ДЕГРАДАЦИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ НАНОКЕРАМИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ГОРЕЛОК НАТРИЕВЫХ ЛАМП ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ (НЛВД) В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Сафроненков С.А., Мордюк В.С., Кяшкин В.М., Пыненков А.А.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», Саранск, Россия (430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68), e-mail: <u>dep-general@adm.mrsu.ru</u>

Исследованы процессы, протекающие в алюмооксидной нанокерамике, применяемой в качестве оболочек газоразрядных горелок промышленных натриевых ламп высокого давления (НЛВД) при их эксплуатации. Установлено, что неэксплуатировавшаяся нанокерамика является двухфазной и состоит из χ - и α -модификаций Al₂O₃, причем содержание в ней χ -модификации превышает количество α -модификации. При рабочей температуре горелки (1400–1500 K) происходит необратимое полиморфное превращение χ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃; в качестве промежуточного продукта этого превращения образуется аморфный Al₂O₃: χ – Al₂O₃ $\stackrel{1}{\leftrightarrow}$ аморф.Al₂O₃. Установившемуся при рабочей температуре

горелки динамическому равновесию процесса 1 соответствует определенное и постоянное для данной температуры количество аморфной фазы. Последующее протекание необратимого превращения 2 вызывает сдвиг равновесия 1 вправо, и количество аморфной фазы в нанокерамике остается неизменным, тогда как концентрация α -Al₂O₃ в ней возрастает. α -Al₂O₃ сегрегируется и накапливается на межзеренных границах. Когда концентрация α -Al₂O₃ превысит концентрацию χ -Al₂O₃, происходит фазовое расслоение нанокерамики. Таким образом, в процессе эксплуатации структура нанокерамики, образовавшаяся при спекании, разрушается, что приводит к деградации ее структурночувствительных свойств: уменьшается светопропускание и прочность нанокерамики, увеличивается ее тангенс угла диэлектрических потерь, и соответственно сокращается срок службы ламп. Наблюдаемые структурные изменения алюмооксидной нанокерамики авторы объясняют высокой степенью ее термодинамической неравновесности. При рабочей температуре горелки эти структурные превращения протекают медленно, что обеспечивает срок службы НЛВД не менее 10 тыс. часов.

Ключевые слова: алюмооксидная нанокерамика, оболочка горелки НЛВД, полиморфные модификации оксида алюминия, аморфизация, термодинамическая неравновесность, структура, структурночувствительные параметры, деградация.

DEGRADATION OF ALUMINUM OXIDE NANOCERAMICS SHELLS OF GAZ DISCHARGING BURNERS OF HIGH-PRESSURE SODIUM LAMPS (HPSL) DURING THEIR EXPLOITATION

Safronenkov S.A., Mordyuk V.S., Kyashkin V.M., Pynenkov A.A.

N. P. Ogarev's Mordovian State University, Saransk, Russia (430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevistskaya str., 68), e-mail: <u>dep-general@adm.mrsu.ru</u>

The processes occurring in aluminum oxide nanoceramics which was applied as shells of gas discharging burners of industrial high pressure sodium lamps (HPSL) during the time of their exploitation were examined. It was stated, that non-exploiting nanoceramics was two-phased and consisted from χ - and α - modifications of Al₂O₃ moreover the quantity of χ -modification exceeded the quantity of α -modifications.

Under operation temperature of burner (1400-1500K) the irreversible polymorphous transformation of χ -Al₂O₃ into α -Al₂O₃ occurred; as intermediate product of the transformation the amorphous Al₂O₃ was formed Al₂O₃: $\chi - Al_2O_3 \leftrightarrow amorph.Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$. Dynamic equilibrium of process 1, achieved under operation temperature of burner was in correspondence with fixed and constant (for the given temperature) quantity of amorphous phase. The following progress of the irreversible process 2 caused equilibrium shift 1 to the right, and the amorphous phase quantity in nanoceramics remained invariable, while α -Al₂O₃ concentration increased. α -Al₂O₃ segregated and accumulated on grain boundaries. When α -Al₂O₃ concentration exceeded χ Al₂O₃ concentration then the phase lamination (separation) of nanoceramics occurred. So, in the process of exploitation the nanoceramics structure, formed during sintering, destroyed, which led to the degradation of its structuresensitive properties: light transmittance (optical transmission) and strength reduction, dielectric loss-angle tangent (dielectric loss factor) increasing and hence reduction of lamp life time. The authors explained that the

