlása az egyes kötésiállapotok között az égetési idő függvényében



7.4.2. ábra: Beépült idegen anyag koncentrációk kvarcüveg fémhalogénlámpa kisülési kamrák belső felületének alsó részén (adaléktócsa, “hidegpont”) az égetési idő függvényében



7.4.3. ábra: Beépült idegen anyag koncentrációk kvarcüveg fémhalogénlámpa kisülési kamrák belső felületének felső részén (ív feletti tartomány, “forró pont”) az égetési idő függvényében



7.4.4. ábra: A SiC keletkezésére utaló C szennyezés és a Si szubsztrát kötési állapotának változása különböző ideig égetett fémhalogénlámpák kisülési kamrájának belső felületén

Figyelemre méltó, hogy ionporlasztás után a hosszabb ideig égetett lámpákban jelentős mennyiségű karbid kötésben lévő szén (a C 1s csúcs 282-283 eV kötési energia környékén jelentkező, a 7.4.1. táblázatban III-mal jelölt összetevője) lehetett kimutatni. Ez a kötés nagy valószínűséggel az égetés során a plazma és a magas hőmérséklet hatására keletkezett a falon jelen lévő szén szennyezőkből. Ezt támasztja alá a Si 2p csúcs felbontásában a 102 eV-os (II) SiC kötésnek megfelelő csúcs, amely csak a hosszabb ideig égetett lámpákban jelentkezik a

103 eV-os (I) SiO₂-nek megfelelő csúcs mellett. A karbidizáció jelenségét jól szemlélteti a 410 órát és a 1060 órát égetett égőtesten felvett C 1s és Si 2p környéki spektrumok csúcspontfelbontása, amelyet a 7.4.4. ábrán követhetünk nyomon. SiC keletkezése CO atmoszférában történő magas hőmérsékletű hőkezelés során nem ismeretlen jelenség [Krafcsik et al, (2002)], ezért jó okunk van feltételezni, hogy a kisülési kamra kvarcüveg falában méréseinkkel kimutatott SiC reakciótermék a kisülési kamra gázterének CO szennyezéséből származik.

7.4.2. SIMS mérési eredmények

7.4.2.1. Szekunder-ion tömegspektroszkópiás (SIMS) vizsgálatok

A BME Atomfizika Tanszéken működő szigetelők mérésére is alkalmas Szekunder-Ion Tömegspektroszkópiás (SIMS) berendezés adatai:

- Ionágyú (SIMS II):	VG Microtech EX05
Előállított ionok (atomok):	Ar ⁺ , de lehetőség van semleges Ar atomnyaláb alkalmazására is
Ion (atom) energia:	0,1 – 3 keV
Maximális ionáram:	2,5 μA
Foltméret (ionokkal):	150 μm
Maximális pásztázott felület:	2,5 x 2,5 mm
- Tömegspektrométer:	Kvadrupol tömegspektrométer
Tömegtartomány:	1 – 300 amu

7.4.2.2. SIMS mérési eredmények

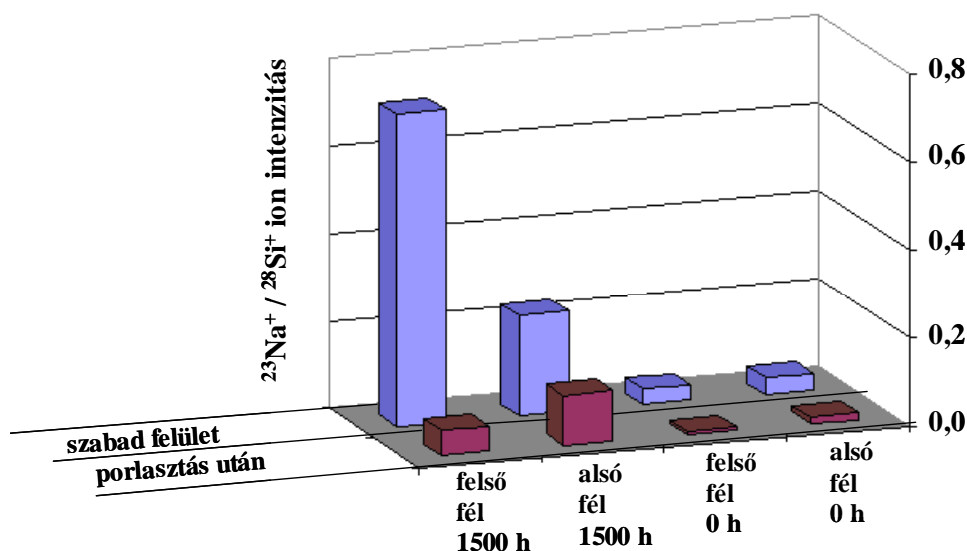
A fémhalogénlámpa kisülési kamrák belső felületének XPS vizsgálatánál megfigyelhető volt, hogy a falban (elsősorban a kisülési kamra felső tégelyén) jelentős mennyiségű Na található a salétromsavas maratast és ionsugár porlasztásos tisztítást követően is. A nátriumról köztudott, hogy kis ionrádiusza révén képes beépülni a kvarcüvegbe, sőt magas hőmérsékleten kellő mozgékonyssággal rendelkezik ahhoz, hogy a falon átjutva idővel jelentős nátriumvesztést okozzon a kisülési kamra fémhalogénid adalék-összetételében.

