

Защитные покрытия смешанного состава для амальгамных газоразрядных ламп низкого давления

В. А. Левченко^а, Л. М. Василяк^б, С. В. Костюченко^с, Н. Н. Кудрявцев^а,
С. А. Свитнев^с, Д. В. Соколов^с, Ю. Е. Шунков^д

^аМосковский физико-технический институт,

Институтский пер., д. 9, г. Долгопрудный, 141700, Россия, e-mail: msoff@mail.ru

^бОбъединённый институт высоких температур РАН,

ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, г. Москва, 125412, Россия

^сЗАО ПК «ЛИТ»,

ул. Краснобогатырская, д. 44, корп. 1, г. Москва, 107076, Россия

^дНИУ Московский энергетический институт,

ул. Красноказарменная, д. 14, г. Москва, 111250, Россия

Экспериментально исследован спад ультрафиолетового излучения мощных амальгамных газоразрядных ламп низкого давления с защитным покрытием смешанного состава на основе шпинелей и оксидов. Показано, что такие покрытия обладают хорошими защитными свойствами при низких давлениях смеси буферных газов и позволяют достичь полезного срока службы ламп, сравнимого с лучшими оксидными покрытиями.

Ключевые слова: газоразрядная лампа, ртутный разряд низкого давления, ультрафиолетовое излучение, защитное покрытие.

УДК 533.924

ВВЕДЕНИЕ

Использование ультрафиолетового (УФ) излучения в медицине, фотохимии, микроэлектронике и ряде других областей привело к широкому распространению различных источников УФ излучения [1]. В промышленных масштабах для обеззараживания питьевых и сточных вод, воздуха и поверхностей наиболее широко применяются амальгамные газоразрядные лампы низкого давления. В лампах такого типа в смеси инертных газов и паров ртути горит дуговой разряд, в спектре излучения которого присутствуют две интенсивные резонансные УФ-линии: 185 и 253,7 нм [2]. Бактерицидное излучение с длиной волны 253,7 нм служит для обеззараживания, а излучение с длиной волны 185 нм активно поглощается в воздухе молекулярным кислородом и парами воды и может быть использовано для генерации озона и высокоактивных радикалов ОН[•]. Сочетание излучения с длинами волн 253,7 и 185 нм можно эффективно применять для фотохимической очистки воздуха [1, 3]. КПД преобразования электрической энергии в ультрафиолетовое излучение современными амальгамными газоразрядными лампами низкого давления лежит в пределах 30–40% для линии 253,7 нм и 6–9% – для линии 185 нм [1, 2]. Поскольку к источникам УФ излучения, предназначенным для обеззараживания, предъявляются очень высокие требования по высокой надежности, большому рабочему ресурсу работы – 10–15 тысяч часов, малому спаду УФ излучения к концу рабочего

ресурса – 15–20%, то эти источники непрерывно совершенствуются.

Активное взаимодействие плазмы с внутренней стенкой колбы лампы в процессе горения дугового разряда в смеси паров ртути и инертных газов приводит к модификации ее поверхности и инъекции в стенки кварцевой колбы атомов ртути. В результате этого процесса происходит уменьшение выхода УФ излучения за счет поглощения резонансного излучения с длинами волн 185 и 253,7 нм атомами ртути, внедрившимися при горении разряда в толщу кварца, а также уменьшается запас атомов ртути в амальгаме, что обуславливает уменьшение полезного срока службы ламп. Обычно для его увеличения на внутреннюю поверхность колбы лампы наносят разнообразные защитные покрытия, которые защищают поверхность кварца от воздействия плазмы и препятствуют проникновению ионов ртути в кварц [4]. В настоящее время в бактерицидных лампах низкого давления используются защитные покрытия из оксидов редкоземельных элементов, а для озоногенерирующих ламп наиболее подходящим является покрытие из оксида алюминия [4–9]. В этом случае взаимодействие плазмы происходит с защитным покрытием и только после его разрушения – с материалом колбы лампы, что позволяет значительно увеличить полезный срок службы лампы. Степень эффективности защитного покрытия определяется прозрачностью последнего к целевому излучению, разрушением плазмой и его способностью противостоять инъекции ионов ртути в кварц.