observed structural change of aluminum oxide nanoceramics was caused by high degree of its thermo dynamical nonequilibrium. Under operation temperature of burner these structural transformations occurred slowly, ensuring lamp life time (HPSL) not less, then 10 thousand hours.

Key words: aluminum oxide nanoceramics, shell of burner of high-pressure sodium lamps (HPSL), polymorphous modifications of aluminum oxide, amorphization, thermodynamical nonequilibrium, structure, structure-sensitive parameters, degradation.

В литературе имеется мало сведений о процессах, протекающих в консолидированных наноматериалах в условиях их эксплуатации, в том числе и об изменениях в наноструктурированной алюмооксидной керамике, применяемой для изготовления оболочек газоразрядных горелок натриевых ламп высокого давления (НЛВД) [1; 2], где нанокерамика, являясь термодинамически неравновесным материалом [3], эксплуатируется в чрезвычайно жестких условиях.

Целью настоящей работы является изучение процессов, происходящих в нанокерамической оболочке разрядной горелки при эксплуатации лампы, и их влияния на основной эксплуатационный параметр лампы – срок службы (СС); СС – это минимальное время, в течение которого световой поток лампы (Ф), измеренный после 100 часов горения, сократится на 15%.

Объектом исследований в работе являются промышленные НЛВД типа ДНаТ-250.

Эксперимент

Лампы партиями по 5 шт. отгорели на стенде по 100, 1000, 8000 часов; 5 ламп только зажигались – 0 часов эксплуатации. В процессе стендовых испытаний измеряли напряжение на лампе, ее ток, мощность и световой поток. Результаты измерений усреднялись для партии. Из лампы, отгоревшей определенное время, извлекали горелку и по методике измерений светопропускания колб источников света на фотометрическом шаре диаметром 0,25 м измеряли светопропускание трубки горелки при расположении измерительной лампы на разной высоте трубки (т₁, т₂, т₃). Светопропускание трубки рассчитывали из выражения: $\tau_{cp} = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)/3$. В качестве измерительных использовались кварцевая галогенная лампа КГМ12-20 и миниатюрная лампа МН3-0,14. Образцы керамики для исследований получали, разрезав трубку горелки на полукольца. Структура керамики исследовалась рентгенодифрактометрическим методом (Си_{кα} – излучение, ДРОН-УМ1), морфология ее поверхности – методом оптической микроскопии (Neophot 30 с цифровой камерой-окуляром DCM-500, x500). Измерения микротвердости керамики проводились при комнатной температуре на микротвердометре ПМТ-3 и нагрузке 0,5 кГ. Тангенс угла диэлектрических потерь (tg б) керамики измеряли при комнатной температуре универсальным измерителем Е7-11, используя воженные серебряные электроды; величину ее диэлектрической проницаемости (є) рассчитывали по формуле $\varepsilon = (C_x \cdot S)/(\varepsilon_0 \cdot d)$, где $C_x (\Phi/M)$ – измеренная

емкость контура, $S(M^2)$ – усредненная площадь серебряных электродов, d(M) – толщина керамического образца, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/M$.

Обсуждение результатов и выводы

В отличие от обычного поликора, при спекании которого используется только термодинамически наиболее стабильная α -модификация Al₂O₃ [4], в производстве алюмооксидной нанокерамики применяется нанопорошок, являющийся, как правило, смесью γ -, δ -, χ - и α -фаз Al₂O₃, причем содержание последней в смеси не превышает 1 моль%, а полному превращению низкотемпературных модификаций Al₂O₃ в α -Al₂O₃ в процессе спекания керамики способствует изготовление ее прессовок методом магнитно-импульсного прессования [5].