A Na fogyása károsan befolyásolja a lámpák elektromos- és fénytechnikai jellemzőit. A lámpák égésfeszültsége a könnyen ionizálható nátrium hiánya miatt lecsökkent ionizációs fok következtében nő, színük a kevésbé intenzív (sárga) Na emissziós spektrum hatására kékesebbé

válik. A Na fogyasztásának mértéke ezért fontos információt szolgáltat a teljes hasznos élettartam folyamán stabil jellemzőkkel rendelkező lámpakonstrukció kialakításához.

A Na fogyasztásával kapcsolatos mérésünkkel célunk annak megfigyelése volt, hogy a falban megnövekedett nátrium koncentráció milyen hosszú égetési idő után és milyen mértékben vezet a Na megjelenéséhez egy megközelítőleg 1000 °C hőmérsékletű, 1,7 mm vastagságú kisülési cső falának külső felületén.

Mivel igen kis Na koncentráció megjelenése volt megjósolható, az XPS helyett az érzékenyebb SIMS mérésekre tértünk át. A SIMS méréseket 0 óráig és 1500 óráig működtetett NaI és ScI adalékolású fémhalogénlámpa kisülési csövek külső felületén végeztük. Mindkét élettartamú kisülési kamrák alsó és felső térfeléről is készültek pozitív szekunder-ion spektrumok. A felvett spektrumokból kigyűjtött intenzitás értékekből meghatározható volt a $^{23}\text{Na}^+$ szekunder-ion csúcsoknak a $^{28}\text{Si}^+$ csúcsintenzitásokra normált értéke (7.4.5. ábra). A nem égetett (0 órás) lámpák kisülési csövének külső felületén viszonylag alacsony $^{23}\text{Na}^+$ intenzitások voltak mérhetőek. Ezek a lámpák képezték a mérés referencia tételét. A teljesen megegyező körülmények között előkészített 1500 órát égetett lámpák külső felületén ugyanakkor meglehetősen magas volt a kvarc nátrium tartalma mind a felületi, mind a mélyebben fekvő rétegekben, jelezve ezzel, hogy az 1500 órás üzemeltetés már jelentős mennyiségű nátrium veszteséghez vezet.



7.4.5. ábra: A NaI és ScI₃ adalékolású fémhalogénlámpa kisülési csövek külső felületén mért $^{28}\text{Si}^+$ csúcsra normált $^{23}\text{Na}^+$ szekunder-ion csúcsintenzitások

7.4.3. Következtetések

XPS vizsgálatokkal sikerült nyomon követnem a kvarcüveg átkristályosodása szempontjából potenciális „szennyezők” beépülését a fémhalogénlámpa kisülési kamra falába. Az átkristályosodási folyamat sebessége a hőmérséklet függvénye, ezért az ív feletti melegebb tartományokban („hot spot”) erőteljesebben és rövidebb működési idő alatt jelentkeznek. A kristálygóc képződéshez adott nagyságú aktivációs energia közlése szükséges. Az aktivációs energia értékét idegen anyagok (szennyezők) jelentősen lecsökkenthetik. A kvarcüveg elüvegtelenedése szempontjából szennyezőnek minősül az összes fémhalogénid adalékanyag (Na, Sc), az elektródák anyagai (W, Th) és a kisülési kamra gázterének szennyezői (C, S, ...).

A mérési eredményekből megállapítható, hogy az adalékanyagoknak (Na), az elektródák porlódásából, párolgásából és kémiai transzportjából származó anyagoknak (Th), valamint az egyéb technológiai szennyezőknek (C) a kvarc kisülési cső falába beépült mennyisége a lámpák működési idejével monoton nő. Ez részben a fal átkristályosodásának valószínűségét és mértékét növelve csökkenti a kisülési cső falának fényáteresztő képességét, részben adalékvesztéshez (végső soron a lámpák elektromos- és fénytechnikai jellemzőinek jelentős romlásához), továbbá a kisülési cső mechanikai szilárdságának leromlásához vezet a működési idő előre haladtával.

Az XPS vizsgálatokkal a kötésállapotok változását is sikerült megfigyelni a kvarcüveg kisülési kamrák belső felületén. A kisülési kamra falában található SiC mennyisége is nő a működési idővel. Valószínűsíthető, hogy a SiC a gáztér CO illetve az elektródák grafit szennyezőiből származik.

SIMS vizsgálatokkal igazoltam továbbá, hogy a Na adalék nemcsak beépül a kvarc kisülési cső falba, hanem diffúzió folytán el is hagyja a kisülési kamrát, ezzel jelentős Na veszteséget okozva a kisülési plazmában. A Na a vizsgálatok szerint mintegy 1500 óras működést követően már jelentős koncentrációban van jelen egy 1000 °C hőmérsékletű, 1,7 mm vastagságú kisülési cső külső felületén.

8. Összefoglalás, tézisek

8.1. Új tudományos eredmények. Tézisek

Elektródafolyamatok vizsgálatával kapcsolatos eredmények 1-2.

1.

Auger elektron spektroszkópiás mérésekkel bebizonyítottam, hogy a nagynyomású kisülőlámpák tóriumos volfrám elektródáinak szokásos technológiai hőkezelési hőmérsékletén (< 2300 K) a felület kilépési munkáját csökkentő Th monoréteg forrásai kizárólag a felületen található szubmikronos ThO₂ szemcsék [1].

