

Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft,
Forschung und Technologie

Abschlussbericht

zum Teilprojekt

„Physikalische und chemische Grundlagen
quecksilberfreier Hochdruckgasentladungslampen
mit hoher Strahlungseffizienz“

im Verbund

„Energieeffiziente Hg-freie Hochdrucklampen“

FKZ: 13N8264

von

Dr. M. Born, Dr. H. Giese, Dr. U. Niemann

Philips GmbH Forschungslaboratorien Aachen
Weisshausstrasse 2, D-52066 Aachen

August 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Stand von Wissenschaft und Technik	5
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
2	Erzielte Ergebnisse	7
2.1	Experimentelle Untersuchungen an Hg-freien Hochdrucklampen	7
2.2	Physikalische Simulationsrechnungen	13
2.3	Thermochemische Experimente und Untersuchungen	20
2.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	29
2.5	Literaturnachweis	30
3	Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse	30
4	Fortschritte bei anderen Stellen	31
5	Veröffentlichungen im Rahmen des Vorhabens.....	31

1 Einleitung

Im Verbundvorhaben „Energieeffiziente Hg-freie Hochdrucklampen“ wurden vom 01.03.2002 bis 28.02.2005 quecksilberfreie Gasentladungslampen für den Einsatz in der Spezial- und Allgemeinbeleuchtung experimentell und theoretisch eingehend untersucht. Dabei stand die Elimination bzw. der Ersatz des in diesem Lampentyp bisher verwendeten Quecksilbers im Vordergrund, möglichst unter Beibehaltung der sehr guten lichttechnischen Eigenschaften. Hintergrund des Projekts ist das Bestreben der Lampenindustrie, möglichst auf giftige bzw. umweltschädliche Komponenten, wie z. B. Quecksilber, zu verzichten.

Im hier vorgestellten Teilprojekt konnte ein effizienter quecksilberfreier Betrieb von – auf Keramik-Technologie basierten – Hochdruckgasentladungslampen demonstriert werden. Dabei können die lichttechnischen Eigenschaften, wie z. B. Strahlungseffizienz, Lichtstrom, Farbwiedergabe und Farbort im Vergleich zu denen bislang verfügbarer quecksilberhaltiger Lampen weitgehend erhalten werden. Bei Wahl geeigneter Lampen- und Betriebsparameter können weitere Verbesserungen im Lichtstrom bzw. der Lichtausbeute erzielt werden.

Als Quecksilbersatz kommt Zink bzw. Zinkjodid zum Einsatz. Im ersteren Fall können neben hohen Strahlungseffizienzen auch hinreichend hohe Lampenspannungen erzielt werden, was den Betrieb dieser Lampen mit konventionellen Vorschaltgeräten ermöglicht. Beim Ersatz des Hg durch ZnI_2 besteht ein wesentlicher Unterschied in der erzielbaren Lampenspannung, die geringer ist als bei konventionellen quecksilberhaltigen Lampen. Dies erfordert den Betrieb quecksilberfreier und auf Zinkjodid basierten Lampen mit neuartigen, an die veränderten elektrischen Eigenschaften angepassten Vorschaltgeräten.

Neben den experimentellen Untersuchungen zu effizienten Hg-freien Lampenfüllungen wurden eingehende Simulationsrechnungen zum Strahlungsverhalten, insbesondere zum Strahlungstransport, durchgeführt. Ein zentraler Aspekt dieser Arbeiten bestand in der dreidimensionalen (stationären) Modellierung der Lampenplasmen, die eine gezielte Verbesserung der Strahlungseffizienzen ermöglicht. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der thermochemischen Modellierung und Analyse der Lampen, um Aussagen über die im Plasma bestehenden Gasphasenspezies und deren Teilchendichten zu erhalten. Darüber hinaus wurden Wechselwirkungen von Lampenfüllungen mit der Gefäßwand und den Elektroden sowie der Einfluss von Verunreinigungen auf die chemischen Wechselwirkungen und (Transport-) Prozesse in den Entladungen eingehend untersucht.

Die im Verbundprojekt erzielten Ergebnisse stellen eine zentrale Grundlage für die zukünftige Entwicklung quecksilberfreier Hochdruckgasentladungslampen für den Einsatz in der Spezial- und Allgemeinbeleuchtung dar.

1.1 Aufgabenstellung

Das Teilvorhaben „Untersuchungen zur Anwendbarkeit von quecksilberfreien Höchstdruck-Kompaktlampen“ wurde im Philips Forschungslabor Aachen durchgeführt. Ziel war es, zu untersuchen, inwieweit quecksilberfreie Hochdruckgasentladungslampen für Anwendungen in der Spezial- und Allgemeinbeleuchtung realisierbar sind, sowie deren lichttechnische, elektrische und thermische Eigenschaften zu charakterisieren. Dies beinhaltete die Herstellung von verschiedenen Lampen und Vorschaltgeräten, die in einem gewissen Parameterbereich variiert und betrieben wurden. Bei der Definition der Parametergrenzen spielt das Gesamtsystem, bestehend aus Lampe und Vorschaltgerät, eine zentrale Rolle. Ein

wesentliches Ziel des Teilvorhabens bestand daher darin zu untersuchen, welche Konsequenzen die Elimination bzw. der Ersatz von Quecksilber in diesem Lampentyp im Vergleich zu konventionellen Lampen mit sich bringt. Im Unterschied zu dem vom Verbundpartner OSRAM durchgeführten Untersuchungen an Quarzlampen, wurden bei Philips Füllungen in keramischen Entladungsgefäßen (polykristallines Aluminiumoxid, Al_2O_3) studiert. Dies beinhaltete mit Schwerpunkt experimentelle und theoretische Untersuchungen von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lampen, wie z. B. den Einfluss von Lampenfüllungen und -geometrien auf Plasmamparameter (Temperaturen und -dichten) und Wandtemperaturen. Die Simulationsrechnungen wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Plasmaphysik (IPP) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Eingangparameter, wie z. B. Druckverbreiterungskonstanten, wurden am Institut für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf gemessen. Neben der Untersuchung physikalischer Aspekte wurden thermochemische Experimente und Simulationsrechnungen durchgeführt, um Aussagen über das Stabilitäts- und Langzeitverhalten sowie über Korrosionsprozesse zu gewinnen. Diese Aspekte wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des Forschungszentrums Jülich untersucht.

1.2 Voraussetzungen

Der organisatorische Rahmen des Teilvorhabens war das o.a. Verbundprojekt, an dem sich nachstehend aufgeführte Partner beteiligten:

- Dr. H. Hess, Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V. (INP), Greifswald
- Dr. L. Hitzschke, Dr. B. Schalk, OSRAM GmbH, München
- Dr. M. Born, Dr. H. Giese, Dr. U. Niemann, Philips GmbH Forschungslaboratorien Aachen
- Prof. Dr. D. Reiter, Dr. P. Boerner, Institut für Plasmaphysik (IPP), Forschungszentrum Jülich GmbH
- Prof. Dr. K. Hilpert, Dr. M. Ohnesorge, Dr. T. Markus, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energieerzeugung (IWV2), Forschungszentrum Jülich
- Prof. Dr. D. Reiter, Dr. M. Weiss, Dr. H. Schubert, Dr. S. Meier, Institut für Laser- und Plasmaphysik (ILPP), Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Projektträger war das VDI-Technologiezentrum Düsseldorf, Dr. R. Fellenberg, Hr. S. Dohmen. Das Projekt wurde von Dr. H. Hess, INP Greifswald, koordiniert.

Die Mitglieder des Projektbeirats waren Dr. E. Arnold (Heraeus Noblelight GmbH, Hanau), Dr. A. Comberg (Philips GmbH Forschungslaboratorien Aachen), Dipl.-Phys. W. Eichelbrönner (Fa. Osram, München) und Prof. Dr. H. Hofmann (Erco-Leuchten, Lüdenscheid).

1.3 Planung und Ablauf

Das Teilvorhaben wurde vom 01.03.2002 bis zum 28.02.2005 durchgeführt. Auf Wunsch der Projektpartner INP Greifswald, OSRAM und IWW2 wurde die Laufzeit für die entsprechenden Teilvorhaben kostenneutral verlängert. Die Projektleitung des Teilvorhabens bei Philips lag bei Dr. M. Born. Während der Projektlaufzeit wurden insgesamt 5 Verbundtreffen, teilweise mit Beteiligung des Projektbeirats, durchgeführt. Ein Meilenstein im September 2003 gliederte das Projekt in zwei Phasen.

Im ersten Abschnitt stand die sinnvolle Definition und Eingrenzung von Parametern, wie z. B. Lampenfüllungen und -geometrien, sowie lichttechnische und elektrische Messungen an den verschiedenen Lampen im Vordergrund. Dabei wurden Spektren von 3-Linien-, Viellinien- und Molekülstrahlern mit Blick auf möglichst hohe Strahlungseffizienzen studiert. Das Quecksilber wurde durch Zink oder Zinkjodid ersetzt. Als Wandmaterial kam ausschließlich Keramik (polykristallines Aluminiumoxid, Al_2O_3) zum Einsatz. In der zweiten Projekthälfte wurden dann Lampen mit den höchsten Strahlungseffizienzen selektiert, weiter verbessert und thermische Eigenschaften und das Langzeitverhalten untersucht. Eine Auswahl von Lampen wurde dem ILPP für spektroskopische Messungen zur Verfügung gestellt. Hier wurde aus optischen Gründen Saphir als Wandmaterial benutzt.

In der ersten Projekthälfte wurden Rechnungen mit einem vereinfachten Strahlungstransportmodell durchgeführt, um das numerische Verfahren (Iteration von Plasma- und Strahlungstransportrechnung) zu testen. Daneben wurde die Schnittstelle zwischen den Programmen FIDAP und EIRENE implementiert. Im zweiten Abschnitt wurde das numerische Verfahren weiterentwickelt (Abspaltung des optisch dicken Anteils) und die Schnittstelle dementsprechend weiter ausgebaut. Nach dem Test der Algorithmen an bekannten Hg-haltigen Füllungen wurden Rechnungen für Hg-freie Füllungen durchgeführt.

Im ersten Projektabschnitt waren die thermochemischen Untersuchungen mit der Abschätzung von Eingangsdaten für chemische Gleichgewichtsrechnungen ein Schwerpunkt. Dazu wurden mittels bei Philips entwickelter Prozeduren thermodynamische Daten (Bildungsenthalpien, -entropien und spezifische Wärmen) für relevante Gasspezies (reine Phasen sowie Gasphasenkomplexe) entwickelt. Mit Hilfe dieser Daten wurden orientierende Berechnungen zur Gasphasenzusammensetzung sowie zum Korrosions- und Transportverhalten quecksilberfreier Metallhalogenidmischungen durchgeführt. In der zweiten Hälfte wurden die im FZ Jülich experimentell ermittelten Daten mit Methoden der statistischen Thermodynamik nachbearbeitet und für chemische Modellrechnungen verwendet. Schwerpunkt war in diesem Projektabschnitt die Modellierung von Langzeiteffekten (Korrosion des polykristallinen keramischen Wandmaterials, Vorhersage von Wolframtransporten) an quecksilberfreien Lampen.

1.4 Stand von Wissenschaft und Technik

Der in diesem Teilvorhaben untersuchte Ansatz, das giftige Quecksilber durch Zink bzw. Zinkjodid zu ersetzen, baute auf den Ergebnissen in [1] auf, in dem sowohl reine Zn-Entladungen, als auch erste Untersuchungen zu Zn-Entladungen mit einem Zusatz von NaI/DyI₃ beschrieben werden. Nach [2]-[5] spielt neben dem Ersatz des umweltschädlichen Quecksilbers insbesondere die Beibehaltung einer möglichst hohen Strahlungseffizienz eine zentrale Rolle. Ziel des Teilvorhabens war es daher, hoch effiziente Metallhalogenidmischungen zu identifizieren, wobei die Entladungsgefäße auf Grund der

erforderlichen hohen Wandtemperaturen aus polykristallinem Aluminiumoxid (Al_2O_3) bestanden. Für Quarzlampen, die in der Regel deutlich niedrigere Wandtemperaturen aufweisen, wurde der Sachverhalt vom Verbundpartner OSRAM eingehend untersucht.

Beim Ersatz des Quecksilbers steht grundsätzlich die Frage nach der Einstellung einer hinreichend hohen elektrischen Feldstärke bzw. Brennspannung im Vordergrund. Diese wiederum ist notwendig, um den Entladungsstrom und die damit verbundenen Elektrodentemperaturen bzw. -verluste zu begrenzen. Da Zink bzw. Zinkjodid ein anderes Verdampfungsverhalten als Quecksilber aufweisen, erzwingt dies Änderungen der Elektroden- und Entladungsgeometrien sowie der Lampenfüllungen (Metallhalogenide). Darüber hinaus treten neuartige Aspekte der chemischen Wechselwirkungen und Korrosionsprozesse in quecksilberfreien Lampen auf. Diese waren in der Literatur bislang unbekannt, wobei die Wechselwirkungen von NaI/ScI_3 -Füllungen in Quarz bereits vor Durchführung des Projekts untersucht wurden [6], [7]. Für diese Lampen, die Anwendung in der Frontbeleuchtung von Automobilen finden, wurde parallel zu diesem Vorhaben ein zweites BMBF Verbundprojekt erfolgreich durchgeführt [8].

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Entsprechend der unter 1.1 aufgeführten Aufgabenstellung gab es eine enge Zusammenarbeit der Kooperationspartner mit dem Teilvorhaben von Philips. Zentrale Gegenstände waren hier lichttechnische, elektrische und thermische Untersuchungen der bei Philips gefertigten Lampen. Diese Ergebnisse flossen direkt in die Modellierungen der Hg-freien Lampen ein. Dabei wurde das bei Philips verwendete Lampenmodell (FIDAP) mit Blick auf die Strahlungseigenschaften und den Strahlungstransport in enger Zusammenarbeit mit dem IPP entscheidend ausgebaut und verbessert. Durch Weiterentwicklung, Adaption und Integration des vom IPP entwickelten EIRENE Codes konnten erstmalig 3 dimensionale Strahlungsfelder berechnet werden. Am ILPP wurden spektroskopische Untersuchungen an Saphirlampen durchgeführt. Von besonderem Interesse waren hier Eigenschaften ausgewählter Strahlungsübergänge sowie die Ermittlung von Temperatur- und Teilchendichteprofilen. Die hieraus abgeleiteten Größen, wie z. B. Druckverbreiterungskonstanten, dienten als Eingangsparameter für die bei Philips/IPP durchgeführten Simulationsrechnungen. Die vom IWV2 in enger Zusammenarbeit mit Philips durchgeführten chemischen Untersuchungen, wie Auslagerungsexperimente und Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS), waren zentraler Gegenstand für die Ermittlung und Analyse von Korrosionseffekten sowie für die Bestimmung thermochemischer Eingangsparameter für Simulationsrechnungen.