Эффективность покрытия также определяется возможностью его нанесения на поверхность кварца тонким сплошным слоем и удельной энергией разложения материала покрытия. Разработка эффективных защитных покрытий – важная техническая задача, и ведется она постоянно, поскольку большой полезный срок службы амальгамных газоразрядных ламп низкого давления служит одним из ключевых факторов их экономической эффективности. Другим важным фактором является требование о создании УФ источника более высокой мощности. Для повышения мощности приходится уменьшать давления буферных газов и применять смеси с повышенным содержанием неона, что приводит при давлениях ниже 1 торр к резкому уменьшению ресурса ламп из-за сильного разрушения защитных покрытий и электродов [10]. Для решения этой проблемы совершенствуются технологии нанесения уже известных материалов и ведется поиск новых покрытий. Шпинели – это минералы класса сложных оксидов с общей формулой AM_2O_4 , где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $M - Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$ [11]. Поскольку шпинели – одни из самых твердых минералов, было сделано предположение, что защитные свойства покрытий смешанного состава или полностью из шпинелей будут обладать более эффективными защитными свойствами, чем покрытия на основе пленок простых оксидов.

Цель данной работы – исследование эффективности защитных покрытий смешанного состава в амальгамных газоразрядных лампах при давлениях буферного газа в 1 торр и ниже при предельно высоких погонных мощностях разряда, которые в настоящее время достигнуты в амальгамных лампах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эффективность покрытия определялась по спаду мощности УФ излучения с длиной волны 253,7 нм. Для исследований были изготовлены амальгамные лампы с внутренним диаметром кварцевой трубки 25 мм и длиной разрядного промежутка 146 см. Все лампы прошли стандартную технологическую обработку, включая высокотемпературную обработку в вакууме, и заполнялись смесью спектрально чистых инертных газов. Для испытаний были выбраны защитные покрытия с предполагаемым смешанным составом: $MgO-Al_2O_3-MgAl_2O_4$, $ZnO-Al_2O_3-ZnAl_2O_4$, $MgO-Yb_2O_3-MgYb_2O_4$, $BaO-Al_2O_3-BaAl_2O_4$ и $SrO-Al_2O_3-SrAl_2O_4$. Известны различные способы получения шпинелей. Однако для создания защитного покрытия можно применять только те из них, при которых температурная

обработка в ходе всех процедур проводится при температурах ниже температуры плавления кварца [12–15], а полученная мелкодисперсная шпинель будет прочно закреплена на поверхности кварца. После анализа известных технологий для получения шпинелей при создании защитного покрытия на внутренней стенке колб ламп был выбран способ, схожий с описанным в патенте [15]. Водные растворы нитратов исходных веществ, взятых в стехиометрическом отношении, наносились на внутреннюю поверхность колбы лампы, после чего подвергались упариванию и длительному высокотемпературному отжигу в печи при температуре 700–1000°C. Поскольку анализ состава покрытия не проводился (до выяснения эффективности защитных свойств новых покрытий), то предполагалось, что он может состоять из смеси шпинели и простых оксидов.

Испытания проводились для двух стабилизированных токов разряда с частотой 38 ± 5 кГц: $3,2 \pm 0,1$ А (величина тока в промышленных лампах) и $5,0 \pm 0,1$ А (ток в лампах с предельно высокой погонной мощностью). В процессе горения ламп периодически измерялась мощность излучения на длине волны 253,7 нм с относительной погрешностью измерений не более 2,5%. Величина мощности УФ излучения в точке, соответствующей 100 часам работы лампы, взята за 100% в соответствии с общепринятыми нормами измерений излучения УФ ламп в РФ и за рубежом [1, 2, 16]. Также измерялись электрические параметры разряда (разрядный ток, напряжение на лампе и потребляемая ею мощность).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты испытаний стронций-алюминиевого ($SrO-Al_2O_3-SrAl_2O_4$) и цинк-алюминиевого ($ZnO-Al_2O_3-ZnAl_2O_4$) оксидных защитных покрытий. Условия горения разряда в эксперименте с защитным покрытием на основе ганита по степени воздействия плазмы на стенку колбы были наиболее мягкими из всей серии, поскольку буферной смесью служила стандартная смесь инертных газов – 60% неон + 40% аргон при давлении 1,2 торр, величина разрядного тока равнялась 3,2 А. Погонная мощность разряда при таких условиях составляла приблизительно 2 Вт/см. Величина спада выхода УФ излучения лампы – не более 10% после работы в течение 12000 часов и не более 15% – после 18000 часов, что сопоставимо с результатами для лучших защитных покрытий, поскольку большинство производителей серийных амальгамных ламп схожей мощности гарантируют по-