Állandósult működési állapotban a lámpák elektródafelületének tórium fedettsége a felületre tóriumot juttató disszociációs és diffúziós folyamatok, valamint a felület tórium mennyiségét csökkentő deszorpciós és párolgási folyamatok kényes egyensúlyának eredménye. Tóriumos volfrám huzalminták felületi tórium fedettségének időbeli kialakulását és hőmérsékletfüggését feltáró vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a kisülőlámpák elektródáinak működési hőmérsékletén (tipikusan 2500 - 2900 K) a felület tórium mennyiségét csökkentő folyamatok dominálnak. Következésképpen, csupán e folyamatok figyelembe vételével stabil felületi tórium monoréteg kialakulása a felületen nem várható.

2.

A nagynyomású kisülőlámpák tóriumos volfrám elektródáinak Auger elektron spektroszkópiás vizsgálata során egy eddig nem tárgyalt új jelenséget azonosítottam, a ThO₂ szemcsék elektron-indukált disszociációját [2, 3].

Méréseink megmutatták, hogy az általánosan alkalmazott 1400 - 2300 K hőmérsékletű hőkezelés mellett az Auger berendezés gerjesztő elektronnyalábjára is szükség van a felületi ThO₂ szemcsék disszociációja következtében kialakuló tórium fedettség megjelenéséhez az elektródák felületén. A jellemző Auger vizsgálati körülmények között (1,0 - 2,5 keV elektronnyaláb energia, 350 nm elektronnyaláb átmérő) a besugárzó elektronnyaláb áramsűrűségének egy küszöbértéket is meg kell haladnia a jelenség létrejöttéhez, azaz

mérhető felületi tórium fedettség kialakulásához. Ez a kritikus áramsűrűség érték tipikusan $10 - 100 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ nagyságrendű.

A ThO_2 szemcsék elektron-indukált disszociációját a tóriumos volfrám elektródaminták felületének pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) vizsgálatával is sikerült nyomon követni.

Az Auger elektron spektroszkópiás analízis mérési körülményei jelentősen eltérnek a nagynyomású kisülőlámpákban uralkodó elektronnaláb jellemzőktől (elektronnyaláb energia $1 - 10 \text{ eV}$, lényegesen nagyobb áramsűrűség). Nem zárható ki azonban, hogy a feltárt elektron-indukált ThO_2 disszociáció jelensége ennek ellenére szerepet játszhat a kisülőlámpák elektródáinak működése során. Ez különösen igaz a gyújtási folyamatra, ahol a gyújtóimpulzus által szolgáltatott nagy gyorsító feszültség ($2 - 25 \text{ kV}$) és a jelentősen alacsonyabb gáznomás olyan elektron kinetikus energiákat eredményez, amelyek megközelítik az Auger vizsgálatok gerjesztő elektronjainak energiáit. A lámpák legelső begyújtásánál az elektron-indukált disszociáció lehet az egyetlen, az elektródák felületi tórium fedettségét létrehozó - és a felület kilépési munkáját csökkentő - folyamat.

A nagynyomású kisülőlámpák konstrukciós kérdéseivel kapcsolatos eredmények 3-5.

3.

Kidolgoztam egy új fémhalogénlámpa adalékrendszert [4], amelynek fő összetevői: (1) a zöld és (2) a vörös-kék spektrumtartományban széles sávban sugárzó ritkaföldfém halogenid vegyületek (pl. cérium-jodid és diszpróziium-jodid), (3) jó elektromos vezetőképességet és ívstabilitást biztosító, és lehetőség szerint intenzív látható sugárzást is kibocsátó alkáli halogenid (pl. nátrium-jodid), és (4) egy célszerűen alacsony forráspontú, illékony, keskeny sávú vonalas sugárzó komponens (pl. tallium-jodid).

Az új fémhalogenid adalékrendszer összetevőinek ismertett kombinációjával sikerült elérnem, hogy a lámpa elektromos teljesítményének $10-15 \%$ -os változása $50-80 \%$ -kal kisebb változást eredményezett a lámpa által kibocsátott fény színezetében, mint az irodalomban eddig ismertett és a piacon megtalálható fémhalogénlámpákban alkalmazott legkorszerűbb adalékrendszerek alkalmazása esetén.

A lámpák által sugárzott fény színezete ezzel érzéketlenebbé válik a gyártási pontatlanságból eredő-, a lámpákat működtető elektromos berendezések alkatrészszórásából származó-, valamint az elektromos működtető hálózatban fellépő zavarok okozta teljesítményváltozásokkal szemben. Más szóval, jelentősen csökken az azonos populációból származó és kis mértékben eltérő működési körülmények között üzemelő lámpaegyedek között mérhető színeltérés. Ez a tulajdonság különösen nagy előny a színminőségre és színegyenletességre fokozottan igényes (pl. beltéri) világítástechnikai alkalmazásoknál [5, 6, 7, 8, 9]. A magasabb színhőmérsékletek (4200 K, 5500 K) tartományában mindeig ilyen tulajdonsággal rendelkező fémhalogén adalékrendszer nem volt ismert.

Az új fémhalogénlámpa adalékrendszer járulékos előnye a 10-15 %-kal magasabb fényhasznosítás ugyanazon lámpa egységteljesítményre vonatkoztatva.

4.

Szélsőérték analízissel és Monte Carlo számítógépes szimulációval elvégeztem az elektródákat kisülési csővük két átellenes végén tartalmazó, az úgynevezett két végén lapított, nagynyomású kisülőlámpák ívhossza - mint statisztikai változó – méreteloszlásának analízisét. Az analízis alapján kidolgoztam az ívhossz változékonyság (terjedelem, szórás) csökkentésének egy új és egyszerűen megvalósítható módszerét [10], amely az elektródaszerelvények módosított tájolási elvén alapul.

