

**Термодинамика испарения амальгамы цезия в газоразрядных приборах**

С. А. Гаврилов, С. В. Гавриш, Н. Ю. Петренко

*В работе предложена методика расчета давления компонентов амальгамы цезия, учитывающая отклонения от закона Рауля при низких рабочих температурах этого сплава. Реализация предложенного алгоритма расчета давлений паров компонентов над амальгамой цезия позволяет прогнозировать механизм пробоя в части основного ионизируемого компонента, формирующего пробой межэлектродного промежутка газоразрядной лампы.*

*Ключевые слова:* цезий, ртуть, амальгама, давление паров, состав амальгамы, активность, газоразрядная лампа, пробой.

**Ссылка:** Гаврилов С. А., Гавриш С. В., Петренко Н. Ю. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 6. С. 471.  
**Reference:** S. A. Gavrilo, S. V. Gavrish, and N. Yu. Petrenko, Usp. Prikl. Fiz. 6 (6), 471 (2018).

**Введение**

Одним из бурно развивающихся направлений плазменной электроники являются газоразрядные источники излучения. Вопрос зажигания газоразрядных ламп высокого давления глубоко изучен для широкого круга плазмообразующих сред, а именно, инертных газов, щелочных металлов, галогенидов металлов [1, 2]. При этом в большинстве случаев предполагается, что электрический пробой в перечисленных лампах осуществляется по инертному газу (аргону, ксенону), который вводится в качестве буферного (пускового) наполнения.

В то же время достижения в области разработок термоэмиссионных преобразователей [3] показывают, что введение в состав наполнения легкоионизирующей добавки, например, цезия, существенно изменяет механизм пробоя межэлектродного промежутка. При этом величина пробивных напряжений зависит от давления этой добавки и температуры разрядного объема.

Очевидно, что в импульсных лампах с разрядом в парогазовой смеси (цезий – ртуть – ксенон) механизм электрического пробоя носит более сложный характер, обусловленный межатомным взаимодействием цезия и ртути в амальгаме. На сегодняшний день механизм предложенного в работе [4] способа зажигания газоразрядной лампы путем нагревания и испарения пленки амальгамы проходящим через нее током практически не изучен. Можно предположить, что в силу высокого потенциала ионизации ( $E_i = 12,13$  эВ [1]) ксенон при данном составе наполнения ( $E_i = 3,89$  эВ цезия и  $E_i = 10,39$  эВ ртути [1]) на процесс пробоя не влияет. В итоге, возникает актуальный вопрос: какой металл при нагреве амальгамы будет испаряться с большей скоростью и тем самым влиять на пробивное напряжение.

Заметим, что в существующей научно-технической литературе прямых методов исследования давления паров металлов над амальгамой в разрядном объеме газоразрядной лампы сегодня пока не предложено. Поэтому целью данной работы является попытка оценить парциальное давление компонентов при нагреве амальгамы цезия, используя разработанную расчетную методику, построенную на законах термодинамики.

**Основная часть**

Анализ данных, приведенных в работах [5, 6], показывает, что в системе «цезий – ртуть» при температурах выше точки разложения самого устойчивого соединения  $\text{CsHg}_2$  ( $T_{\text{разл}} = 481$  К) в амальгаме сохраняется межатомное взаимодействие. Поэтому в диапазоне температур 500–600 К,

Гаврилов Сергей Александрович<sup>1</sup>, проректор по научной работе, зав. кафедрой, д.т.н., профессор.

Гавриш Сергей Викторович<sup>2</sup>, нач. научно-производственного комплекса, д.т.н.

Петренко Николай Юрьевич<sup>1,2</sup>, инженер-технолог.

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет МИЭТ. Россия, 124498, Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, 1. Тел. 8(499) 720-87-32.

<sup>2</sup> АО «Специальное конструкторское бюро «ЗЕНИТ».

Россия, 124489, Москва, г. Зеленоград,

Панфиловский просп., 10.

E-mail: svgavr@list.ru; e-mail: mikolatru777@gmail.com

Статья поступила в редакцию 22 августа 2018 г.