На рис. 1 представлены дифрактограммы алюмооксидных нанокерамических оболочек газоразрядных горелок промышленных ламп ДНаТ-250, проработавших 0, 1000 и 8000 часов, и на рис. 2 – фотографии поверхностей этих оболочек.



Рис. 1. Дифрактограммы алюмооксидных керамических оболочек разрядных горелок ламп ДНаТ-250, эксплуатировавшихся разное время: а) 0 часов; б) 1000 часов; в) 8000 часов.



Рис. 2. Поверхности керамических оболочек разрядных горелок ламп ДНаТ-250, эксплуатировавшихся разное время: а) 0 часов; б) 1000 часов; в) 8000 часов.

Сравнение дифрактограмм неэксплуатировавшейся керамики (рис. 1a) с дифрактограммами различных полиморфных модификаций Al_2O_3 , представленными в [6], свидетельствует о том, что исследуемая керамика является двухфазной и состоит из χ - и α - Al_2O_3 , т.е. ожидаемого по [5] полного превращения низкотемпературных модификаций Al_2O_3 в α - Al_2O_3 в процессе спекания не произошло.

По величине отношения интенсивностей дифракционных максимумов α -Al₂O₃ ($2\theta = 42^{\circ}30'$) и χ -Al₂O₃ ($2\theta = 57^{\circ}30'$) ($I_{\alpha-Al_2O_3}$)/($I_{\chi-Al_2O_3}$) <1, установили, что в неработавшей нанокерамике концентрация χ -фазы выше концентрации α -фазы. Структура нанокерамики (рис. 2a) образована равновесными изометрическими зернами размером 40–80 мкм со скругленными углами и линейными межзеренными границами, на некоторых из которых наблюдается аналогичная [7] сегрегация зерен α -фазы Al₂O₃. Из полученных данных видно, что неработавшая нанокерамика при наблюдаемом количественном соотношении в ней χ - и α -Al₂O₃ представляет собой однородную смесь этих фаз и небольшого количества аморфного Al₂O₃, не определяемого дифрактометрически (отсутствие искажений линий фона в области 15°<20<40° (рис. 1a)). Микроструктура промышленной алюмооксидной нанокерамики нами не исследовалась. По литературным данным [3; 5], она ячеистая с фрактальными межъячеечными границами.

В процессе горения лампы нанокерамическая оболочка ее разрядной горелки разогревается до 1400-1500 К, находясь под воздействием излучения, электрического разряда, вакуума, паров натрия. Эксплуатация нанокерамики в указанных условиях в течение 1000 ч приводит к значительному увеличению в ней концентраций аморфной и α-фазы Al₂O₃ по сравнению с их содержанием в исходной керамике; об этом судим по искажению линий фона в области 15°<20<40° и росту отношения ($I_{\alpha-Al_2O_3}$)/($I_{\chi-Al_2O_3}$) до \approx 1 (рис. 16). Из рис. 26 видно, что возросло число межзеренных границ, на которых сегрегирована вновь образовавшаяся α-фаза Al₂O₃; размерность нанокерамики после 1000 ч эксплуатации практически не изменилась; концентрация α-Al₂O₃ за это время не успевает достичь критической величины, вызывающей фазовый распад материала. Он произошел после 8000 ч эксплуатации нанокерамики, когда в ней концентрация α-Al₂O₃ превысила концентрацию χ-Al₂O₃ (($I_{\alpha-Al_2O_3}$)/($I_{\chi-Al_2O_3}$)>1) (рис. 1в), при этом наблюдается значительное разрушение первоначальных структурных зерен и образовавшееся дополнительное количество α-Al₂O₃ сегрегировано уже на всех прежде существовавших межзеренных границах (рис. 2в). Размерность нанокерамики уменьшилась, вырос удельный объем межзеренных границ, тогда как концентрация аморфной фазы осталась той же, что и после 1000 ч работы (искажение