Az új módszer feltételezi, hogy a kisülési cső lezárását követően az elektródák végpontjainak laterális eltérése az ideális tengelyvonaltól erősen nem hengersizmetrikus eloszlást követ. Más szóval, a laterális hiba lényegesen eltér az elektródaszerelvény molibdén áramátvezető fóliájának síkjában és az e síkra merőleges irányban. Az aszimmetria a lámpaalkatrészek konstrukciójából valamint a lámpagyártási technológiai lépések sajátosságaiból fakad, és mérési adatok is alátámasztják.

A nagynyomású kisülőlámpák kisülési csövének két végén található elektródaszerelvény áramátvezető molibdén fóliáinak síkja a hagyományos tájolási elv szerint megegyezik (síkjaik párhuzamosak). Az általam javasolt új tájolási módszer lényege, hogy az átellenesen elhelyezkedő elektródaszerelvények molibdén fóliáinak síkjai egymásra merőlegesek. Egyszerűen belátható, hogy ezzel a tájolóással a névleges ívhossz értéktől mért eltérés statisztikai eloszlásának terjedelme elemi geometriai okok miatt jelentősen lecsökken.

Míndez az alkatrészek illetve a technológiai műveletek pontosságának növelése nélkül - tehát jelentősebb anyagi és technológiafejlesztési ráfordítás nélkül - vezet eredményre.

Az ívhossz terjedelmének csökkenése függ a konkrét kisülési cső geometriától, mértéke tipikusan 10 - 40 % közötti érték. Az ívhossz változékonyságának csökkenése kihat minden elektromos- és optikai lámpajellemző értékének változékonyságára, azaz főbb elektromos- és optikai paramétereiket tekintve egymáshoz jobban hasonlító lámpák készíthetők.

5.

Szakmai irányításommal számítógépes végeelem (FEM) program készült a nagynyomású kisülőlámpák kisülési kamráiban kialakuló akusztikus rezonancia jelenség sajátfrekvenciáinak és a sajátrezgési módusok térbeli sebesség- és nyomáseloszlásának számítására [11]. A végeelem program a hullámegyenlet megoldását végzi olyan peremfeltételek mellett, amelyek nem követelik meg sem a hőmérséklet - és így a hangsebesség – térbeli homogenitását a kisülési kamra térfogatban, sem a hőmérséklet-eloszlás hengersizimetriáját. Ilyen feltételek mellett a számítási eljárás lehetővé teszi a lámpák vízszintes működtetési helyzetében a konvekciós gázáramok által okozott "ívkihajlás" jelenségének figyelembe vételét.

Modellünk segítségével számításokat végeztünk kisteljesítményű fémhalogénlámpák (pl. gázkisülő autólámpák) jellemző kisülési kamra geometriáinak térbeli módusképeire és sajátfrekvenciáira vonatkozóan. A számítások alapján meghatároztam a lámpák rezonanciamentes működését biztosító azon frekvenciasávokat a 100 - 550 kHz működési frekvenciatartományban, amelyek mentesek az akusztikus rezonancia okozta ív instabilitásoktól. Ilyen akusztikus rezonancia keltette ív instabilitások léphetnek fel abban az esetben, ha az időben lüktető elektromos teljesítmény betáplálás a kisülési kamra sajátmódusait gerjeszti. A rezonanciamentes frekvenciaablakok jelölik ki a lámpák nagyfrekvenciás - és ennek következtében elvben lényegesen olcsóbban előállítható - elektronikus működtető egységeinek megengedett működési frekvenciáit.

A kisülési kamra hőmérséklet-eloszlásának térbeli inhomogenitása a degenerált üregrezonátor sajátfrekvenciák felbontása révén csökkenti a megengedett, rezonanciamentes működtetési frekvenciaablakok szélességét. A valós gázsebesség- és nyomásviszonyokat az irodalomban eddig közölt számítási módszereknél jobban megközelítő modellünk

eredményeinek felhasználásával az elektronika tervezői pontosabb információval rendelkezhetnek az általuk tervezendő nagyfrekvenciás elektronikus működtető egység megkívánt frekvenciastabilitására vonatkozóan.

Korróziós és degradációs jelenségekkel kapcsolatos eredmények 6.-9.

6.

Megterveztem és közreműködésemmel megépítésre került egy emelt hőmérsékletű „in situ” lámpavizsgáló berendezés, amelynek segítségével az üzemelő lámpákhoz hasonló körülmények között vizsgálhatóak a kisülési kamra szennyezései és gázösszetétele [12, 13]. A berendezés működési elve a következő: a stabilizálódott működési állapot elérését követően a kisülési kamrát nagyvákuum körülmények között feltörjük, és a kiáramló gázt fémkapillárison át a lehető legrövidebb idő alatt (azaz a forró gázok és a hideg vákuumkamra fal hőmérsékleti egyensúlyának beállta előtt) egy kvadrupol tömegspektrométer analizátor terébe vezetjük.

A berendezéssel mód nyílik a hagyományos technikával kapott (szobahőmérsékleten végzett roncsolásos mérés) és a „valós működési körülményekhez közeli” gáztér- tisztasági mérési eredmények közötti kapcsolat megteremtésére, vagyis az egyszerűbb és gyorsabb hagyományos technika “kalibrálására”.

A vizsgálatok segítségével meghatároztam a gépjármű kisülőlámpák működése szempontjából legkritikusabb szennyezőket (víz, hidrogén, szénmonoxid, nitrogén, argon), azonosítottam ezek forrásait és a javító intézkedések hatásosságát a technológiai láncban.