2 Erzielte Ergebnisse

Das Teilvorhaben bei Philips gliederte sich in 3 Schwerpunkte: Experimentelle Untersuchungen an Gasentladungslampen, physikalische Simulationsrechnungen sowie thermochemische Experimente und Modellierungen. Die wesentlichen Ergebnisse werden im folgenden dargestellt.

2.1 Experimentelle Untersuchungen an Hg-freien Hochdrucklampen

Im Teilvorhaben wurden quecksilberfreie Lampen hergestellt und experimentell untersucht. Als Wandmaterial kam dabei polykristallines Aluminiumoxid (PCA) zum Einsatz. Für die spektroskopischen Untersuchungen beim Verbundpartner ILPP wurden Lampen in Saphirgefäßen angefertigt, da das transluzente bzw. streuende Verhalten von PCA eine ortsaufgelöste Vermessung des Lichtbogens nicht zulässt. Abbildung 1 zeigt Beispiele für untersuchte Lampen mit PCA und Saphir als Wandmaterial. Die verwendeten Entladungsgeometrien beider Lampentypen sind durch die in Abbildung 2 dargestellten Parameter gekennzeichnet. Die Elektroden bestehen aus einer Wolframspitze, einem Zwischenstück aus Molybdän sowie einem Niobstift, der als Durchführung dient. Als Schmelzglas wird eine Mischung aus SiO_2 , Al_2O_3 und Seltenerdoxid verwendet. Bei der Herstellung von Saphirlampen wird die Endkonstruktion wie bei den PCA Lampen vorgenommen. Die Endstücke sind mit dem Brenner mit Hilfe eines geeigneten Schmelzglases vakuumdicht verbunden.

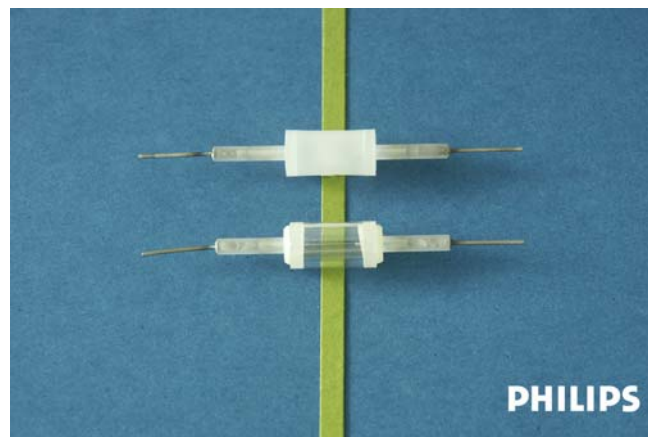


Abbildung 1: Beispiele für untersuchte Lampen mit verschiedenen Wandmaterialien. Oben: polykristallines Aluminiumoxid (PCA). Unten: Saphirbrenner mit Endkonstruktion aus polykristallinem Wandmaterial.

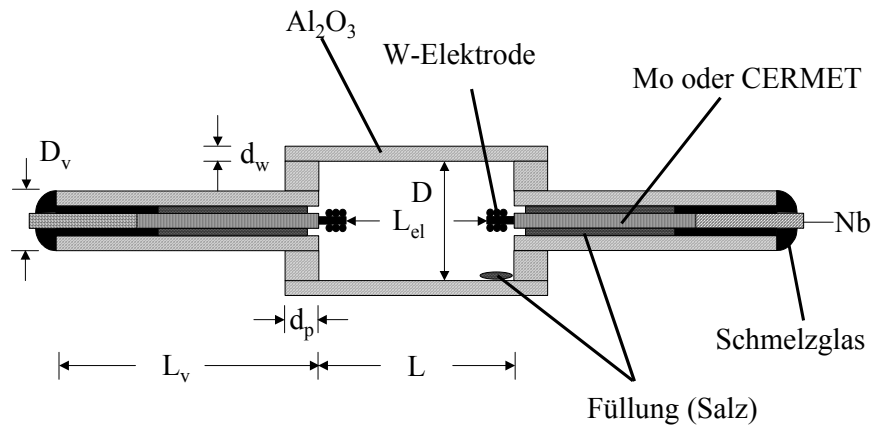


Abbildung 2: Geometrische Parameter von untersuchten Hg-freien Entladungslampen. Der Elektrodenabstand L_{el} ist 2 mm kürzer als die interne Länge L , die ebenso wie der Gefäßinnendurchmesser D variiert wurden. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

In den Experimenten wurden Variationen der Lampenfüllungen, des Innendurchmessers (D) sowie der Brennerlänge (L) bzw. des Elektrodenabstandes (L_{el}) durchgeführt. Die Wahl der Parameter orientierte sich dabei an zwei Aspekten:

a) Die Füllungen deckten die für Hochdrucklampen interessanten Varianten ab:

- NaI / TII / DyI₃ Mischung (MHW), Viellinien- bzw. Molekülstrahler
- NaI / CeI₃ Mischung (NaCe), Viellinien- bzw. Molekülstrahler
- NaI / TII / InI Mischung (HPI), 3-Linienstrahler

Als Quecksilberersatz kam Zink bzw. Zinkjodid zum Einsatz. Startgas war Argon oder Xenon.

b) Zur Beeinflussung lichttechnischer und elektrischer Eigenschaften wurde neben den Füllungen das sogenannte Aspektverhältnisses (L/D) variiert (siehe Tabelle 1). Alle Lampen wurden dabei für eine Leistung von ca. 75 W bis 100 W im Dauerbetrieb ausgelegt, was einem typischen Bereich von Hg-haltigen Referenzlampen entspricht.

Geometrie-Nr.	L/D
1	2.40
2	2.53
3	3.19
4	3.80
5	4.36

Tabelle 1: Geometrische Parameter von untersuchten Hg-freien PCA Lampen

Ziel in der ersten Projekthälfte war es, die unter a) aufgeführten Lampen hinsichtlich ihrer lichttechnischen und elektrischen Parameter zu vermessen und miteinander zu vergleichen. Da die Anwendungen im Bereich der Allgemein- und Spezialbeleuchtung liegen, wurde auch auf eine möglichst gute Farbwiedergabe geachtet. In der zweiten Periode wurden dann detaillierte Untersuchungen, wie z. B. zum Einfluss des Edelgasdrucks sowie zu Lebensdauermessungen der effizientesten Lampen vorgenommen. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der im Vorhaben untersuchten Entladungen. Insgesamt wurden ca. 300 Lampen hergestellt.

Lampen-Typ	Geometrie	Füllung
MZA-1 bis MZA-5	1 bis 5	MHW / Zn / Ar
MZX-1 bis MZX-5	1 bis 5	MHW / Zn / Xe
MIX-1 bis MIX-4	1 bis 4	MHW / ZnI ₂ / Xe
HZX-1	1	HPI / Zn / Xe
HZA-2	2	HPI / Zn / Ar
NZX-1 bis NZX-5	1 bis 5	NaCe / Zn / Xe
NIX-1 bis NIX-5	1 bis 5	NaCe / ZnI ₂ / Xe

Tabelle 2: Untersuchte Hg-freien PCA Lampen. Die Salze und auch das Zink wurden derart dosiert, dass die Lampen gesättigt waren. Im Falle des Zinkjodids waren die Lampen ungesättigt.

Lichttechnische Messungen wurden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Das daran angeschlossene Spektrometer und Auswertungsprogramme lieferten eine Analyse der Energiebilanz im sichtbaren Spektralbereich. Die Lampen, die sich zwecks thermischer Isolation in einem evakuierten Außenkolben befanden, wurden mit Hilfe speziell entwickelter elektronischer Vorschaltgeräte gezündet und bei einer Leistung von 75 W und 100 W kontinuierlich betrieben. Die Ergebnisse dieser Experimente, die teilweise in den Abbildungen 3a bis 3d dargestellt sind, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- a) Die Effizienzen lagen in dem für Metallhalogenidlampen typischen Bereich zwischen ca. 75 lm/W und 100 lm/W. Im Fall der NZX-1 Lampen konnten sogar Werte von bis zu 124 lm/W erreicht werden. Effizienz, Farbwiedergabe und auch Brennspannungen wiesen bei der Verwendung von Xenon anstelle von Argon bessere Werte auf. Tendenziell wurde ein Anstieg der Effizienzen mit steigendem Aspektverhältnis und steigender Leistung beobachtet.
- b) Die Farbwiedergabe nahm mit steigendem Aspektverhältnis bzw. mit steigender Effizienz ab. Bei einer Leistungserhöhung von 75 W auf 100 W wurde eine Verbesserung der Farbwiedergabe erzielt.
- c) Im Fall des Zinks wurden Brennspannungen von mehr als 70 V, teilweise über 100 V, erzielt, während bei der Verwendung von Zinkjodid Werte von 20 V - 35 V gemessen wurden. Tendenziell stieg die Brennspannung mit steigendem Aspektverhältnis, da die elektrische Feldstärke bei konstanter Leistung nahezu unverändert blieb. Im Fall des Zinks nahm die Brennspannung mit steigender Leistung hingegen zu, da die hiermit verbundenen höheren Wandtemperaturen einen Anstieg des Zinkpartialdrucks zur Folge hatten. Eine Leistungssteigerung wirkte sich bei Zinkjodid-haltigen Lampen nur gering auf die Brennspannung aus, da der ungesättigte Zinkjodidpartialdruck nahezu konstant blieb.

d) In der zweiten Projekthälfte wurde insbesondere das Lebensdauerverhalten ausgewählter effizienter Lampen gemessen. Für die Serien NZX und NIX ergibt sich dabei das in Abbildung 3d gezeigte Langzeitverhalten des Lichtstroms bei einer Betriebszeit der Lampen von bis zu ca. 2000 Stunden. Die relativen Lichtströme beziehen sich hierbei auf den jeweiligen Null-Stundenwert. Während im gezeigten Beispiel die mit Zink gefüllten Lampen eine schwache kontinuierliche Abnahme des Lichtstroms zeigen, der nach 2000 Stunden bei ca. 85% liegt, beobachtet man bei den mit Zinkjodid gefüllten Entladungen zunächst eine Zunahme innerhalb der ersten 500 Stunden, im gezeigten Beispiel auf ca. 120%. Danach fällt der Lichtstrom stärker ab und stabilisiert sich unterhalb des Wertes der mit Zink gefüllten Lampen bei ca. 75%. Dieses Verhalten ist sehr stark von der Geometrie und den Bedingungen abhängig, unter denen die Lampen hergestellt wurden. Teilweise wurden deutlich geringere Lumen-Maintenance Werte gemessen (50% nach 2000 h), was durch die Einbringung von Verunreinigungen wie Sauerstoff oder Wasser erklärt werden konnte (siehe Kapitel 2.3).

Insgesamt kann festgestellt werden, das besonders gute lichttechnische Eigenschaften mit einer Mischung aus NaI und CeI_3 (NZX und NIX) erzielt wurden. Hervorzuheben ist dabei deren hohe Effizienz von bis zu 124 lm/W, entsprechend einer Strahlungseffizienz von bis zu 40%. Eine Erhöhung der Leistung von 75 W auf 100 W führte in NZX Lampen zu einem vorteilhaften Anstieg der Brennspannung, beispielsweise von 75 V auf 105 V. Dieser Effekt beruhte auf der mit der Leistungserhöhung einher gehenden Steigerung der Wandtemperatur, die wiederum einen erhöhten Partialdruck des Zinks zur Folge hatte. Mit steigender Leistung wurde außerdem eine Erhöhung des Farbwiedergabeindex auf Werte bis $R_a=80$ beobachtet. Dieser Lampentyp ist daher für die Realisierung Hg-freier und effizienter Hochdrucklampen mit guter Farbwiedergabe besonders interessant.

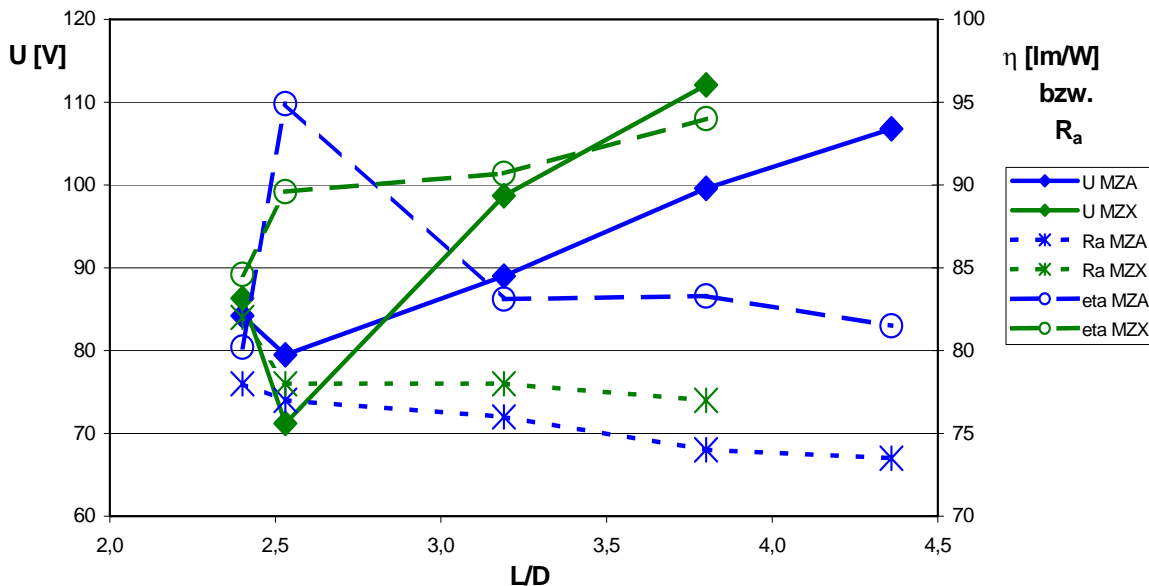


Abbildung 3a: Vergleich von elektrischen und lichttechnischen Eigenschaften Hg-freier Lampen der Serien MZA und MZX als Funktion des Aspektverhältnisses L/D. U: Brennspannung, η : Strahlungseffizienz im sichtbaren Spektralbereich, R_a : Farbwiedergabeindex.