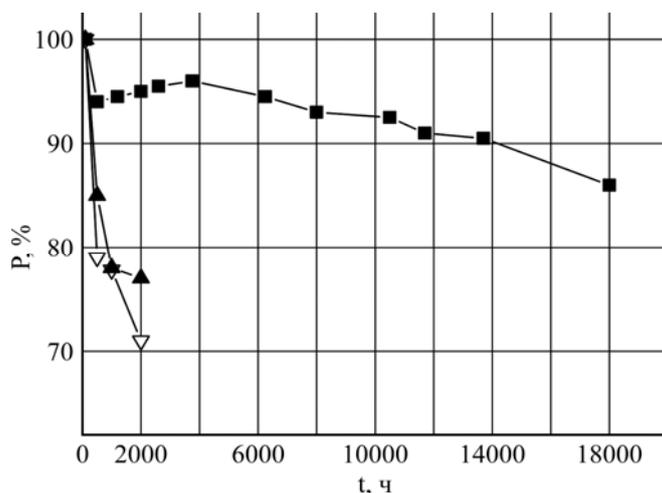


Рис. 1. Мощность УФ излучения P в зависимости от времени горения t лампы с цинк-алюминиевым ($\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$) оксидным защитным покрытием (квадраты – разрядный ток $I = 3,2$ А, погонная мощность разряда равна 2 Вт/см). Мощность УФ излучения P в зависимости от времени горения t для двух одинаковых ламп с синтетическим стронций-алюминиевым ($\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SrAl}_2\text{O}_4$) оксидным защитным покрытием (треугольники – разрядный ток $I = 5$ А, погонная мощность разряда равна 3,3 Вт/см).

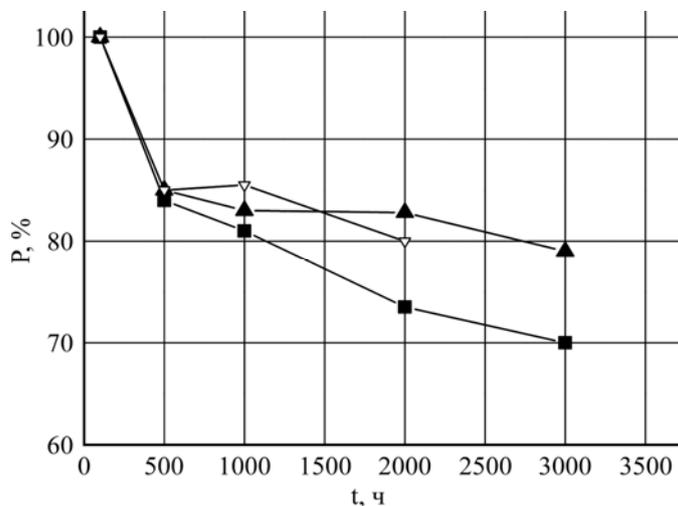


Рис. 2. Мощность УФ излучения P в зависимости от времени горения t лампы с магний-алюминиевым ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ – треугольники, две лампы) и магний-иттербиевым ($\text{MgO-Yb}_2\text{O}_3\text{-MgYb}_2\text{O}_4$ – квадраты) оксидными защитными покрытиями. Разрядный ток $I = 5$ А, погонная мощность разряда равна 4,5 Вт/см. Состав и давление буферной смеси газов одинаковы для всех трех ламп.

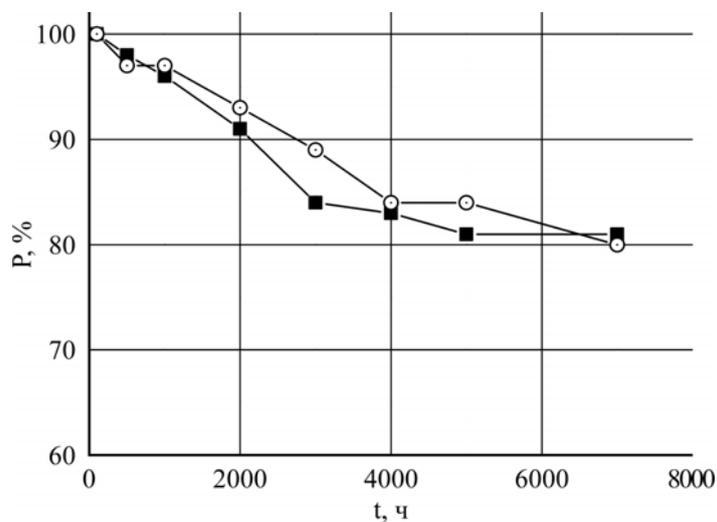


Рис. 3. Мощность УФ излучения P в зависимости от времени горения t лампы с барий-алюминиевым ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4$ – круги) и магний-алюминиевым ($\text{MgO-Yb}_2\text{O}_3\text{-MgYb}_2\text{O}_4$ – квадраты) оксидными защитными покрытиями. Разрядный ток $I = 5$ А, погонная мощность разряда равна 3,7 Вт/см. Состав и давление буферной смеси газов одинаковы для обеих ламп.