A víz legjelentősebb forrása a fémhalogenid adalék, amely higroszkóposága révén több ezer ppm-nyi vizet képes felvenni nem megfelelő kezelés esetén. A fémhalogenideknek a kisülési kamrába juttatása (adalékolása) a gyártás során nagytisztaságú argon védőgáz környezetben biztonságosan megoldható. A vízszennyezés szintje tovább csökkent a technológiai idők rövidítésével, valamint magas hőmérsékletű adalékolási technika bevezetésével. A víz hidrogénre és oxigénre disszociál. A hidrogén gyújtási- és ív instabilitási problémákat okoz, míg az oxigén csökkenti a fémhalogenid adalék „hatásos” mennyiségét, oxidálva annak egy részét. A szénmonoxid elsődlegesen az elektródaszerelvények grafit alapú húzási maradékszennyezőitől, valamint a levegőből a

felületen adszorbeált széndioxid redukciójából származik. Szintje megfelelő szerelvénytisztítási lépésekkel jelentősen csökkent. A nitrogén ugyancsak az adszorbeált levegőből származó maradékgáz, illetve a szivattyú- és argon tisztabox rendszer tömítetlenségének következménye. Az argon a tisztabox rendszerből származó maradékgáz. Százalék alatti szintje megengedhető, nem okoz lámpaműködési problémákat. Az argon maradékgáz szintje a kisülési cső szivattyúzási-öblítési ciklusok számának növelésével csökkent. A szivattyúzási ciklusok számának a technológiai idők és gépsebességek szabnak határt.

7.

Kidolgoztam több, nem destruktív vizsgálati módszert a kisülőlámpák legkritikusabb szennyezőjének, a hidrogénnek a kimutatására. Ezek közül a kisülési csövek egyenáramú ködfény-kisülési feszültségének (“glimmfeszültség”) mérésén alapuló új módszer bizonyult a legalkalmasabbnak analitikai célra. E módszer lényege abban áll, hogy a lámpát kis intenzitású egyenárammal áramgenerátoros jelleggel működtetjük, és így a ködfény-kisülés működési tartományába kényszerítjük. Megállapítottam, hogy a lámpákon mért egyenáramú kapocsfeszültség (glimmfeszültség) értéke szigorúan monoton függvény-kapcsolatban áll a kisülési kamra töltőgázának hidrogén gázszennyező koncentrációjával.

Bebizonyítottam, hogy a mérés érzékenysége lehetővé teszi a lámpák működését jelentősen - de még nem katasztrofálisan - befolyásoló hidrogén szennyezési szintek kvantitatív meghatározását. A mérés pontossága és érzékenysége kis hidrogén szennyezettségi szinteknél (< 500 ppm) és kis glimm áramerősségeknél (< 0,5 mA) a szükséges stabilizálódási idők betartása mellett 100 ppm nagyságrendű.

8.

Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) és atomabszorpciós (AAS) vizsgálatok segítségével nyomon követtem a fémhalogénlámpák fém-üveg átmeneteiben (lapításaiban) található áramátvezető molibdén fólia és a fémhalogénid adalékanyagok között zajló kémiai degradációs folyamatok időbeli alakulását.

Modellkísérletek és gyártásból származó lámpákon végzett mérések segítségével megállapítottam, hogy a molibdén és a kvarcüveg között létrehozott fém-üveg kötés

korrozójában alapvető fontosságú fémhalogenid adalék komponens a nátrium-jodid [14, 15, 16]. A molibdén és a nátrium-jodid reakciója során keletkező nátrium-molibdát (Na_2MoO_4) porózus mechanikai szerkezete következtében a molibdén fólia és a kvarc kisülési cső közötti $\text{Mo-MoO}_2\text{-SiO}_2$ kémia kötés [17] felbomlik az eredetileg vákuumzáró fém-üveg átmenetben, és ez végül a lámpa meghibásodásához vezet.

Más adalék komponensek, mint például az indium-jodid, ugyanakkor nem lépnek kémiai reakcióba a molibdénnel, csupán diffúzió folytán idővel behatolnak az anyag belső rétegeibe. Indium-jodid alapú fémhalogén adalékrendszerrel működő lámpáknál emiatt nem lép fel jelentős károsodás a fém-üveg kötésben.

Méréseink összhangban vannak a különböző fémhalogenid adalék-összetétellel készült valós lámpákon végzett élettartam-vizsgálati eredményekkel.

9.

Röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokkal nyomon követtem a fémhalogenid adalékanyagok és elektrodaanyagok, továbbá a kisülési kamra gázszennyezőinek beépülését a nagynyomású kisülőlámpák kvarc kisülési kamrájának falába. Megállapítottam hogy a beépülő adalékanyagok (Na), valamint az elektródák porlódásából és párolgásából származó anyagok (W, Th) mennyisége a működési idővel monoton nő a kvarc kisülési cső falában. Ezen túlmenően, a nátrium kis ionrádiusza következtében a kisülési kamra falán át történő diffúziója révén folyamatosan fogy a kisülési plazma anyagából, amelyet a kisülési cső külső felületén végzett szekunder-ion emissziós (SIMS) vizsgálataink is igazoltak.

További XPS mérésekkel bizonyítottam, hogy idővel a kvarc kisülési kamrafalban SiC vegyület is képződik. A SiC képződés nagy valószínűséggel a kisülési kamra gázterének CO szennyezéséből és a különösen magas kisülési kamrafal hőmérséklet eredménye. SiC keletkezése SiO_2 felületen magas hőmérsékletű, CO atmoszférában végzett hőkezelés hatására más tudományterületen ismert. Ez alátámasztja a CO gáztér-szennyezésnek a kvarc kisülési kamrafal degradációs reakcióiban játszott szerepére vonatkozó feltételezésünk helyességét.