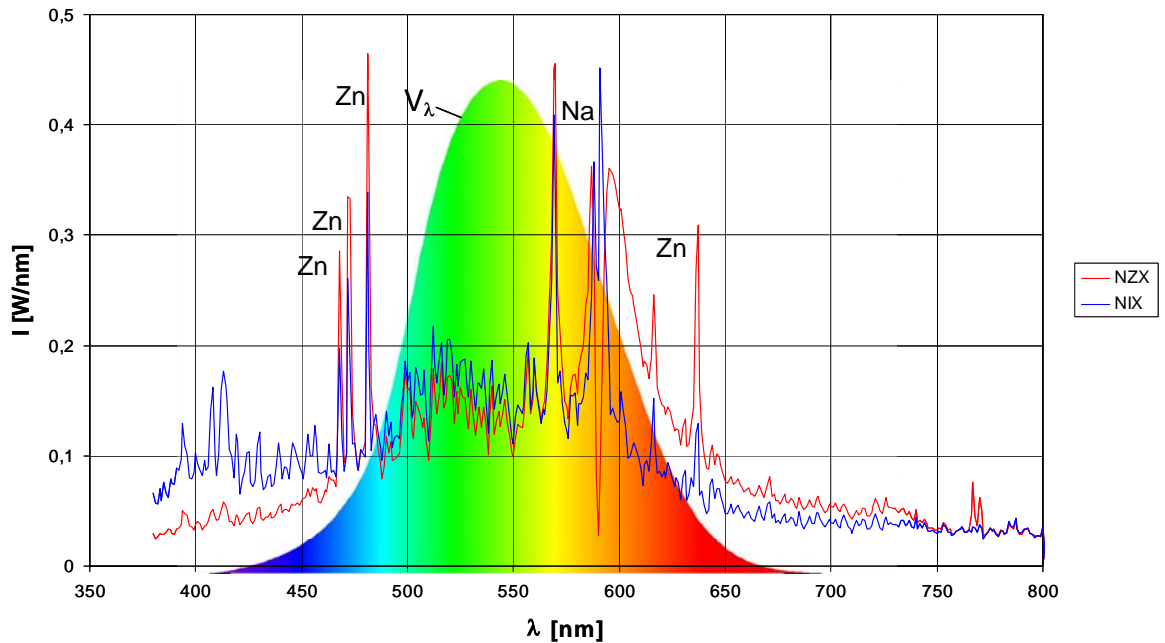


Abbildung 3b: Beispiele von Spektren Hg-freier Lampen der Serien NZX und NIX bei einer Leistung von 100 W. Die Effizienzen betragen $\eta=121$ lm/W (NZX) und $\eta=109$ lm/W (NIX) bei einer Farbwiedergabe von $R_a=79$ (NZX) und $R_a=72$ (NIX) und Brennspannungen von $U=69$ V (NZX) und $U=23$ V (NIX).

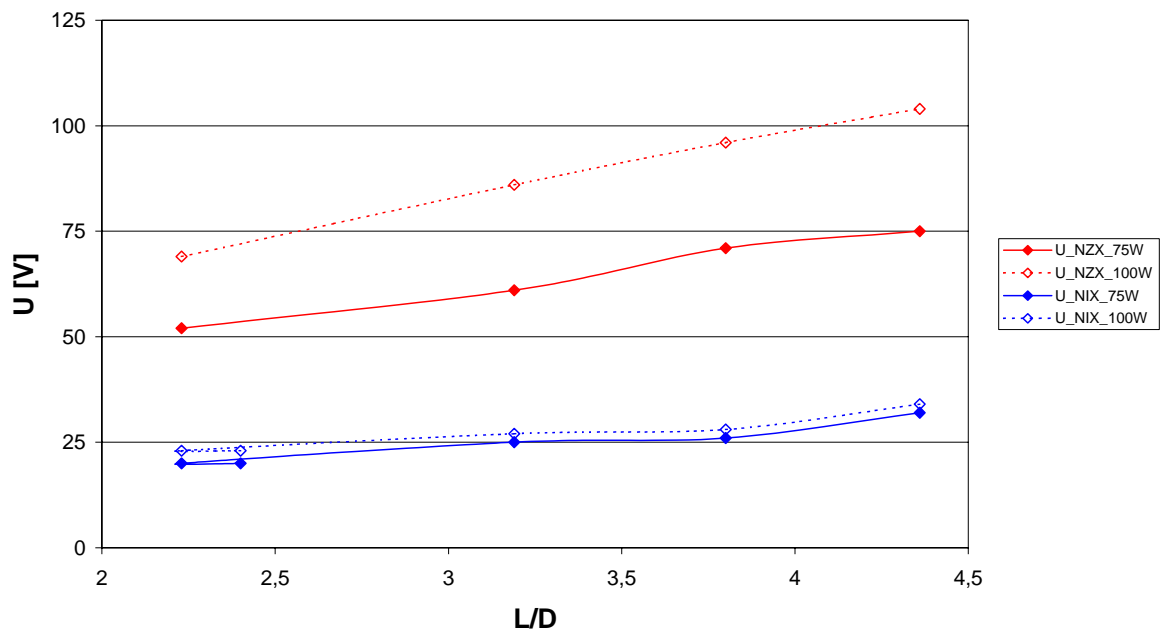


Abbildung 3c: Brennspannungen Hg-freier Lampen der Serien NZX und NIX als Funktion des Aspektverhältnisses L/D und der Lampenleistung (75 W und 100 W).

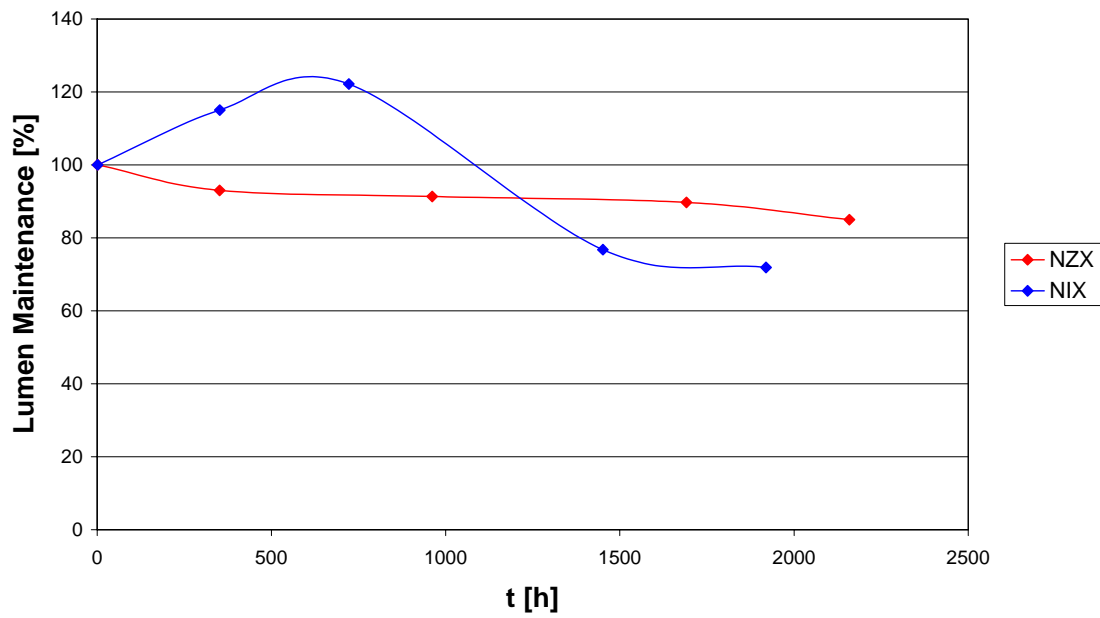


Abbildung 3d: Relativer Verlauf des Lichtstroms ausgewählter Hg-freier Lampen der Serien NZX und NIX mit gleichem Aspektverhältnis als Funktion der Betriebsdauer. Die Lampenleistung beträgt 75 W.

2.2 Physikalische Simulationsrechnungen

Im Rahmen des Teilvorhabens wurden Modellrechnungen der Plasma-Energiebilanz inklusive Auftriebsströmung (Konvektion) mit dem Finite-Elemente-Programm FIDAP (FluId Dynamics Analysis Package) durchgeführt. Als Vorbereitung dieser Rechnungen wurden einerseits diskrete Finite-Elemente-Gitter erstellt und andererseits die Transportkoeffizienten (Materialfunktionen) elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Strahlungsterm (Quell- oder Verlustterm in der Energiebilanz), spezifische Wärmekapazität, Dichte und Viskosität für verschiedene Lampenfüllungen als Funktion der Temperatur berechnet. Exemplarisch dargestellt sind in Abbildung 4 typische Gitter sowie in Abbildung 5 die Wärmeleitfähigkeit und der Strahlungsterm.

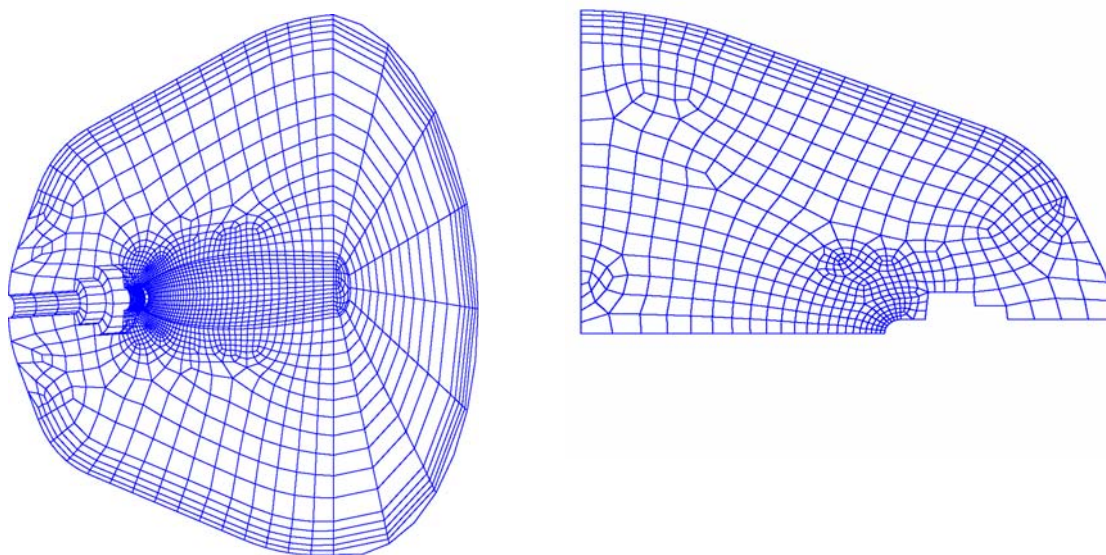


Abbildung 4: Finite Elemente Gitter. Links: 3-D Rechnung. Rechts: 2-D Rechnung.

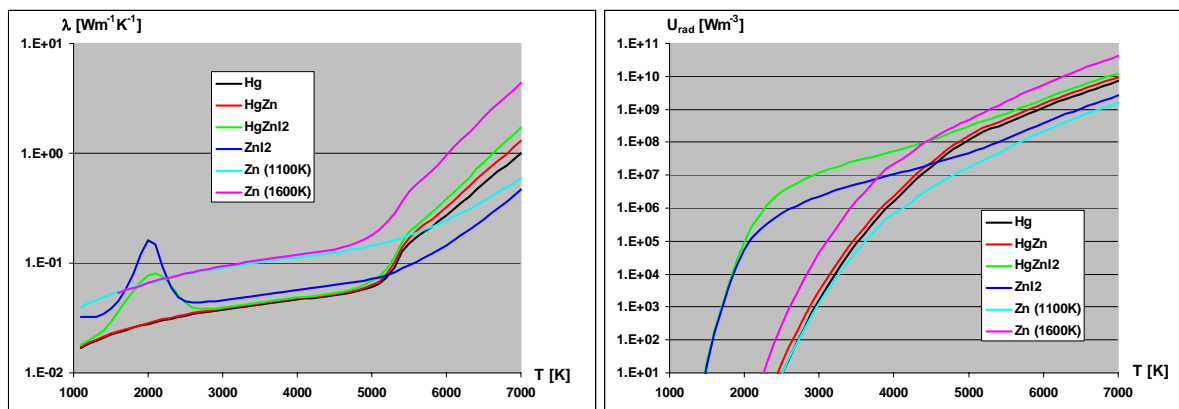


Abbildung 5: Wärmeleitfähigkeit (mit Strahlungsdiffusion) und Emissionsterm.
Links: Wärmeleitfähigkeit für ausgewählte Füllungen.
Rechts: Emissionssterm für ausgewählte Füllungen.

Aus den Materialfunktionen kann man bereits qualitative Aussagen über das Lampenverhalten ableiten, quantitative Aussagen erfordern dagegen vollständige Modellrechnungen, da das Verhalten von Hochdruckgasentladungslampen wesentlich durch die Konvektion beeinflusst wird. Ergebnisse dieser Modellrechnungen sind die Plasmaeigenschaften (insbesondere das Temperaturprofil und die lokalen Teilchendichten) für verschiedene Füllungen. In Abbildung 6 sind berechnete Temperaturprofile für zwei der untersuchten Füllungen dargestellt, wobei unter anderem die in Abbildung 5 dargestellten Materialfunktionen verwendet wurden.