лезный срок службы от 8 до 12–16 тысяч часов при спаде 15–20%. При повышении разрядного тока до 5 А эффективность этого покрытия резко упала, и спад УФ излучения составил 15% уже после 500 часов горения лампы. В ходе испытаний стронций-алюминиевого оксидного защитного покрытия давление смеси буферных газов (60% неон + 40% аргон) было снижено до 1 торр, величина разрядного тока равнялась 5 А, погонная мощность лампы – примерно 3,3 Вт/см. Спад выхода УФ излучения составил в среднем около 15% после 500 часов горения ламп и 25% – после 2000 часов, что сопоставимо с результатами для цинк-алюминиевого оксидного защитного покрытия для длительности испытания 500 часов.

Для исследования эффективности защитных покрытий при еще более сильном воздействии плазмы лампы были наполнены смесью буферных газов с более высоким процентным содержанием неона при давлении смеси не выше 1 торр. Такой выбор параметров обеспечивает увеличение удельного энергозатрата в разряд, увеличение воздействия плазмы на поверхность кварца, увеличение энергии ионов и электронов плазмы, а также потока ионов на стенку разрядной трубки, что вызывает ускоренное разрушение пленки защитного покрытия. На рис. 2 представлены результаты исследования УФ излучения ламп с магний-иттербиевым ($\text{MgO-Yb}_2\text{O}_3\text{-MgYb}_2\text{O}_4$) и магний-алюминиевым ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$) оксидными защитными покрытиями при токе разряда 5 А и погонной мощности разряда 4,5 Вт/см. Несмотря на более жесткие условия воздействия плазмы на эти покрытия, спад выхода УФ излучения не превысил 25% после 2000 часов работы для лампы с магний-иттербиевым оксидным защитным покрытием и 20% – для ламп с цинк-алюминиевым оксидным защитным покрытием. Барий-алюминиевые ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4$) и магний-алюминиевые ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$) оксидные защитные покрытия оказались более эффективными при испытаниях с током разряда 5 А и погонной мощности разряда 3,7 Вт/см в смеси буферных газов с немного меньшим процентным содержанием неона (рис. 3). Результаты испытаний эффективности этих двух покрытий можно признать удовлетворительными, поскольку при достаточно тяжелых для защитного покрытия условиях горения разряда спад интенсивности УФ излучения после 7000 часов работы лампы составляет не более 20%. Данный результат сопоставим с результатами для лучших защитных покрытий на основе оксидов редкоземельных элементов, которые обеспечивают спад мощности УФ излучения около 20% после 8–10 тысяч часов работы

лампы при аналогичных условиях. Следует отметить, что технология нанесения оксидных покрытий с учетом конкретных условий работы лампы специально разрабатывалась для каждого вида покрытия и мощности разряда. В ходе исследований не ставилась задача повышения эффективности покрытий смешанного состава за счет улучшения технологии нанесения покрытия и даже не изучалось качество созданных покрытий. Это является самостоятельной задачей, в результате решения которой эффективность защитных покрытий будет увеличена.