Az ismertett folyamatok eredményeként a kvarcüveg (fused silica) kisülési kamrafal folyamatosan átkristályosodik (azaz termodinamikailag stabilabb, kristályos szerkezetű kvarccá alakul), fényáteresztő képességét és mechanikai szilárdságát folyamatosan elveszíti.

8.2. A Ph.D. értekezés téziseihez közvetlenül kapcsolódó saját közlemények

1. Á. Böröczki - I. Gaál - S. Gurbán - M. Menyhárd - L. Petrás - L. Balázs:
Dissociation of thorium oxide on the surface of free surface tungsten
(*10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, Toulouse, France, Poster No. 203, 2004, Proceedings, IOP Publishing Ltd.*)
2. Á. Böröczki - I. Gaál - S. Gurbán - M. Menyhárd - E. Horváth - A. L. Tóth - L. Petrás - L. Balázs:
Electron stimulated thorium adatom enrichment on the surface of thoriated tungsten below 2300K
(*16th International Plansee Seminar, Reutte, Austria, Paper No. 304, 2005, Proceedings, Plansee Holding AG*)
3. Á. Böröczki - I. Gaál - S. Gurbán - M. Menyhárd - E. Horváth - A. L. Tóth - L. Petrás - L. Balázs:
Electron stimulated thorium adatom enrichment on the surface of thoriated tungsten below 2300K
(*International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 24, Issue 4, July 2006, pp. 343-349, Elsevier Ltd.*)
4. Boroczki, Agoston:
High pressure mercury vapour discharge lamp with reduced sensitivity to variations in operating parameters
(*European Patent Applications, EP 1 134 776 A2, 15.11.2000*)
5. Scott, Curtis Edward – Boroczki, Agoston – Tambiny, Anthony John – Greskovitch, Charles David – Preston, Barry:
Single ended ceramic arc discharge lamp and method of making the same
(*European Patent Application, EP 1 111 654 A1, 20.12.2000*)

6. Ágoston Böröczki – István Csányi – Sándor Holló – Michael R. Armbruster:
Lighting system for well-defined beam pattern generation using ceramic metal halide lamp as the light source
(*United States Patent, US 6,536,918 B1, Aug. 23, 2000*)
(*World Intellectual Property Organization, WO 02/17350 A1, 28 February, 2002*)
7. Böröczki Ágoston:
Gépjármű kisülőlámpa kifejlesztése és gyártásindítása
(*Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programok, 3. Program, „Élenjáró módszerek és technológiák”, Új hazai kutatási eredmények, pp. 21-33, Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal, 2004.*)
8. Böröczki Ágoston:
Gépjármű kisülőlámpa kifejlesztése és gyártásindítása
(*Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programok, 3. Program, az OM 3 045/2001 számú projekt vezetője, időközi szakmai jelentések (10) és beszámoló jelentések (2), 2001-2004.*)
(*a nyolc legsikeresebb NKFP projektet bemutató konferencián tartott előadás, Magyar Tudományos Akadémia Felolvasóterem, 2003. május 19.*)
9. M. Gyukics – P. Maák – L. Jakab – P. Richter – T. Torma - Á. Böröczki:
A computational model for simulating volume-emitters in arc lamps
(*10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, Toulouse, France, Poster No. 152, 2004, Proceedings, IOP Publishing Ltd.*)
10. Boroczki, Agoston:
Electrode arrangement for a discharge arc chamber
(*European Patent Application, EP 1 197 984 A1, 11.10.2001*)
11. Attila Vágvolgyi - Ágoston Böröczki – Szabolcs Gyimóthy – Imre Sebestyén:
Modeling acoustic resonance in high-pressure discharge lamp arc chambers
(*International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics No.13 (2001/2002) pp. 427 - 430, IOS Press*)
12. Ágoston Böröczki - Péter Kovács - György Hárs:
Investigation of gas composition on discharge lamps fractured during operation by means of mass spectrometry
(*Measurement Science and Technology, 16 (2005) 1–5, IOP Publishing Ltd.*)

13. Péter Kovács – Ágoston Böröczki – György Hárs:
Investigation of Impurities in High Intensity Discharge Lamps by Destructive Methods with
Quadrupole MS
(*JVC11, Joint Vacuum Conference, Prague, Czech Republic, Poster No. PW35, 2006*)
14. Á. Böröczki - G. Dobos - K. Josepovits – Gy. Hárs:
Surface Analytical Studies on Corrosion Reactions of Metal Halide Salts
(*EMAS 2005 / IUMAS-3, European Microprobe Analysis Society, Florence, Italy,
Conference Poster, 2005*)
15. Á. Böröczki - G. Dobos - K. Josepovits - Gy. Hárs:
High Temperature Reactions between Molybdenum and Metal Halides
(*Applied Surface Science 252 (2006) 8309-8313, Elsevier Ltd.*)
16. G. Dobos - Á. Böröczki - K. Josepovits:
High temperature reactions between molybdenum and metal halides
(*COST Materials Action 529, „Efficient Lighting for the 21st Century”, 2nd Work Group
Meeting on Materials Issue in Lighting Technology, Budapest, Paper, 2006*)
17. Gábor Dobos – Katalin V. Josepovits – Ágoston Böröczki – István Csányi –György Hárs:
Heat Treatment of Molybdenum under Vacuum Conditions
(*JVC11, Joint Vacuum Conference, Prague, Czech Republic, Poster No. PM1, 2006*)