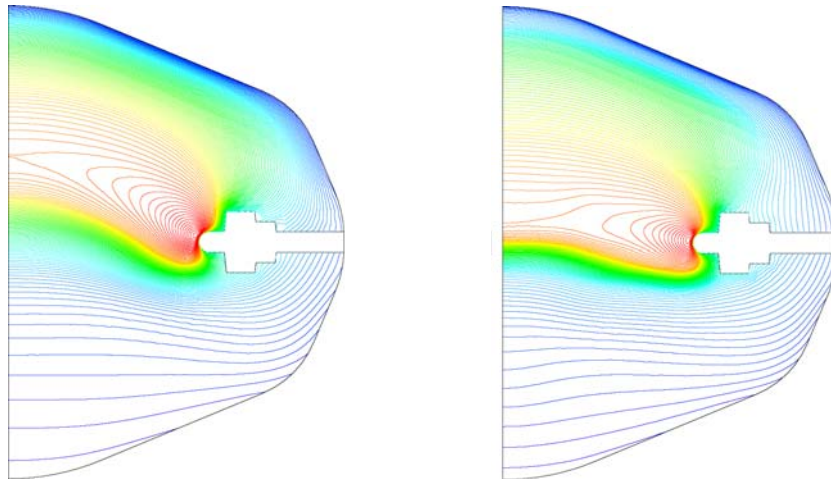


Abbildung 6: Simulierte Temperaturprofile (Isothermen).
Links: Temperaturprofil für reines Hg.
Rechts: Temperaturprofil für die Füllung HgZnI₂.

Die höhere Wärmeleitfähigkeit bewirkt, dass der Bogen der Lampe mit der HgZnI₂-Füllung im Vergleich zur reinen Quecksilber-Füllung weniger stark aus der Lampenmitte ausgelenkt ist.

Implementierung des vereinfachten Strahlungstransports

Die Modellierung der Energiebilanz von Hochdruck-Lampenplasmen erfordert die Berücksichtigung des Strahlungstransports, da dieser (neben der Konvektion) die Temperaturverteilung wesentlich mit bestimmt. Da der Strahlungstransport inhärent nichtlokal ist, erfordert seine Modellierung einen sehr großen numerischen Aufwand. In bisherigen Lampenmodellen wurden daher stets Vereinfachungen angenommen: Entweder wird die Geometrie vereinfacht, d.h. beispielsweise axialsymmetrisch (unendlich langer Zylinder, ohne Elektroden) gerechnet, oder für den Strahlungstransport selbst wird nur eine Näherungslösung („Strahlungsdiffusion“) verwendet. Dabei werden die Photonen mittlerer Reichweite willkürlich entweder dem optisch dicken oder dem optisch dünnen Teil zugeordnet. Dadurch geht die Nichtlokalität des Strahlungstransports verloren. Insbesondere gibt es bei diesem Ansatz keine Absorption von Strahlung in kalten Bereichen der Lampe, was im Modell zu falschen Temperaturverteilungen und damit auch zu falschen Lampeneigenschaften führt.

Die Abbildung 7 zeigt den Vergleich einer Rechnung mit Strahlungsdiffusionsnäherung und einer Rechnung mit Berücksichtigung des Strahlungstransports. Beide Simulationen wurden für eine einfache Füllung (Hg mit Ar als Startgas) durchgeführt. Bei der Rechnung mit Strahlungstransport werden so lange Plasmasimulationen mit dem Finite-Elemente-Programm FIDAP und Strahlungstransport-Rechnungen iteriert, bis sich das Plasma-Temperaturprofil nicht mehr ändert. Für die FIDAP-Rechnungen wurde die dreidimensionale Lampengeometrie zugrunde gelegt, während der Strahlungstransport für eine reduzierte Symmetrie (unendlich langer Zylinder) berechnet wurde. Durch die Verwendung von Sichtfaktoren wird das Ergebnis der Strahlungstransportrechnung pseudo-dreidimensional. Die Berechnungen des Strahlungstransports mit reduzierter Symmetrie wurden u.a. auch als Testfall („benchmark“) für die Strahlungstransport-Rechnungen mit dem Programm EIRENE (vgl. Teilvorhaben des IPP Jülich) verwendet.

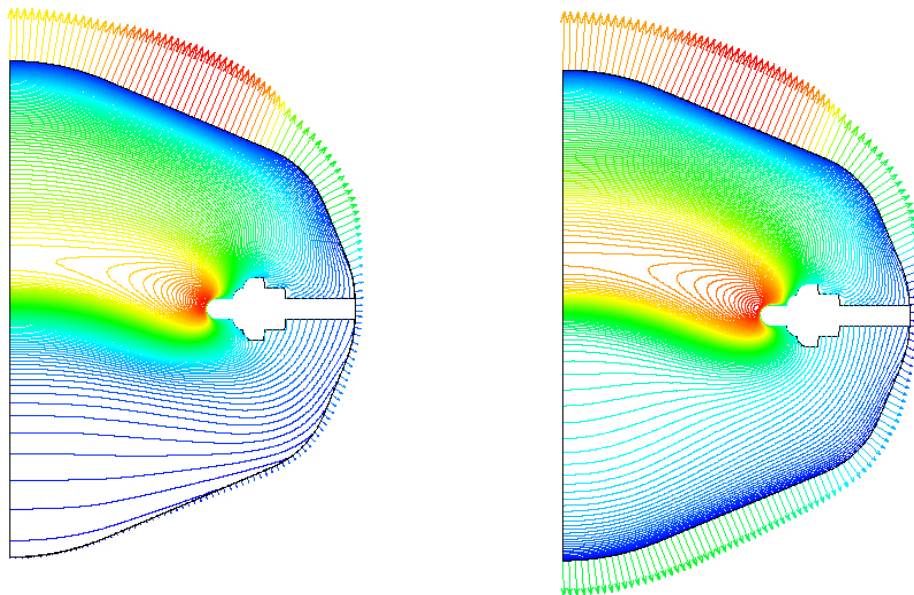


Abbildung 7: Modellierte Temperaturprofile und Wärmeflussvektoren einer Hg-Entladung. Links: ohne Strahlungstransport. Rechts: mit Strahlungstransport.

Anhand der Abbildung 7 erkennt man deutlich den Einfluss des Strahlungstransports, insbesondere der Absorption der Strahlung in kalten Bereichen: Ohne Berücksichtigung des Strahlungstransports erhält man im Bereich unterhalb des Bogens einen ausgedehnten Bereich sehr geringer Temperaturen (ca. 1500 K). Die Berücksichtigung der Absorption von Photonen mittlerer Reichweite führt zu deutlich höheren Temperaturen (>2500 K) im Bereich unterhalb des Bogens. Dies wiederum hat Auswirkungen auf die Verteilung der Wärmeflüsse vom Plasma zur Wand: Ohne Strahlungstransport ist der Wärmefluss zur Wand sehr stark nach oben gerichtet, während die Berücksichtigung der Absorption in den kalten Bereichen der Lampe zu einem signifikanten Wärmefluss auch nach unten führt. Damit ergibt sich eine andere Temperaturverteilung der Wand, die über den Einfluss der Temperatur der kältesten Stelle auf die Plasmazusammensetzung (Verteilung der strahlenden Spezies) zu veränderten Lampeneigenschaften führt. Daher ist für jedes Modell, das nicht nur dem grundlegenden Verständnis der physikalischen Phänomene in Hochdrucklampen, sondern der quantitativen

Vorhersage wirklicher Lampeneigenschaften dient, eine Berücksichtigung des Strahlungstransports in der Plasma-Energiebilanz unabdingbar.

Der Einfluss der durch den Strahlungstransport modifizierten Wärmeflüsse auf die Wandtemperaturverteilung ist in Abbildung 8 dargestellt: Durch die Umverteilung des Wärmeflusses nach unten sind die Wandtemperaturen oberhalb des Bogens reduziert, während im Bereich der kältesten Stelle (unten) die Temperaturen deutlich erhöht sind (ca. 100 K).

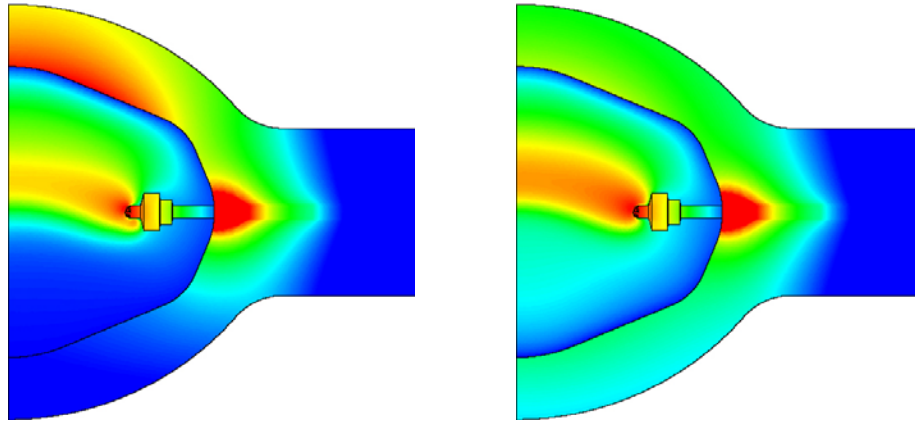


Abbildung 8: Modellierte Plasma- und Wandtemperaturprofile einer Hg-Entladung.
Links: ohne Strahlungstransport. Rechts: mit Strahlungstransport.

Kopplung der Plasmasimulation an den 3-D Strahlungstransport

Ein wesentlicher Bestandteil der physikalischen Modellierung im Rahmen des Verbundes ist die Kopplung der Plasmasimulationen (Finite-Elemente Programm FIDAP) und der Monte-Carlo Berechnung des Strahlungstransports in realen dreidimensionalen Lampengeometrien (Programm EIRENE). Analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise (Iteration von FIDAP und einfachem Strahlungstransportprogramm) ist eine mehrfache Iteration zwischen EIRENE und FIDAP notwendig für die Berechnung einer selbstkonsistenten Lösung.

Hierfür war es erforderlich, einerseits die Lampengeometrie und die Ergebnisse der FIDAP Rechnungen (Temperaturverteilung und Teilchendichten der für den Strahlungstransport relevanten Spezies) von FIDAP nach EIRENE zu übertragen, und andererseits die mit der Monte-Carlo-Simulation berechnete Verteilung der Netto-Emission von EIRENE nach FIDAP zurück zu übertragen.

Der Datenaustausch zwischen beiden Programmen ist in Abbildung 9 skizziert: Nach einer ersten Plasmasimulation (mit Strahlungsdiffusion oder vereinfachtem Strahlungstransport) wurden die Temperaturen und Teilchendichten für alle Gitterknoten an das Monte-Carlo-Programm übergeben. Mit diesen Eingangsgrößen wurde dann der Strahlungstransport berechnet. Als Ausgabegröße ergab sich der Netto-Emissionsterm, der als Eingangsgröße für die nächste Plasmasimulation verwendet wurde. Dieses Schema wurde so lange iteriert, bis sich die Temperaturverteilung stabilisierte.

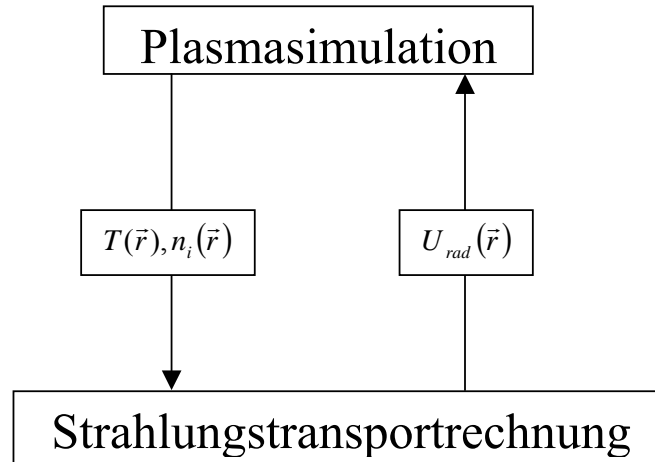


Abbildung 9: Datenaustausch zwischen den Programmen FIDAP und EIRENE.

In Abbildung 10a und 10b ist das Ergebnis einer 3-D Strahlungstransportrechnung mit dem Programm EIRENE dargestellt. In diesem Beispiel wurde eine reine Hg/Ar Füllung zugrunde gelegt. Das erste Teilbild zeigt die mit FIDAP berechnete Temperaturverteilung, die weiteren Teilbilder die mit EIRENE ermittelte Verteilung der Emission, Absorption und Netto-Emission. Letztere wird an das Programm FIDAP zurückgegeben und bei der folgenden Plasm simulation als Strahlungsterm in der Energiegleichung verwendet

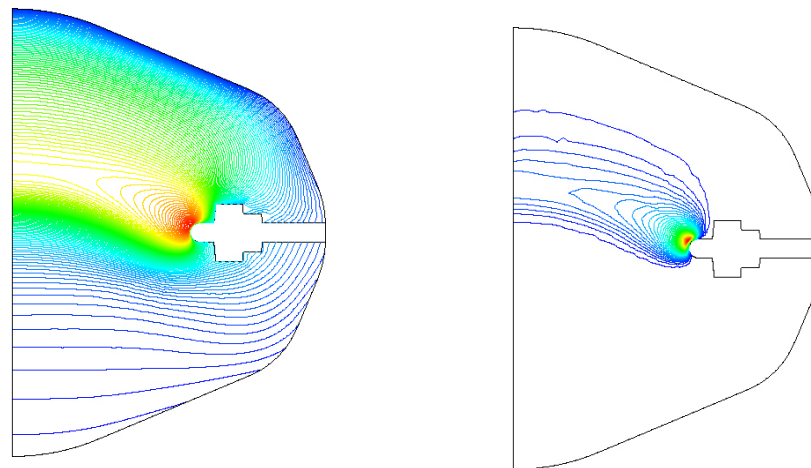


Abbildung 10a: Modelliertes Temperaturprofil und Strahlungsterm einer Hg Entladung.
Links: Temperaturverteilung. Rechts: Emission.