требуемых для устойчивого испарения пленки амальгамы, происходят следующие процессы:

- наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля для обоих компонентов амальгамы, т. е. коэффициенты активностей цезия и ртути будут значительно меньше единицы в широком диапазоне концентраций;
- парциальное давление паров цезия и ртути над амальгамой будут значительно ниже давлений паров этих металлов как индивидуальных веществ при равных температурах.

Таким образом, для расчета давлений паров цезия и ртути в зависимости от температуры нагрева пленки амальгамы, диаметра и межэлектродного расстояния разрядной трубки, в первую очередь, необходимо определить коэффициенты активности указанных металлов при температурах ниже 600 К.

В работах Козина Л. Ф., Дергачевой М. Б. и др. [6] природа межатомного взаимодействия в системе «цезий – ртуть» изучена достаточно подробно. Так как температуры кипения металлических цезия и ртути различаются более чем на 300 °С, то в исследуемом нами диапазоне температур испарением цезия можно пренебречь.

При таком допущении парциальное давление ртути над амальгамой цезия можно записать в следующем виде:

$$P_{\text{Hg}} = P_{\text{Hg}}^0 N_{\text{Hg}} \gamma_{\text{Hg}} \quad (1)$$

где  $P_{\text{Hg}}$  и  $P_{\text{Hg}}^0$  – давления ртути над амальгамой и над чистой ртутью;  $N_{\text{Hg}}$  – мольная доля ртути в амальгаме;  $\gamma_{\text{Hg}}$  – коэффициент активности ртути в амальгаме.

В свою очередь, парциальное давление паров ртути над чистой ртутью вычисляется по известному закону Антуана [7]:

$$\lg P_{\text{Hg}}^0 = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

где  $A$ ,  $B$  – константы;  $T$  – абсолютная температура.

В процессе нагрева мольная доля ртути в амальгаме  $N_{\text{Hg}}$  уменьшается за счет испарения части ртути массой  $m'_{\text{Hg}}$ , и мольную долю испарившегося металла можно определить по следующему выражению:

$$N_{\text{Hg}} = \left( \frac{m_{\text{Hg}}^0 - m'_{\text{Hg}}}{M_{\text{Hg}}} \right) / \left( \frac{m_{\text{Hg}}^0 - m'_{\text{Hg}}}{M_{\text{Hg}}} + \frac{m_{\text{Cs}}^0}{M_{\text{Cs}}} \right), \quad (3)$$

где  $m_{\text{Cs}}^0$  и  $m_{\text{Hg}}^0$  – массы ртути и цезия в амальгаме в «холодной» лампе;  $M_{\text{Cs}}$  и  $M_{\text{Hg}}$  – молярные массы цезия и ртути.

При этом массу испарившейся ртути, с учетом выражения (1), можно определить из закона Менделеева–Клапейрона:

$$m'_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}} V_l M_{\text{Hg}}}{RT} = \frac{P_{\text{Hg}}^0 N_{\text{Hg}} \gamma_{\text{Hg}} V_l M_{\text{Hg}}}{RT}, \quad (4)$$

где  $V_l$  – внутренний объем лампы;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Окончательное уравнение для мольной доли ртути в амальгаме формируется подстановкой выражения (3) в соотношение (2). В итоге, сформированное квадратное уравнение при использовании в качестве параметра коэффициента активности ртути  $\gamma_{\text{Hg}}$  можно преобразовать в упрощенную форму, используя методику, предложенную в работе [8], что позволяет записать выражение:

$$(am'_{\text{Hg}})^2 + bm'_{\text{Hg}} + c = 0 \quad (5)$$

где  $a = -M_{\text{Cs}}$ ,

$$b = m_{\text{Hg}}^0 M_{\text{Cs}} + m_{\text{Cs}}^0 M_{\text{Hg}} + \frac{P_{\text{Hg}}^0 \gamma_{\text{Hg}} V_l M_{\text{Hg}} M_{\text{Cs}}}{RT},$$

$$c = -\frac{m_{\text{Hg}}^0 M_{\text{Cs}} P_{\text{Hg}}^0 N_{\text{Hg}} \gamma_{\text{Hg}} V_l M_{\text{Hg}}}{RT}.$$

Решение уравнения (5) имеет единственный положительный корень (так как  $a < 0$ ), который равен:

$$m'_{\text{Hg}} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Коэффициент активности ртути  $\gamma_{\text{Hg}}$ , входящий в константы  $b$  и  $c$ , можно вычислить по данным работы [6], где при нескольких температурах даны зависимости ЭДС от мольной доли цезия  $N_{\text{Cs}}$  следующей ячейки:  $\text{Cs}_{\text{ж}} | \text{стекло, содержащее Cs}^+ | \text{Cs}_{\text{x}}(\text{Hg})$ . Кроме того, зная зависимость  $dE/dT$ , для этого электрода можно расширить температурный интервал расчета коэффициентов активности ртути и цезия.