линий фона в области $15^{\circ} < 20 < 40^{\circ}$ одинаково (рис. 1в, 1б)). Аморфизацию нанокерамики в процессе эксплуатации при высоких температуре и давлении в [8] объясняют появлением в ней дополнительного канала диссипации энергии, проявляющегося в виде деформационного перехода: кристалл \leftrightarrow аморфное тело. На основании вышеизложенного полагаем, что полиморфное превращение χ -Al₂O₃, протекающее при 1400–1500 К [6] (рабочая температура горелки), включает стадию аморфизации χ -Al₂O₃ и может быть представлено выражением:

$$\chi - Al_2O_3 \stackrel{l}{\underset{1500K}{\leftrightarrow}} \chi - Al_2O_3 \stackrel{2}{\underset{1500K}{\rightarrow}} \alpha - Al_2O_3$$
, из которого следует, что в процессе эксплуатации в

нанокерамике через некоторое время устанавливается равновесие 1, температуре которого соответствует определенная концентрация находящихся в равновесии фаз. В процессе 2 расходуется аморфный Al_2O_3 и равновесие 1 сдвигается вправо, чтобы восполнить израсходованное количество Al_2O_3 (аморф.) Протекание во времени процессов 1 и 2 ведет к уменьшению в керамике количества χ - Al_2O_3 , накоплению α - Al_2O_3 при постоянстве равновесной концентрации аморфной фазы оксида.

Деградация структуры нанокерамической алюмооксидной оболочки горелки лампы вызывает изменение структурночувствительных свойств керамики (оптических, механических, диэлектрических) и светотехнических характеристик лампы. Наблюдавшиеся изменения представлены в таблице 1 и на рис. 3.

Таблица 1 – Временные изменения структурночувствительных параметров
нанокерамических оболочек газоразрядных горелок и световых потоков ламп ДНаТ-
250, изготовленных с этими горелками

№ п/п	Время эксплуа- тации ламп, ч, t	Светопро- пускание нанокера- мики, %, т	Микротвер- дость нанокера- мики, кГ/мм ² , H _v	Диэлектрические характеристики нанокерамики tg δ ε			Свето- вой поток	
				f ₁ =50 кГц	f ₂ =5 МГц	f ₁ =50 кГц	f ₂ =5 МГц	лампы, Ф, кЛм
1	0	92,5	3570	$3,2\cdot10^{-3}$	$1,9.10^{-3}$	10,8	9,8	26,7
2	100	92,5	3560	$3,2\cdot10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	10,8	9,8	28
3	1000	88	2380	$4,2\cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	11	10,3	27
4	8000	70	2500	$9,5\cdot10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	14,6	13,1	24,3
5	10000	-	-	-	-	-	-	22,4
6	-	95	-	-	-	-	-	-

1. Данные о световых потоках ламп, отгоревших 10000 часов, взяты из протоколов испытаний другой партии.

2. 6 – образец монокоровой трубки.



Рис. 3. Зависимость от времени величин: кр. а – светопропускания (τ , %); кр. б – микротвердости (H_v , к Γ /мм²); кр. в – тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ); алюмооксидных нанокерамических оболочек газоразрядных горелок и кр. г – 1 светового потока (Φ , кЛм) ламп ДНаТ-250.

Из таблицы 1 и рис. За следует, что светопропускание нанокерамики вследствие ее низкой пористости до эксплуатации близко к светопропусканию монокора, но в процессе эксплуатации оно непрерывно уменьшается, что обусловлено появлением в керамике внутренних пустот в результате образования дополнительного, по сравнению с исходным, количества α -фазы Al₂O₃, обладающей минимальным мольным объемом среди полиморфных модификаций Al₂O₃. Световой поток лампы изменяется симбатно со светопропусканием нанокерамической оболочки ее горелки (рис. 3 (кр. г)) и примерно после 10000 ч эксплуатации лампы уменьшается на 15% от его величины для 100 ч.