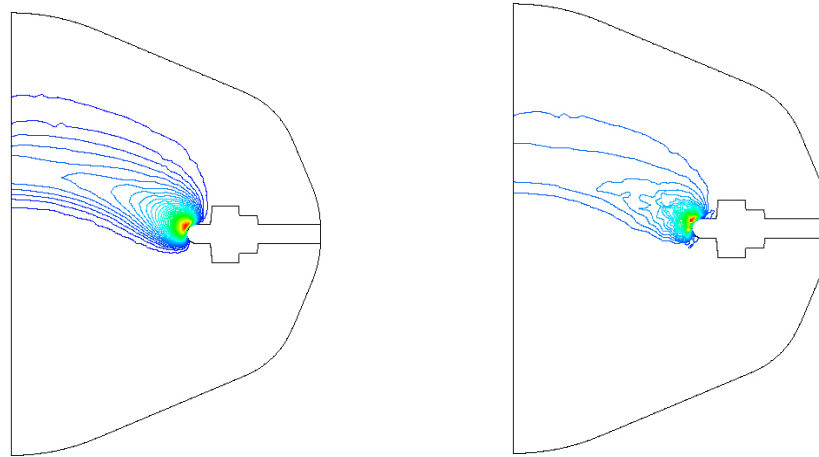


Abbildung 10b: Strahlungsterme einer Hg Entladung.
Links: Absorption. Rechts: Netto-Emission.

Die Werte der Netto-Emission waren zunächst noch stark verrauscht, so dass das Konvergenzverhalten der Plasmasimulation problematisch war. Zur Verbesserung der Konvergenz von Iterationen der Plasmasimulationen und der Berechnung des Strahlungstransportes wurde dann der optisch dicke Teil des Strahlungsfeldes separiert und als Wärmeleitfähigkeit beschrieben. Die Schnittstelle zwischen FIDAP und EIRENE wurde im Hinblick darauf erweitert: Neben der totalen Absorption wurde auch der optisch dicke und dünne Anteil der Absorption berechnet. Aus dem optisch dünnen Anteil wurde die Nettoemission ermittelt, aus dem optischen dicken Anteil der Beitrag κ_{rad} zur effektiven Wärmeleitfähigkeit. Auch für die Berechnung des Strahlungstransportes selbst ist diese Separation erforderlich, weil die Reichweite der optisch dicken Photonen so kurz ist, dass eine hinreichend feine Diskretisierung praktisch nicht möglich ist. Diese Sonderbehandlung des optisch dicken Anteils der Strahlung ist jedoch nicht mit der Strahlungsdiffusionsnäherung zu verwechseln. Dort werden alle nicht optisch dicken Photonen als optisch dünn betrachtet, während hier für alle nicht optisch dicken Photonen der vollständige Strahlungstransport berechnet wird. Bei der Iteration von FIDAP-Simulationen mit dem vereinfachten Strahlungstransportprogramm (unendlich langer Zylinder) wurde diese Separation des optisch dicken Anteils bereits im Vorfeld erfolgreich getestet.

Auch die mittels Abspaltung des optisch dicken Anteils berechnete Netto-Emission weist ein Rauschen auf, das typisch für Monte-Carlo Rechnungen ist. Mit verbesserter Statistik lässt sich das Rauschen verringern und damit die Konvergenz der gekoppelten Plasma- und Strahlungstransportrechnungen weiter verbessern. Die für eine verbesserte Statistik erforderliche große Rechenzeit lässt sich reduzieren, indem man bei optisch dicken Linien das Linienzentrum aus der Berechnung der effektiven Wärmeleitung herausnimmt. Dies ist gerechtfertigt, da im Linienzentrum effektiv kein Transport stattfindet („core-saturation“). Da andererseits der wesentliche Beitrag des Linienprofils in der Nachbarschaft des Linienzentrums liegt, kann hier erheblich Rechenzeit eingespart werden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 11 für die Resonanzlinie des Zinks bei $\lambda=214$ nm veranschaulicht. In dem in Abbildung 11 hervorgehobenen Bereich liegen 97% des Linienprofils, der Beitrag zum Integral ist jedoch vernachlässigbar.

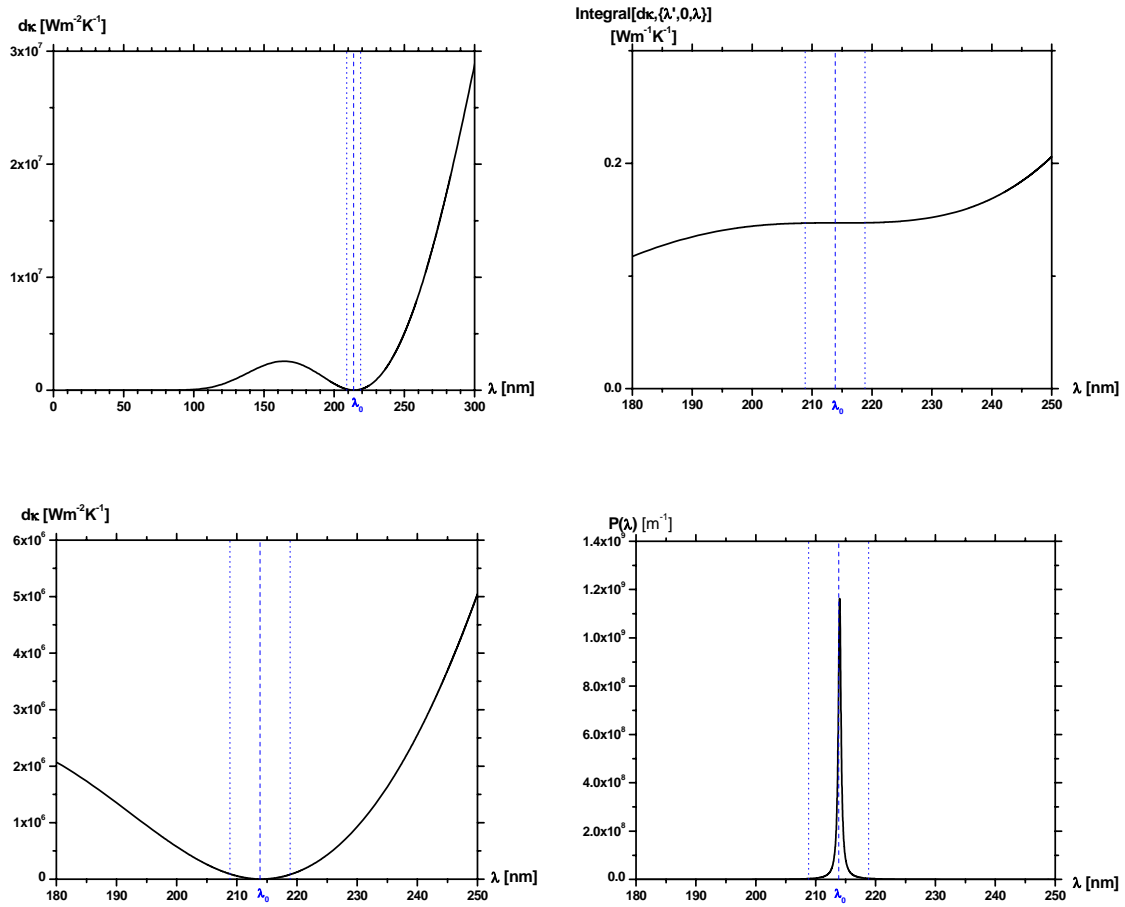


Abbildung 11: Berechnung der Größe κ_{rad} und Linienprofil der Zn-Resonanzlinie.
 Links oben: Spektraler Beitrag. Rechts oben: Integral.
 Links unten: Spektraler Beitrag. Rechts unten: Linienprofil.

2.3 Thermochemische Experimente und Untersuchungen

Abschätzung von Eingangsdaten für thermochemische Gleichgewichtsrechnungen

Zur Verbesserung der lichttechnischen Eigenschaften Hg-freier Metallhalogenidlampen ist eine möglichst genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphase erforderlich. Für entsprechende thermochemische Berechnungen werden als Eingangsdaten konsistente thermodynamische Datensätze reiner Phasen sowie Informationen über die Bildungswahrscheinlichkeit sogenannter Heterokomplexe benötigt.

Nach jeweils umfangreichen Literaturrecherchen wurden erstere durch Benutzung des bei Philips entwickelten Abschätzungsprogramms TEDY verifiziert, letztere unter zusätzlicher Verwendung von Standardformeln der statistischen Thermodynamik mit Hilfe der Philips-Prozedur HALCOM ermittelt.

Bildungsenthalpien reiner Verbindungen sowie von Gasphasenkomplexen wurden mit Hilfe eines von Philips entwickelten Verfahrens auf der Basis der Elektronegativitätsdifferenz homologer Reihen von Verbindungen ermittelt. Die nach TEDY-Optimierung erhaltenen atomaren Bildungsenthalpien von InX_n -, TlX_n -, DyX_n - und ZnX_n -Verbindungen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{In}, \text{Tl}, \text{Dy}$: $n = 1-3$; Zn : $n = 1-2$) wurden als Funktion der Elektronegativität des Halogenids linearisiert dargestellt. Abweichungen von der Linearität ergaben Hinweise auf in ihrer Qualität zu überprüfende Eingangsdaten. So sind die Literaturwerte der Bildungsenthalpien von $\text{InBr}(\text{g})$ und $\text{InBr}_2(\text{g})$ als zu stabil anzunehmen, ferner erschien der Wert für $\text{DyI}_3(\text{g})$ vergleichsweise hoch – möglicherweise ein Indiz für ein inkongruentes Referenzsystem. Die Bildungsenthalpien von TlX - und ZnX_2 -Verbindungen ergaben im Rahmen der Messgenauigkeit konsistente Datensätze.

Die für die Homokomplex-Bildung (Dimerisierung) nach HALCOM-Bearbeitung erhaltenen Enthalpiewerte gasförmiger InX_n -, TlX -, LnX_3 - und ZnX_2 -Verbindungen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$; In : $n = 1-3$) wurden als Funktion der Elektronegativität des jeweiligen Halogenids aufgetragen. Auch in diesem Fall lieferten Abweichungen von der Linearität wichtige Informationen zu möglichen Schwachstellen bei den Eingangsdaten. In den betrachteten Fällen fielen die experimentell ermittelten Dimerisierungsenthalpien von $\text{InCl}_3(\text{g})$ und $\text{InF}_3(\text{g})$ aus dem Rahmen, außerdem standen die Komplexbildungswärmen von $\text{DyBr}_3(\text{g})$ und $\text{DyI}_3(\text{g})$ im Widerspruch zu denen der benachbarten Elementen Tb und Ho. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten bestand dagegen im Falle der TlX - und ZnX_2 -Verbindungen.

Die im Rahmen des Projekts experimentell ermittelten Daten zur Bildung von Heterokomplexen wurden ebenfalls der HALCOM-Prozedur unterworfen und zusammen mit daraus abgeleiteten Daten für InDyX_4 -, TlDyX_4 -, TlNaX_2 -, NaZnX_3 - und NaCeX_4 -Komplexe ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in die Philips-Datenbank zur Ausführung chemischer Gleichgewichtsberechnungen überführt.

Auswertung experimenteller Daten

Am IWW2 des FZ Jülich wurden mit Hilfe der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) die folgenden Metallhalogenid-Systeme untersucht:

- NaI-DyI₃-TII,
- NaI-DyI₃-InI,
- NaI-InI-TII und
- NaI-CeI₃

Dabei wurde die jeweilige Zusammensetzung der Gasphase bestimmt, die im Gleichgewicht mit der entsprechenden kondensierten Phase steht. Des Weiteren wurden Partialdrücke bestimmt, aus denen thermodynamische Daten (ΔG , ΔH , ΔS) abgeleitet wurden. Neben den Daten für die Verdampfung der Metallhalogenide sind Daten für die Wechselwirkungen in der Gasphase und in der Schmelze notwendig. In einer Gasphase, die verschiedene Metallhalogenide $MX_n(g)$ und $M'X_m(g)$ enthält, kommt es zur Bildung von Heterokomplexen der Form $MM'X_{n+m}(g)$ und $M_2M'X_{2n+m}(g)$. In einer Metallhalogenid-Schmelze wirken sich durch Wechselwirkung reduzierte Aktivitäten der Komponenten erniedrigend auf die Partialdrücke über der Schmelze aus.

Für die Bildung der Heterokomplexe $InDyI_4(g)$, $TlDyI_4(g)$, $InNaI_2(g)$, $TlNaI_2(g)$, $InTlI_2(g)$, $NaCeI_4(g)$ und $Na_2CeI_5(g)$ wurden erstmals thermodynamische Daten bestimmt. Diese Heterokomplexe bewirken bei der Anwendung in Metallhalogenid-Entladungslampen eine Erhöhung der Teilchendichte im Plasma und tragen somit zur Effizienzsteigerung bei. Mit den bereits bekannten Daten zu den Komplexen $NaDyI_4(g)$ und $Na_2DyI_5(g)$ [9] konnten die Informationen zur Wechselwirkung in der Gasphase für die betrachteten Lampensysteme komplettiert werden, so dass die Datengrundlage für Modellrechnungen erheblich verbessert wurde.

Des Weiteren wurde das Verdampfungsverhalten der reinen Substanzen InI und TII untersucht, da hierzu in der Literatur keine verlässlichen Daten vorlagen. Ferner wurden die parallel zur Heterokomplexbildung ablaufenden Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen für alle Systeme ausgewertet; aus der guten Übereinstimmung mit Literaturdaten sowie ihrer Reproduzierbarkeit kann auf eine hohe Güte der Daten für die Heterokomplexbildung geschlossen werden. Ferner wurden unabhängige Auswerteverfahren nach den Methoden des 2. und des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik angewendet, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten. Die experimentellen Ergebnisse zum System NaI-CeI₃ sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{J}{molK}$	$\frac{J}{molK}$
$CeI_3(s) \rightleftharpoons CeI_3(g)$	261,85	107,61	278,28	312,06	163,95	191,81
$2CeI_3(s) \rightleftharpoons (CeI_3)_2(g)$	354,64	148,85	376,59	426,75	218,75	254,95
$2CeI_3(g) \rightleftharpoons (CeI_3)_2(g)$	-169,06	-66,38	-179,98	-197,37	-109,14	-128,67
$NaI(g) + CeI_3(g) \rightleftharpoons NaCeI_4(g)$	-181,15	-94,02	-	-188,64	-99,69	-113,64
$NaI(g) + CeI_3(s) \rightleftharpoons NaCeI_4(g)$	82,06	22,56	-	-	67,44	-
$2NaI(g) + CeI_3(g) \rightleftharpoons Na_2CeI_5(g)$	-320,47	-146,59	-	-	-203,60	-
$NaI(g) + NaCeI_4(g) \rightleftharpoons Na_2CeI_5(g)$	-141,98	-51,58	-	-	-106,41	-
$2NaI(g) \rightleftharpoons (NaI)_2(g)$	-160,02	-74,18	-156,31	-173,93	-107,53	-100,16

Tabelle 3: Thermodynamische Daten aus KEMS-Messungen am Reaktionssystem NaI-CeI₃.