Измерения напряжения, тока и мощности в ходе горения всех ламп показали, что они оставались практически неизменными. Это свидетельствует о постоянстве характеристик горения разряда и практически полной защите кварцевых стенок колбы лампы от воздействия плазмы [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При токах разряда 3,2 А, с которым работают серийные мощные амальгамные лампы низкого давления, все исследованные покрытия смешанного состава показали высокую эффективность защиты кварцевой стенки ламп от воздействия плазмы разряда, сравнимую с лучшими оксидными покрытиями. При повышении разрядного тока (до 5 А), погонной мощности разряда и понижении давления смеси буферных газов (ниже 1 торр) эффективность оксидных защитных покрытий резко падает, и при этих условиях перспективными являются магний-алюминиевые защитные покрытия. Эффективность данных видов защитных покрытий можно улучшить за счет усовершенствования технологии их нанесения на внутреннюю поверхность кварцевой разрядной трубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карамзинов Ф.В., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Храменков С.В. *Ультрафиолетовые технологии в современном мире*. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. 392 с.
2. Рохлин Г.Н. *Разрядные источники света*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 720 с.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. *Физическая химия озона*. М.: Издательство МГУ, 1998. 480 с.
4. Васильев А.И., Василяк Л.М., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Кузьменко М.Е., Печёркин В.Я. Влияние защитного слоя на длительность горения и излучение кварцевых газоразрядных ламп низкого давления. *Письма в ЖТФ*. 2006, **32**(1), 83–88.
5. Vasil'ev A.I., Vasilyak L.M., Kostyuchenko S.V., Kudryavtsev N.N., Kuzmenko M.E., Pecherkin V.Ya. Investigation of the Effect of a Protective Layer on Parameters of Quartz Low-pressure Gas-discharge

- Lamps with Oxide Electrodes. *Surf Eng Appl Elect.* 2007, **43**(1), 49–52.
6. Василяк Л.М., Васильев А.И., Дроздов Л.А., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Соколов Д.В., Старцев А.Ю. Защитное покрытие внутренней стороны колбы кварцевой амальгамной лампы низкого давления как решающий фактор срока ее службы. *Прикладная физика.* 2009, (1), 120–124.
 7. Василяк Л.М., Дроздов Л.А., Соколов Д.В., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н. Определяющие факторы ресурса бактерицидных ртутных ламп низкого давления. *Светотехника.* 2008, (6), 8–10.
 8. Vasilyak L.M., Pecherkin V.Ya. Temperature Effect on the Burning Time of a Low-pressure Discharge in a Quartz Discharge Tube with a Protective Layer. *Surf Eng Appl Elect.* 2012, **48**(3), 250–252.
 9. Василяк Л.М., Дроздов Л.А., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н., Собур Д.А., Соколов Д.В. Влияние режимов работы газоразрядной амальгамной лампы низкого давления на интенсивность генерации вакуумного УФ излучения с длиной волны 185 нм. *Прикладная физика.* 2010, (6), 70–76.
 10. Васильев А.И., Василяк Л.М., Костюченко С.С., Кудрявцев Н.Н., Соколов Д.В., Старцев А.Ю. Влияние пускового режима на срок службы электродов мощных амальгамных ламп низкого давления. *Светотехника.* 2009, (1), 4–9.
 11. Зефилов Н.С. *Химическая энциклопедия.* М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5, с. 788–789.
 12. Ледовская Е.Г., Габелков С.В., Литвиненко Л.М., Логвинков Д.С., Миронова А.Г., Одейчук М.А., Полтавцев Н.С., Тарасов Р.В. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели. *Вопросы атомной науки и техники.* 2006, (1), 160–162.
 13. Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. Разработка различных способов получения ультрадисперсной алюмомагниево-цинковой шпинели. *Химический журнал Армении.* 2009, **62**(3–4), 347–354.
 14. Păcurariu C., Lazău I., Ecsedi Z., Lazău R., Barvinschi P., Mărginean G. New Synthesis Methods of MgAl₂O₄ Spinel. *J of the European Ceramic Society.* 2007, (27), 707–710.
 15. Hayne Palmour, Halit Z. Dokuzoguz. *Finely Devided Spinel.* U.S. Patent 3,544,266, issued December 1, 1970.
 16. Oliver Lawal, Bertrand Dussert, Craig Howarth, Karl Platzer, Mike Sasges, Jennifer Muller, Elliott Whitby, Richard Stowe, Volker Adam, Dave Witham, Stuart Engel, Phyllis Posy, Argan van der Pol. Proposed Method for Measurement of the Output of Monochromatic (254 nm) Low Pressure UV Lamps. *IUVA News.* 2008, **10**(1), 14–17.

Поступила 16.12.13

После доработки 31.03.14

Summary

An ultraviolet irradiation power decrease of a powerful amalgam low pressure discharge lamps with protective coatings of mixed composition of spinels and oxides has been investigated experimentally. It is shown that such coatings have good protective properties at a low pressure of the mixture of buffer gases and can provide useful lifetime of such lamps, which is comparable to that of the lamps with the best oxide coatings.

Keywords: discharge lamp, ultraviolet, protective coating, low pressure mercury discharge.