Микротвердость, характеризующая прочностные свойства материала, у неработавшей нанокерамики несколько выше, чем у обычного поликора (H_v =3000 кГ/мм² [4]). Поскольку прочностные свойства керамики лимитируются количеством в ней аморфной фазы, изменения микротвердости в процессе эксплуатации нанокерамики (рис. 3 (кр. б)) свидетельствуют об увеличении в ней концентрации аморфной фазы Al₂O₃ после 1000 ч работы и о постоянстве этой концентрации в течение последующих 7000 ч эксплуатации. Характер изменения микротвердости нанокерамики, наряду с данными дифрактометрии, является экспериментальным подтверждением предложенного механизма полиморфного

превращения ҳ-фазы Al₂O₃, включающего стадию ее аморфизации.

При эксплуатации лампы ухудшаются диэлектрические свойства нанокерамической оболочки ее горелки: tg δ нанокерамики после 8000 ч работы увеличивается примерно в 3 раза (рис. 3 (кр. в)). Увеличение tg δ связано с ростом концентрации точечных и линейных дефектов в материале. Характер частотной зависимости tg δ и ε нанокерамики (их незначительное уменьшение с ростом частоты тока) указывает на существенный вклад ионно-деформационного механизма в общую поляризацию керамики и позволяет рассматривать ее как ионный поликристалл.

Вывод: длительное тепловое и лучевое воздействие на термодинамически неравновесные нанокерамические алюмооксидные оболочки газоразрядных горелок НЛВД в процессе их эксплуатации вызывает деградацию структуры нанокерамики, приводящую к ухудшению оптических, механических и диэлектрических свойств материала, что в свою очередь ведет к спаду светового потока и уменьшению СС ламп. Однако процесс деградации структуры нанокерамики протекает медленно, обеспечивая СС НЛВД не менее 10 тыс. часов.

Список литературы

1. Сафроненков С.А., Мордюк В.С., Кяшкин В.М. Изменение эксплуатационных характеристик наноструктурированной поликоровой керамики разрядных трубок натриевых ламп высокого давления (НЛВД) // Материалы XVI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Волгоград, 22–29 апреля 2010 г.). – Волгоград, 2010. – С. 756–758.

2. Сафроненков С.А., Кяшкин В.М., Зорина Т.М. О влиянии наноструктурированного поликора на качество натриевых ламп высокого давления (НЛВД) // Материалы VI Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании» (4–11 июня 2010 г.). – Варна, 2010. – Т. 1. – С. 374–377.

 Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. – М., 2007. – С. 34–35, 50–51.

4. Новая керамика / под ред. П.П. Будникова. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1967. – С. 135–136.

Хрустов В.Р., Иванов В.В., Котов Ю.А. и др. Наноструктурные композитные керамические материалы системы ZrO₂-Al₂O₃ // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 4. – С. 526–535.
Мороз И.Х., Харитонов Ф.Я., Федина И.В. и др. Термогравиметрическое и рентгенографическое исследование AlCl₃·6H₂O // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 10. – С. 1736–1741.

7. Иванов В.В., Хрустов В.Р. и др. Нанокерамика стабилизированного оксида циркония, полученная магнитно-импульсным прессованием наноразмерных порошков // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 11. – № 4. – С. 625–634.

8. Глезер А.М. Основные принципы формирования наноструктур при интенсивной (мегапластической) деформации // Материалы IV Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2011» (Москва, 1–4 марта 2011 г.). – М., 2011. – С. 345.

Рецензенты:

Зюзин А.М., д.ф-м.н., профессор, зав. кафедрой экспериментальной физики Института физики и химии Мордовского государственного университета имени Н.П. Огарева, г. Саранск.

Свешников В.К., д.т.н., профессор кафедры физики Мордовского государственного педагогического института имени М.Е. Евсевьева, г. Саранск.