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie konnten chemische Aktivitäten für das wichtige System NaI-CeI₃ ermittelt werden. Zuvor wurde das Phasendiagramm des Systems mittels Differenz-Thermo-Analyse (DTA) bestimmt; dabei stellte sich heraus, dass es sich um ein einfaches eutektisches System mit dem Eutektikum bei X_{NaI} = 0,70 handelt. Mit der Kenntnis der Phasengrenzen konnten gezielte Messungen der Aktivitäten erfolgen. Die aufgrund geringer Partialdrücke nicht immer messbaren Aktivitäten der Komponente CeI₃ wurden mittels Gibbs-Duhem-Integration aus den NaI-Aktivitäten berechnet. Die Integralen Freien Exzessenthalpien sowie der Cer-Gesamtverstärkungsfaktor des Systems wurden ermittelt. Die Gesamtverstärkung beinhaltet die Wechselwirkungen in der Schmelze und in der Gasphase. Die erhaltenen Datensätze (Phasendiagramm, Aktivitäten) wurden mit Hilfe des FACTSage™ Optimizers evaluiert (vgl. Abbildung 12) und nach Implementierung in der zugehörigen Datenbank ebenfalls für Modellrechnungen verwendet.

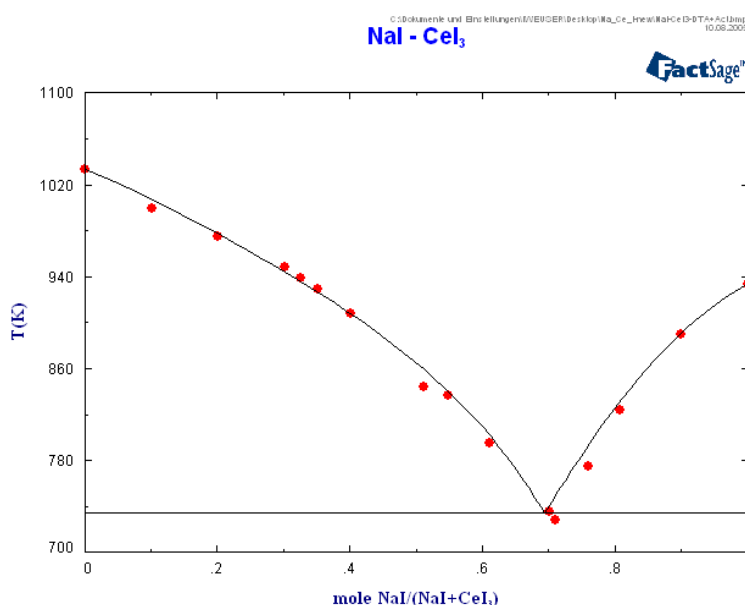


Abbildung 12: Optimierung des Systems NaI-CeI₃ aus Phasendiagramm- und Aktivitätsbestimmungen mittels FACTSage™.

Die Wechselwirkungen der Hg-Ersatzkomponente Zink wurden mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie am System Zn-NaI-CeI₃ erstmalig untersucht. Es konnte eine geringe Reduktion von CeI₃ durch Zn festgestellt werden, die zur Bildung von ZnI₂ führt. Bei Verdampfungsuntersuchungen an der ternären Mischung konnte die Entstehung eines Heterokomplexes der Form ZnNaI₃(g) nachgewiesen werden, die sekundär aus der Reaktion des gebildeten ZnI₂(g) mit NaI(g) resultiert.

Die im FZ Jülich erhaltenen Rohdaten zum Verdampfungsverhalten von InI und TlI sowie zur Thermodynamik der oben genannten Heterosysteme wurden nachbearbeitet und die resultierenden Datensätze in die Philips-Datenbank überführt. In Abbildungen 13 und 14 sind beispielhaft die daraus mit Hilfe bestehender thermochemischer Software berechneten Partialdrücke über jeweils equimolaren Mischungen von NaI und TlI sowie NaI und ZnI₂ wiedergegeben; für die Heterokomplexe NaTlI₂ und NaZnI₃ sind zusätzlich die Abweichungen zur HALCOM-Abschätzung (gestrichelt) dargestellt.

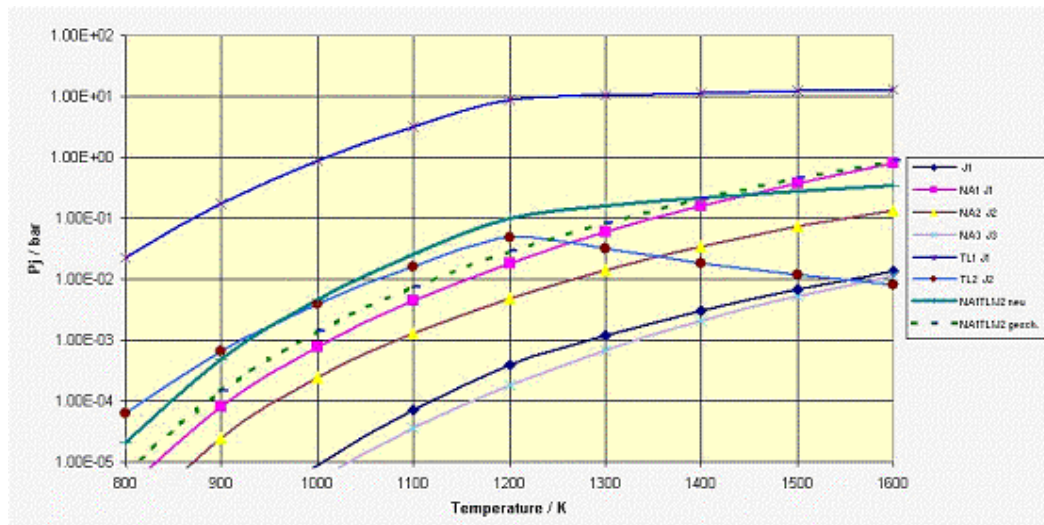


Abbildung 13: Partialdrücke über equimolarer NaI-TlI Mischung als Funktion typischer Wandtemperaturen (gestrichelt: HALCOM-Schätzwert für Heterokomplex NaTlI₂).

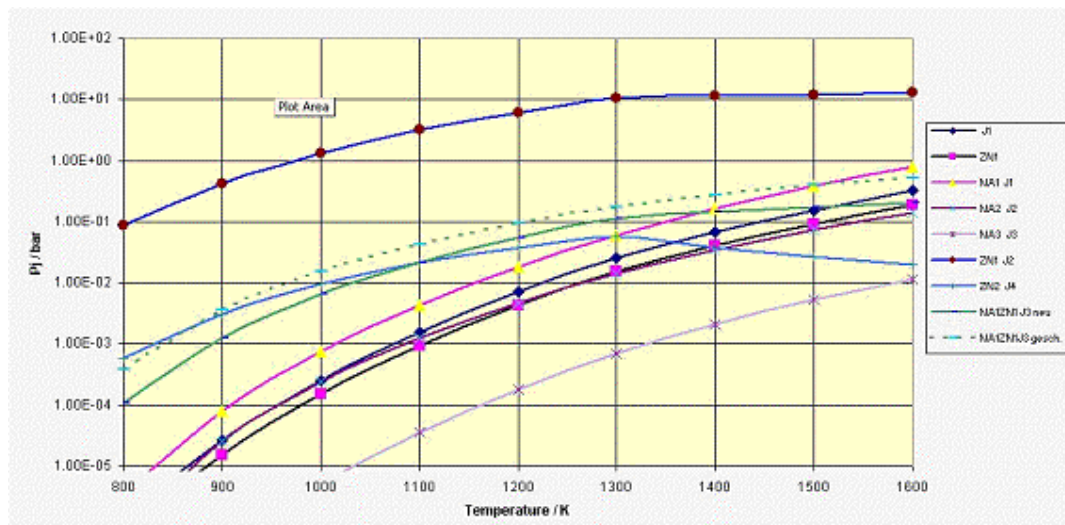


Abbildung 14: Partialdrücke über equimolarer NaI-ZnI₂ Mischung als Funktion typischer Wandtemperaturen (gestrichelt: HALCOM-Schätzwert für Heterokomplex NaZnI₃).

Thermochemische Berechnungen an Hg-freien Lampenfüllungen

Thermochemische Gleichgewichtsrechnungen wurden für folgende quecksilberfreie Lampenfüllungen durchgeführt:

- NaI/TII/DyI₃-Mischung (MHW) mit Quecksilberersatz Zn bzw. ZnI₂
- NaI/CeI₃-Mischung (NaCe) mit Quecksilberersatz Zn
- NaI/TII/InI-Mischung (HPI) mit Quecksilberersatz Zn

Ein Vergleich der Gasphasenzusammensetzungen im Bereich typischer Wandtemperaturen über den eingesetzten MHW-Füllungen in Gegenwart von Zn (Abbildung 15) bzw. ZnI₂ (Abbildung 16) verdeutlicht den spezifischen Einfluss der Quecksilberersatzstoffe: Im Vergleich zu ZnI₂-haltigen Füllungen nimmt bei Verwendung von metallischem Zink die Menge niedervalenter Spezies, z.B. DyI₂, in der Gasphase zu, gleichzeitig nimmt der Gehalt an freiem Halogen (atomares Jod) stark ab. In Abbildung 17 sind die Partialdrücke über der lichttechnisch herausragenden NaI/CeI₃-Mischung in Gegenwart von Zn dargestellt; auffällig ist dabei der vergleichsweise stabile Gasphasenkomplex NaCeI₄, der wesentlich zur guten Farbwiedergabe der Lampe beiträgt. Aus einem Vergleich der Element-Summendrücke im Bereich von Wand- und Plasmatemperaturen der Systeme NaI-CeI₃-Zn und NaI-CeI₃-ZnI₂ (Abbildung 18) mit lichttechnischen Messungen an PCA-Lampen ist abzuleiten, dass die bei Zn-Zusatz ($T_c = 1150 \text{ K} / \Phi = 12102 \text{ lm}$) gegenüber ZnI₂-Zusatz ($T_c = 1150 \text{ K} / \Phi = 11412 \text{ lm}$) beobachteten höheren Lichtausbeuten durch die durch den im ersteren Fall um 2 Größenordnungen höheren Zn-Summendruck bedingte Anhebung der Na- bzw. Ce-Summendrücke verursacht wird.

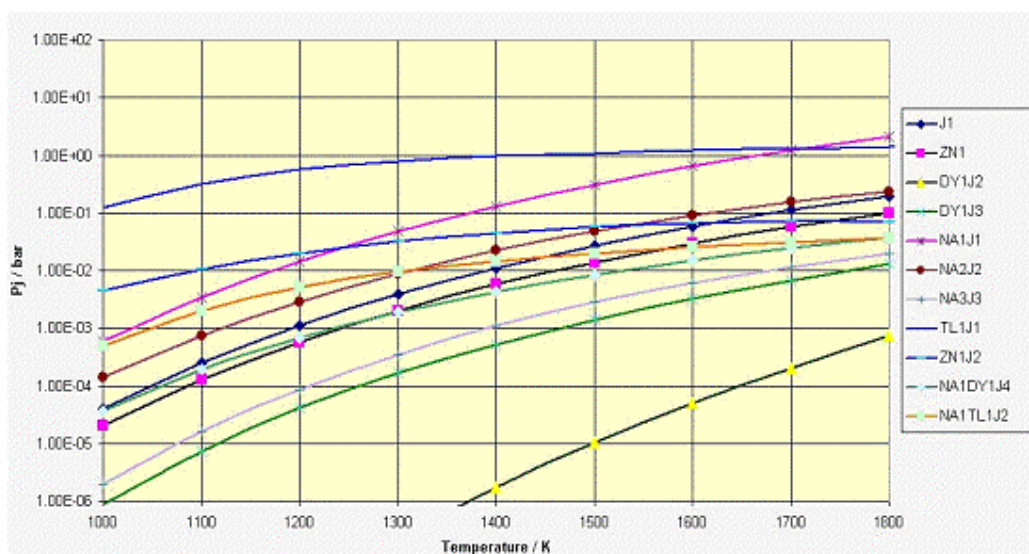


Abbildung 15: Partialdrücke über MHW (NaI-DyI₃-TII) Füllung mit ZnI₂-Zusatz als Funktion typischer Wandtemperaturen.

In allen Fällen wurde zusätzlich, abhängig von der eingesetzten Füllung, das Auftreten neuartiger Zn-haltiger Gasphasenkomplexe, z.B. NaZnI₃ und ZnDyI₅, beobachtet. Diese bewirken ebenfalls, im Vergleich zu quecksilberhaltigen Lampen, eine lichttechnisch vorteilhafte Anhebung der Na- und Ln (Ln = Dy, Ce)-Teilchendichten in der Gasphase.