9. Irodalomjegyzék

9.1. Bevezetés (A problémakör aktualitása)

Krasko, Z. K.: The “design-of-experiment” method and development of new metal halide lamps

(Journal of IES, April 1982, pp.162-170)

Box, G. E. P. – Draper, N. R.: Empirical Model-Building and Response Surfaces

(John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981)

Elenbaas, W.: The High Pressure Mercury Vapour Discharge

(North-Holland Publishing Company, Amstardam, 1951)

Waymouth, J. F.: Electric Discharge Lamps

(The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1971)

Elenbaas, W: Light Sources,

(Macmillan, London, 1972)

de Groot, J. J. - van Vliet, J. A. J. M.: The High-Pressure Sodium Lamp

(Philips Technical Library, Kluwer Technische Boeken B. V., Deventer - Antwerpen, 1986)

van Erck, W.: Transport processes in metal halide gas discharge lamps

(Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 11, pp. 2159-2166, 2000)

9.2. Fényforrás alapok

Coaton, J. R. – Marsden, A. M.: Lamps and Lighting, Fourth Edition

(Arnold and Contributors, London, 1997)

Murdoch, J. B.: Illumination Engineering - From Edison's Lamp to the Laser

(Macmillan Publishing Company, New York, 1985)

de Groot, J. J. - van Vliet, J. A. J. M.: The High-Pressure Sodium Lamp

(Philips Technical Library, Kluwer Technische Boeken B. V., Deventer - Antwerpen, 1986)

9.3. Nagynyomású kisülőlámpák

Elenbaas, W: Light Sources,

(Macmillan, London, 1972)

- Elenbaas, W.: The high pressure mercury vapour discharge
(North Holland, Amsterdam, 1951)
- Waymouth, J. F.: Electric Discharge Lamps
(The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1971)
- Dobrusskin, A.: Review of metal halide lamps
(Proceedings 4th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, 1986)
- Beijer, L. B. – Jacobs, C. A. J. - Tol, Y.: Die Jodid-Entladungslampe
(Philips Technische Rundschau, 29 (1968), no.11/12, pp.345-354)
- Dobrusskin, A.: Metal halide lamps with rare earth additives
(Lighting Research and Technology, Vol.3, 1971, no.2, pp.125-132)

9.4. Célkütüezések

9.5. Elektródafolyamatok vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban

9.5.1. A tóriumos volfrám elektróda

- Leichtfried, G.: 2002, Proc. 1st European Meeting on the Science and Technology of Light Sources (Ed. G. Zissis) Toulouse
- Danforth, W. E. - Coldwater, D. L.: 1961, J. Appl. Phys. 31, 1715
- Langmuir, I: 1923 Phys. Rev. 22, 357
- Geiss, W. - van Liempt J: 1927 Z. anorg u. allg. Chemie 168, 107
- Hoch, M. – Johnson, H. L.: 1954 J. Amer. Chem Soc. 76, 4833
- Clausing, M.: 1927 Physica 7, 193
- Selverian, J. H.: 1997 Acta Mater. 45, 5099
- Resch, J. – Leichtfried, G.:1996 Proc. 7th Int. Tungsten Symp. Goslar p. 294
- Ishikawa, K. - Tobuse, H.: 1976 Japan J. Appl. Phys. 15, 1571
- Covington, E. J.: 1968 Ill. Eng. 43, 134

9.5.2. A tórium-dioxid disszociációja nagynyomású kisülőlámpák elektródáiban

- Langmuir, I.: The Characteristics of Tungsten Filaments as Functions of Temperature
(The American Physical Society, 1916)
- Davis, L. E. et. al: Handbook of Auger Electron Spectroscopy
(Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1976)

Guo, H. S. - Maus-Friderichs, W. – Kempten, V. - Ji, V.:

2003 J. Vacuum Sci. and Techn. 21A, 1009

Waymouth, J. F.: Electric Discharge Lamps

(The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1971)

9.6. A nagynyomású kisülőlámpák konstrukciós kérdéseivel kapcsolatos eredmények

9.6.1. Csökkentett termikus érzékenyséű fémhalogenid adalék kifejlesztése

Dobrusskin, A.: Review of metal halide lamps

(Proceedings 4th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, 1986)

Dobrusskin et al: High pressure Mercury Vapor Discharge Lamp with Metal Halide Additives, U.S. Patent No. 3 842 307, (1974)

Meulemans et al: High-Pressure Mercury Vapor Discharge Lamp,
European Patent No. 0 215 524, (1986)

Heider et al: Light Balance Compensated Mercury Vapor and Halogen High-Pressure Discharge Lamp, U.S. Patent No. 5 239 232, (1993)

Murdoch, J. B.: Illumination Engineering - From Edison's Lamp to the Laser
(Macmillan Publishing Company, New York, 1985)

9.6.2. Az ívhossz változékonyságának csökkenését eredményező elektróda pozícionálási elv kidolgozása

Fromm, D. C. – Heider, J.: Color rendering, Color Shift, and Lumen Maintenance of Low-Wattage Metal Halide Lamps

(JOURNAL of the Illuminating Engineering Society, Winter 1991, pp.77-83)

Bevington, P. R.: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences
(McGraw-Hill Book Company, New York, San Francisco, St. Louis,
Toronto, London, Sydney, 1969)

9.6.3. Akusztikus rezonancia jelenségek vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban

Witting, H. L.: Acoustic resonances in cylindrical high-pressure arc discharges

(Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 5, pp. 2680-2683)

Roberts, V. D.: Discharge Lamps Using Acoustic Resonant Oscillations to Ensure High Efficiency

(US Patent 4983889, Jan. 1991)

Wada, S. - Okada, A. – Morii, S.: Study of HID Lamps with Reduced Acoustic Resonances

(Journal of IES, Winter 1987, pp. 162-175)

Vágvölgyi Attila: Akusztikus rezonancia vizsgálata nagynyomású kisülőlámpákban

(Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Villamosmérnöki és Informatikai Kar, Villamosmérnöki szak, 2001.)