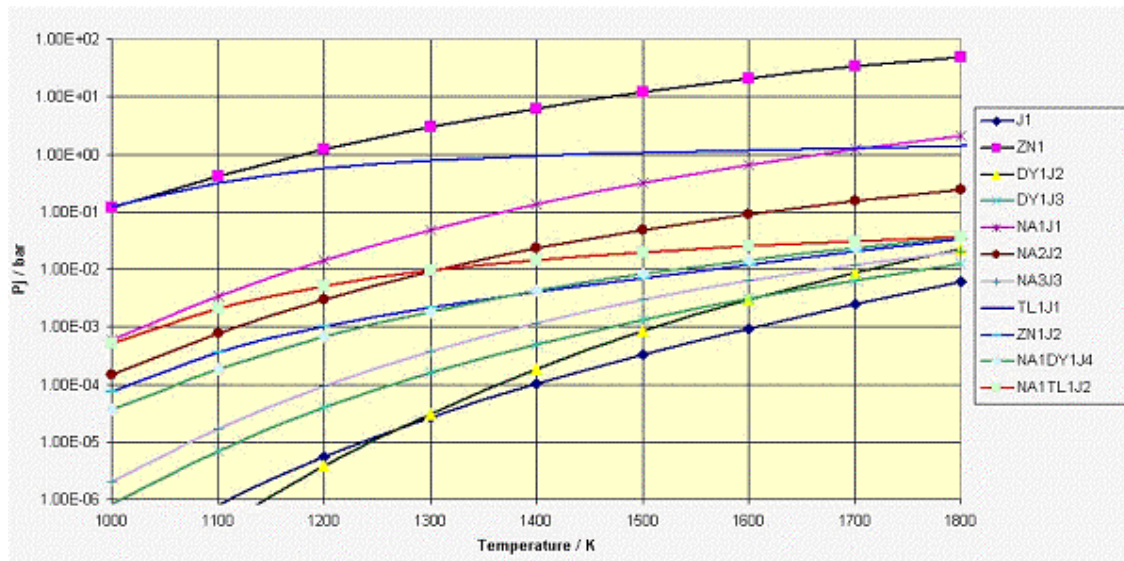


Abbildung 16: Partialdrücke über MHW (NaI-DyI₃-TII) Füllung mit Zn-Zusatz als Funktion typischer Wandtemperaturen.

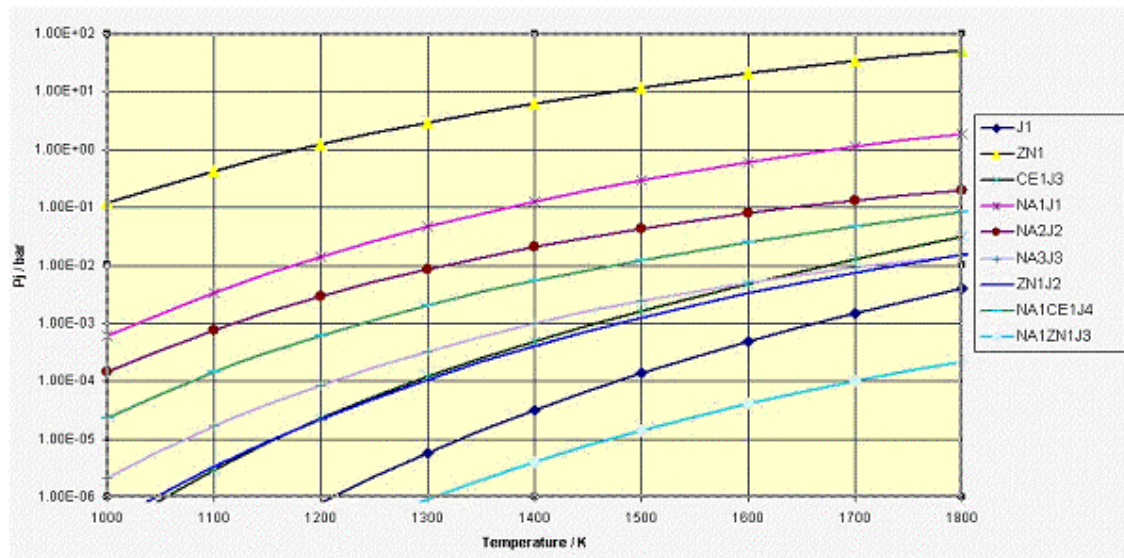


Abbildung 17: Partialdrücke über NaCe (NaI-CeI₃) Füllung mit Zn-Zusatz als Funktion typischer Wandtemperaturen.

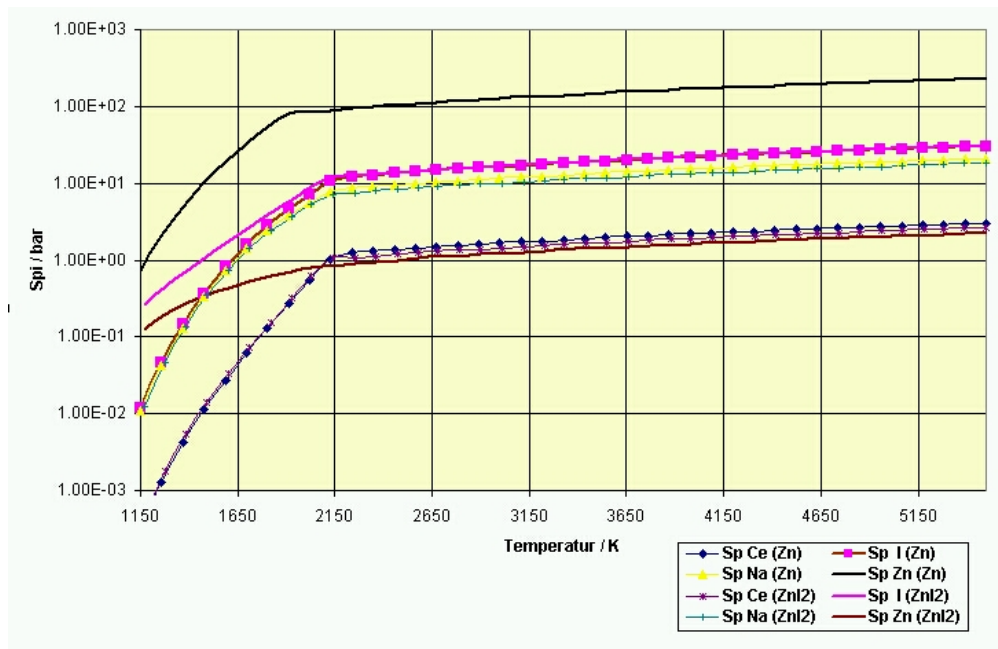


Abbildung 18: Element-Summendrücke zwischen Wand und Plasma über NaCe (NaI-CeI₃) Füllung mit Zn bzw. ZnI₂ -Zusatz.

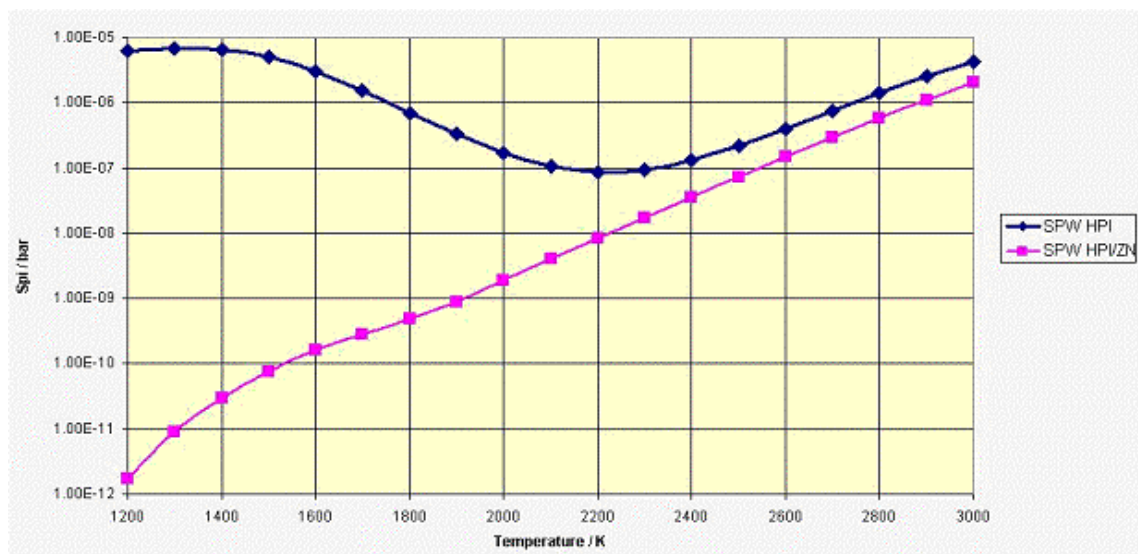


Abbildung 19: Wolfram-Summendrücke zwischen Wand und Elektrodenspitze über HPI (NaI-TII-InI) Füllung bei Verwendung von Hg bzw. Zn.

Bei Kenntnis der Excessfunktionen der binären Randsysteme einer Salzmischung lassen sich aus thermochemischen Rechnungen auch Vorhersagen über Folgereaktionen wie die Langzeitkorrosion des Wandmaterials und zu erwartende chemische Transporte von Lampenmaterialien (z. B. Wolfram) ableiten. In Abbildung 19 sind in mit HPI Mischungen (NaI/TII/InI) gefüllten Lampen im Temperaturfeld zwischen Wand und Elektroden spitze auftretende Wolframsummendrucke dargestellt: Während in quecksilberhaltigen Lampen wegen des Fehlens sauerstoffbindender Komponenten ein regenerativer Wolfram-Kreisprozess mit positiver Auswirkung auf die Lumen-Maintenance aufrechterhalten werden kann (hohe Wolframkonzentrationen im Wandbereich), verändert sich die Transportcharakteristik bei Verwendung des sauerstoffbindenden Zinks derart, dass zur Wand transportiertes Wolfram nicht wieder zu den Elektroden zurückgeführt werden kann. Da der Transport auf einem sehr niedrigen Niveau stattfindet, sollte das Abschwärzungsverhalten dadurch jedoch nicht wesentlich beeinflusst werden.

Korrosionsuntersuchungen

Das Korrosionsverhalten von in Hg-freien Hochdrucklampen eingesetzten Metallhalogenidsystemen sowie dem als Quecksilberersatz verwendeten Zink und seinen Verbindungen (ZnI_2 , ZnO) gegenüber dem Wandmaterial PCA (polykristallines Al_2O_3) wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem FZ Jülich untersucht.

Die Untersuchungen wurden unter betriebsnahen Bedingungen (ausgeheizte bzw. nicht ausgeheizte Rohre) bei Temperaturen von 1200 °C (isotherm) bzw. 1175 - 1325 °C (Temperaturgradient) durchgeführt bei Auslagerungszeiten zwischen 100 und 1000 Stunden. In die PCA-Rohre wurde jeweils eine planare PCA-Fläche zur Durchführung von Oberflächenuntersuchungen eingesetzt. Da das Studium von Korrosionsvorgängen an keramischen Materialien bei Verwendung von Schmelzgläsern – hochschmelzenden $SiO_2/Al_2O_3/Ln_2O_3$ (Ln = Seltenerdmetall) Mischungen – zum vakuumdichten Verschluss der Auslagerungsrohre erfahrungsgemäß gestört wird (die Schmelzgläser weisen gegenüber dem PCA eine erhöhte chemische Aktivität auf), wurde für diese Untersuchungen eine schmelzglasfreie Abdichtungstechnik entwickelt.

Die Proben wurden mit den Methoden der chemischen Analyse, der Raster-elektronenmikroskopie und der Röntgenbeugung untersucht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse erlaubten eine Charakterisierung der Korrosion der Gefäßwand durch Metallhalogenide und durch Zn/ZnI_2 sowie ihrer gegenseitigen Beeinflussung. Es erwies sich, dass ein Wandangriff nur in Anwesenheit einer Schmelze erfolgt. Ferner konnte gezeigt werden, dass der Korrosionsangriff durch Zn/ZnI_2 nach einem völlig anderen Mechanismus abläuft als der durch Metallhalogenide. Dies spiegelt sich sowohl in der Transportrichtung, als auch in der Art der Abscheidung des Al_2O_3 wieder. In beiden Fällen ist sowohl die Schmelze, als auch die Gasphase an dem Korrosionsvorgang beteiligt. Das Ausmaß der Korrosion ist bei Metallhalogenidschmelzen mit der Al-Löslichkeit korreliert. Der chemische Transport von Al_2O_3 kann nach einem Kreisprozess (vgl. Abbildung 20) über die Gasphasenspezies $AlOI(g)$ erklärt werden. Die hierbei entstehenden Korrosionsphasen $DyAlO_3$ und $Dy_4Al_2O_9$ konnten nachgewiesen werden.

Anhand der Auswertungen der Auslagerungsversuche kann für die Anwendung in der Lampe eine deutliche Beeinflussung der Korrosion durch Zn/ZnI_2 erwartet werden. Die Korrosion durch simulierte O_2 -Verunreinigungen in Form von ZnO führt bei hoher Dosierung zur Leckbildung in den Proben. Bei O_2 -Verunreinigungskonzentrationen von weniger als 2 % in

der Lampe ist jedoch bei Einsatz mit Seltenerdhalogeniden eine Abpufferung des ZnO zu erwarten. Die Auslagerungen in den Zn/ZnI₂-MH-Serien mit geringen ZnO-Anteilen zeigten keine typische ZnO-Korrosion. Ohne Metallhalogenide hatten gleiche Dosierungen von ZnO bereits deutliche Korrosion bewirkt.

Bei Gegenwart von Zn/ZnI₂ ist die Bildung der Korrosionsphase ZnAl₂O₄ an der Brennerwand einer Lampe zu erwarten, die wie die DyAl-Phasen wegen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen und der Brennerwand erhöhte mechanische Belastungen verursachen. Aufgrund des abweichenden Korrosionsmechanismus ist nicht mit einer Verstärkung der Metallhalogenidkorrosion durch Zn/ZnI₂ an der heißesten Stelle der Lampe zu rechnen. Hierin liegt eventuell die Chance, eine Art regenerativen Prozess durch gegenläufige Effekte von Metallhalogeniden und Zn/ZnI₂ zu erzielen. Wenn der Transport von der heißesten Stelle zur kältesten in Metallhalogenid-Entladungslampen durch einen Transport von kalt nach heiß durch Zn/ZnI₂ ergänzt wird, könnte eine teilweise Kompensation der Transporteffekte erreicht werden.

Aus den Untersuchungen können folgende Maßnahmen zur Verringerung der Korrosion in PCA-Lampenbrennern vorgeschlagen werden:

- Eine Verminderung des thermischen Gradienten im Lampenbrenner würde die lokalen Gleichgewichtsunterschiede reduzieren und damit die Triebkraft für chemischen Gasphasentransport abschwächen.
- Die aggressiven Seltenerdhalogenid-Schmelzen werden in Lampenfüllungen bereits mit NaI verdünnt, um die Korrosivität herabzusetzen und dennoch durch Bildung stabiler Heterokomplexe hinreichend hohe Ln-Teilchendichten zu realisieren. Wünschenswert wäre hier die Kenntnis weiterer Komplexbildner, die die Lanthanide in Form eines Gasphasenkomplexes besonders verstärken und gleichzeitig in der Schmelze verdünnen.
- Die Untersuchungen zeigten, dass das Benetzungsverhalten einen Einfluss auf die Korrosion hat. Nach den hier gemachten Beobachtungen würde sich eine höhere Oberflächenspannung der Schmelzen korrosionsverringend auswirken.

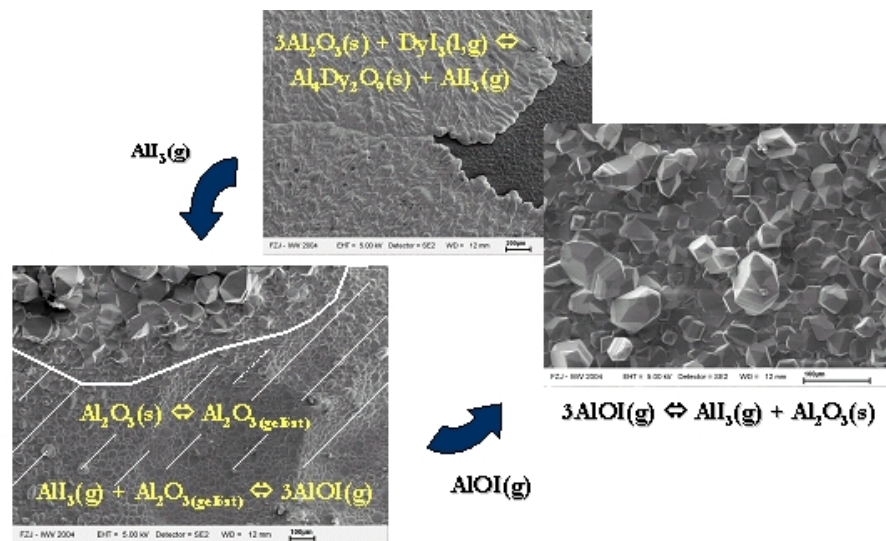


Abbildung 20 : Schema des AlOI-All₃-Kreisprozesses mit Schmelzbeteiligung; gestrichelte Bereich = Schmelzbedeckung.

Ferner wurden Modellrechnungen zum Gasphasentransport mit AIOI(g) durchgeführt. In diesen Rechnungen wurden die zuvor massenspektrometrisch bestimmten Daten berücksichtigt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse und stützen die dort getroffenen Aussagen.

Mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass keine Verstärkung der Korrosion bei der Anwendung von Zink in Metallhalogenid-Entladungslampen zu erwarten ist. Hierfür spricht auch der Befund aus den KEMS-Messungen, dass nur eine untergeordnete Wechselwirkung zwischen Zink und Metallhalogeniden vorliegt. Die ausgeführten Modellrechnungen deuten weiter darauf hin, dass ein korrosionsverringender Effekt durch den Zusatz von Zink in Lampen mit Metallhalogenidfüllung eintritt.

2.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Vorhaben wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen an quecksilberfreien Gasentladungslampen für den Einsatz in der Spezial- und Allgemeinbeleuchtung durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die erzielten Lampenparameter der Hg-haltigen Referenzlampen nahezu erreicht, teilweise sogar übertroffen wurden. Insbesondere konnten hohe Lichtströme bzw. Strahlungseffizienzen bei guter Farbwiedergabe erzielt werden.

Es wurde ein Lampengesamtmodell implementiert, das es erlaubt, die Plasma- und Strahlungseigenschaften von Hochdruckgasentladungslampen in drei Dimensionen für beliebige Geometrien zu berechnen. Dabei können die Plasmasimulationen mit verschiedenen Strahlungstransport-Modulen gekoppelt werden. Das Konvergenzverhalten ist bei der Kopplung an ein 1-D Strahlungstransportmodell sehr stabil, während für das 3-D Monte-Carlo Modell noch weitere Verbesserungen möglich sind (Ausnutzen der „core-saturation“ zur Verbesserung der Statistik). Es konnte gezeigt werden, dass die quantitative Modellierung von Hochdruckgasentladungslampen zur Vorhersage von Lampeneigenschaften nicht ohne Berücksichtigung des Strahlungstransports möglich ist.

Der Ersatz von Quecksilber durch Zink bzw. Zinkverbindungen führt zu einem veränderten chemischen Verhalten der Lampen. Daher wurden detaillierte Experimente und Modellrechnungen zur Ermittlung der Gasphasenzusammensetzung und zu Korrosionseffekten bei Einsatz quecksilberfreier Füllungen durchgeführt. Es konnte u. a. gezeigt werden, dass der Einfluss gasförmiger Verunreinigungen, wie z. B. von Wasser oder Sauerstoff, in quecksilberfreien Systemen kritischer ist als in Standardlampen. Dieser Sachverhalt schlägt sich in erhöhten Anforderungen an das Lampen-Processing nieder.

2.5 Literaturnachweis

- [1] M. Born, *Untersuchungen zum Ersatz des Quecksilbers in keramischen Hochdruckgasentladungen mit Hilfe von metallischem Zink*, Wissenschaftsverlag Mainz, ISBN: 3-89653-788-1
- [2] H.W. Jakobi, Umweltbelastung durch Quecksilber in Gasentladungslampen, Fachgespräche des VDI-TZ, Düsseldorf, 13.04.2004
- [3] H. Muis et al., *Environmental Aspects of Lighting: A Product Oriented Approach*, Final Report, Communicatie- en adviesbureau over energie en milieu, Rotterdam, April 1990
- [4] *Discharge Lamps and the environment*, European Lighting Companies Federation, 4th edition, May 1997
- [5] R. Clear and S. Berman, *Environmental and Health Aspects of Lighting: Mercury*, IESNA, Annual Conference, 1993 (s. auch J. Illum. Eng. Soc., 138-156, 1994)
- [6] E. Fischer et al., *Thermochemical data of scandium halides evaluated from vapour pressure measurements and reactions with quartz*, Proc. 5th Int. Conf. On the Science and Technology of Light Sources, York (1989), pp. 111-112
- [7] K. Hilpert et al., *Study of the vapour of the NaI-ScI₃ system: Vapour composition and thermochemistry of the gaseous heterocomplexes NaScI₄ and Na₂ScI₅ and their potential for chemical vapour transport*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990), pp. 1618-1623
- [8] M. Born et al., *Grundlegende Erforschung von Hg-freien Höchstdruck-Kompaktlampen*, BMBF Verbundprojekt, FKZ: 13N8072, TIB Hannover, März 2005
- [9] K. Hilpert, M. Miller, *Vaporization studies for metal halide lamps: analysis and thermochemistry of the equilibrium vapour of the NaI-DyI₃ system*, High Temp. -High Pressures 20 (1988) pp. 231-238

3 Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse

In dem Vorhaben wurden in Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern neue und grundlegende Erkenntnisse über die Eigenschaften effizienter und quecksilberfreier Hochdrucklampen für den Einsatz in der Spezial- und Allgemeinbeleuchtung erarbeitet. Es wurden physikalische und chemische Kenngrößen, wie z. B. Strahlungstransporteigenschaften, spektroskopische Konstanten, Reaktionsenthalpien und Entropien, in Datenbanken von Simulationsprogrammen integriert und für Modellrechnungen angewendet. Dies ermöglicht auch eine Nutzung der Ergebnisse für zukünftige Entwicklungen bzw. Anwendungen von Hochdruckgasentladungslampen. Die im Teilvorhaben gewonnenen Ergebnisse stellen damit eine wichtige Grundlage bei der Weiterentwicklung bzw. Produktion von Hg-freien Hochdrucklampen dar. Eine zukünftige Kommerzialisierung erfordert jedoch noch weitere eingehende Untersuchungen, um einen zuverlässigen Herstellungsprozess sowie eine hohe Produktqualität über hinreichend hohe Lebensdauern der Lampen zu gewährleisten.

4 Fortschritte bei anderen Stellen

Parallel zu dem hier beschriebenen Projekt, das die Erforschung hocheffizienter quecksilberfreier Lampen in Keramikktechnologie zum Gegenstand hatte, wurde auch ein Verbundprojekt zu neuartigen, auf Quarz- und Keramikktechnologien basierenden quecksilberfreien Autoscheinwerferlampen durchgeführt. Diese, durch das BMBF geförderten Projekte, wurden inzwischen erfolgreich abgeschlossen.

5 Veröffentlichungen im Rahmen des Vorhabens

Die Ergebnisse des Verbundes waren alleiniger Gegenstand oder Bestandteil einer Reihe von Fachpublikationen, die im folgenden aufgelistet werden.

M. Born: *Physical Aspects of Mercury-Free High Pressure Discharge Lamps*, AIP Conference Proceedings, 3rd Intern. Conf. on Atomic and Mol. Data and Their Applications (ICAMDATA), Gatlinburg, Tennessee, 2002, pp.35

M. Born: *Physics of Mercury-Free High Pressure Discharge Lamps*, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 11, No. 3A, August 2002, A 55, ISSN 0963-0252

D. Reiter, S. Wiesen, M. Born: *Towards Radiation Transport Modelling in Divertors with the EIRENE Code*, Plasma Phys. Control. Fusion, Vol. 44, 7, (2002), 1723-1737
siehe auch: DPG-Frühjahrstagung, Bochum, 18.03.-21.03.2002

D. Reiter, S. Wiesen, M. Born: *Radiation Transfer in Dense Edge Plasmas and Divertors: Experimental and Recent Computational Results*, Proc. of 15th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Contr. Fusion Devices, Gifu, Japan 27.-31.05, 2002
siehe auch: Jour. Nucl. Mat., 313-316 (2003), pp. 845-851

M. Born, T. Jüstel: *Umweltfreundliche Lichtquellen*, Physik-Journal, Ausgabe Februar 2003, Seite 43-49

S. Wiesen, D. Reiter, P. Börner, M. Born, S. Meier: *Monte Carlo simulation of radiation transfer in fusion and lighting applications*, Deutsche Phys. Gesellschaft, Spring Meeting Aachen, Verhandlungen, (4/2003), Physik-Verlag (2003), P17.4

M. Baeva, M. Born, S. Meier, D. Reiter, H. Schubert, M. Weiss, S. Wiesen: *Experimental and theoretical study on high-pressure Hg-Xe discharge lamps*, Deutsche Phys. Gesellschaft, Spring Meeting Aachen, Verhandlungen, (4/2003), Physik-Verlag (2003), P17.31

S. Wiesen, D. Reiter, P. Börner, H. Giese, M. Born, S. Meier, M. Baeva: *Benchmarking the EIRENE divertor radiation transfer module using high pressure gas discharge lamps*, 30th EPS Conf. on Contr. Fusion and Plasma Physics, St. Petersburg 2003, Europhysics conference abstracts, Vol. 27A, P3.194 (2003)

M. Baeva, M. Born, S. Meier, D. Reiter, H. Schubert, M. Weiss, S. Wiesen: *Spectroscopic studies on high-pressure Hg-Xe discharges*, 26th International Conference on Phenomena in Ionised Gases, (ICPIG XXVI), July 2003, Greifswald, Proceedings, Vol. 2, pp. 63, Editors: J. Meichsner, D. Loffhagen, and H.-E. Wagner, ISBN 3-00-011689-3 Greifswald, Kiebu-Druck GmbH, Germany

M. Born et al., *Mercury-free HID lamps*, 26th International Conference on Phenomena in Ionised Gases, (ICPIG XXVI), July 2003, Greifswald, Proceedings, Vol. 2, pp. 121, Editors: J. Meichsner, D. Loffhagen, and H.-E. Wagner, ISBN 3-00-011689-3 Greifswald, Kiebu-Druck GmbH, Germany

M. Born, T. Jüstel, *New Light Sources are Environmentally Friendly*, EuroPhotonics, Vol. 9, issue 1, December/January 2004, pp.36, Laurin Publication

S. Meier, H. Schubert, M. Weiss, M. Baeva, M. Born, D. Reiter, M. Strösser: *Determination of spectral line-broadening data in high pressure discharge lamps*, Deutsche Phys. Gesellschaft, Spring Meeting Kiel, Verhandlungen, (3/2004), Physik-Verlag (2004), P3.1

P. Börner, D. Reiter, S. Wiesen, M. Baeva, H. Giese, M. Born: *3D Monte Carlo simulation of radiation transfer for HID lamps*, Deutsche Phys. Gesellschaft, Spring Meeting Kiel, Verhandlungen, (3/2004), Physik-Verlag (2004), P3.16

M. Baeva, D. Karabourniotis, D. Reiter, S. Meier, H. Schubert, M. Weiss, M. Born: *Determination of non-LTE excitation and electron temperature in HID lamps*, Deutsche Phys. Gesellschaft, Spring Meeting Kiel, Verhandlungen, (3/2004), Physik-Verlag (2004), P3.1

P. Börner, D. Reiter, M. Born, H. Giese, S. Wiesen, M. Baeva: *Adaption of a nuclear fusion radiation transport Monte Carlo Code for HID Lamp modeling*, Proceedings of the 10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, 18.07.-22.07.04, Toulouse, France, Institute of Physics Conference Series Number 182, 2004, ISBN 0750310073, pp. 407

H. Giese, M. Born, P. Börner, D. Reiter: *Energy efficient mercury-free high pressure discharge lamps*, Proc. 27th International Conference on Phenomena in Ionised Gases, (ICPIG XXVII), 17.07.-22.07.2005, Veldhoven (NL)

M. Ohnesorge, U. Niemann, T. Markus, K. Hilpert: *Thermochemical investigations of the system NaI-TlI-InI and its relevance for high pressure metal halide lamps*, Proceedings of the 10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, 18.07.-22.07.04, Toulouse, France, Institute of Physics Conference Series Number 182, 2004, ISBN 0750310073, pp. 461

M. Ohnesorge: *Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie quecksilberfreier Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischem Brenner*, Ber. Forschungszentrum Jülich 4171, ISSN 0944-2952 (2005), 201 S.