9.7. A nagynyomású kisülőlámpákban az üzemeltetés során végbemenő, a gáztérbeli szennyezők és adalékok által okozott korróziós jelenségek vizsgálata

9.7.1. A lámpaszennyezők mérése destruktív vizsgálati módszerrel

Meek, J. M. – Craggs, J. D.: Electrical Breakdown of Gases

(John Wiley & Sons , 1978)

The Physics of Ionised Gases, SPIG 86

(World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 1987)

Balzers Instruments: Partial pressure measurement in vacuum technology

Dawson, P. H. (ed): Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications

(Elsevier , 1976)

9.7.2. A lámpaszennyezők mérése nem destruktív vizsgálati módszerrel

Elenbaas, W.: Light Sources,

(Macmillan, London, 1972)

Nasser, E.: Fundamentals of Gaseous Ionisation and Plasma

(Electronics, Wiley-Interscience, New York, 1971)

Meyer, Chr. - Nienhuis, H: Discharge Lamps

(Philips Technical Library, Deventer-Antwerpen, 1988)

Prince, J.F. - Collins, C.B. - Robertson, W. W.: Emission spectra of copper and argon in an argon glow discharge containing small quantities of hydrogen

(J. Chem. Phys., 1964, 40(9), 2619)

9.7.3. A molibdén áramátvezető korróziós reakciója

T. Markus - U. Niemann - K. Hilpert, J. Phys. Chem. Sol. 66 (2005) 372-375

van Erck, W.: Transport processes in metal halide gas discharge lamps

(Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 11, pp. 2159-2166, 2000)

L. Cifuentes - G. M. Forsdyke - N. W. O'Brien, Corr. Sci. 33 (1992) 1581-1592

Waymouth, J. F.: Electric Discharge Lamps

(The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 1971)

Wagner, C. D. - Riggs, W. M. - Davis, L. E. - Moulder, J. F. - Muilenberg, G. E.:

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,

(Perkin-Elmer, 1979)

Briggs, D. - Seah, M. P.: Practical Surface Analysis,

(Wiley, 1990)

Kellya, R. - Bertóti, I. – Miotelloc, A.: Composition changes in bombarded oxides and carbides: the distinction between ballistic, chemically guided, and chemically random behavior

(Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volumes 80-81, Part 2, 1993, Pages 1154-1163)

Grim, S. O. – Matienzo, L. J.: X-ray photoelectron spectroscopy of inorganic and organometallic compounds of molybdenum

(Inorganic Chemistry, Vol. 14, No. 5, pp. 1014-1018, 1975)

9.7.4. A kisülési cső kvarc falanyagának korróziója és degradációja

van Erck, W.: Transport processes in metal halide gas discharge lamps

(Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 11, pp. 2159-2166, 2000)

O. H. Krafcsik – K. V. Jozsepovics – L. Tóth – B. Pécz – P. Deák: Growth of Epitaxial beta-SiC at the SiO₂/Si Interface as a Result of Annealing in CO

(Journal of The Electrochemical Society, 149 (4) G297-G299, 2002)

10. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik támogatásukkal, szakmai segítségükkel és biztatásukkal segítettek abban, hogy az értekezéshez szükséges ötletek, mérések, minták megvalósulhassanak vagy elkészülhessenek.

Munkahelyemen, a General Electric Hungary Zrt.-nél elsősorban Holló Sándornak tartozom köszönettel, aki a megfelelő munkakörülmények kialakításával segített abban, hogy a mindennapi munkán felül az értekezés elkészítésével is foglalkozhassam. Nehéz lenne felsorolni az összes kollégát a Technológia szervezetben, akik ötleteikkel, személyes segítségükkel a mindennapokban támogattak munkámban.

Köszönettel tartozom Gíber János professzornak a bátorításért, támogatásért és türelemért, amellyel az értekezést követte. Ugyancsak köszönet illeti Jozsepovits Katalint és Hárs Györgyöt, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Atomfizika Tanszékének, továbbá Menyhárd Miklóst és Gaál Istvánt az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének munkatársait, valamint Kovács Péter és Dobos Gábor doktori ösztöndíjas hallgatókat a mérések elvégzésében és a publikációk elkészítésében nyújtott együttműködésért és segítségért.

A munka mellett végzett felkészülés nehézségeit könnyebb elviselni, ha a magánéletben folyamatos biztatást és bátorítást - sőt gyakran dorgálást - kap az ember. Szerencsésnek mondhatom magam, hogy ebben egész munkám során részem lehetett. Különös köszönet és soha nem elegendő szeretet illeti meg többek között szüleimet, Böröczki Ágostont és Fertetics Veronikát azért, hogy lehetővé tették számomra azzá válni és azzal foglalkozni, amit mindig is szerettem volna, és kedvesemet, Bözsikét, akitől elmondhatatlan mennyiségű szeretetet és biztatást kaptam ahhoz, hogy munkám elvégezhessem. Hálás köszönet mindezért...