На основании полученных зависимостей последовательно рассчитываются для цезия парциальная энергия Гиббса ( $\overline{\Delta G_{\text{Cs}}}$ ), избыточная парциальная энергия Гиббса ( $\overline{\Delta G_{\text{Cs}}^{\text{изб}}}$ ) и коэффициент активности цезия ( $\gamma_{\text{Cs}}$ ) в зависимости от концентрации цезия в амальгаме и ее температуры:

$$\overline{\Delta G_{Cs}} = -nFE \tag{6}$$

$$\overline{\Delta G_{Cs}^{изб}} = \overline{\Delta G_{Cs}} - RT \ln N_{Cs} = RT \ln \gamma_{Cs} \tag{7}$$

$$\gamma_{Cs} = e^{\frac{\overline{\Delta G_{Cs}^{изб}}}{RT}} \tag{8}$$

где  $E$  – ЭДС цепи;  $F$  – постоянная Фарадея;  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции.

Полученные расчетным путем по уравнению (8) данные температурных зависимостей коэффици-

циентов активности цезия от его мольной доли в амальгаме с достаточной точностью аппроксимируются в виде полинома Чебышева четвертой степени:

$$\gamma_{Cs} = f(N_{Cs}) = a_0 + a_1 N_{Cs} + a_2 N_{Cs}^2 + a_3 N_{Cs}^3 + a_4 N_{Cs}^4. \tag{10}$$

Значения коэффициентов уравнения (10) для исследуемого интервала температур сведены в табл. 1.

Таблица 1

**Коэффициенты полинома Чебышева для расчета коэффициента активности цезия**

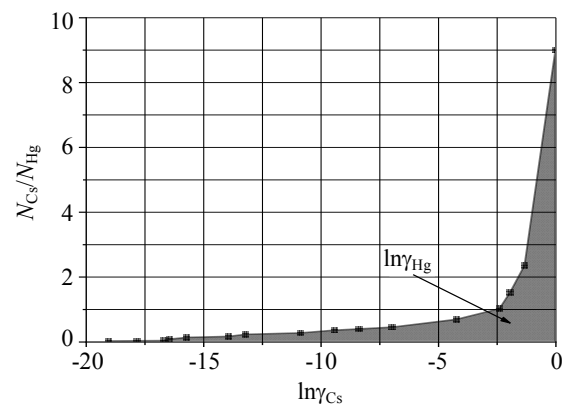
$T, K$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
498	0,0072	-0,3319	2,3262	-5,4637	5,2181
523	0,0071	-0,3153	2,1116	-4,7141	4,6188
548	0,0068	-0,2901	1,8292	-3,8017	3,9115
573	0,0071	-0,2992	1,8064	-3,4731	3,5791
598	0,0073	-0,2986	1,7104	-2,973	3,1342

Используя решение уравнения (10), можно построить ряд кривых  $N_{Cs}/N_{Hg} = f(\ln \gamma_{Cs})$  для фиксированной температуры. Воспользовавшись интегральной формой уравнения Гиббса–Дюгема для системы «Cs-Hg» в виде соотношения:

$$\ln \gamma_{Hg} = - \int_{N_{Hg}=1}^{N_{Hg}=N_{Cs}} \frac{N_{Cs}}{N_{Hg}} d \ln \gamma_{Cs}, \tag{10}$$

далее графически находим величины  $\ln \gamma_{Hg}$  и  $\gamma_{Hg}$  в зависимости от концентрации цезия  $N_{Cs}$ .

В качестве примера на рисунке приведена одна из расчетных кривых при  $T = 548 K$ . Фактически,  $\ln \gamma_{Hg}$  на рисунке будет численно равен площади фигуры, ограниченной кривой  $N_{Cs}/N_{Hg}$ , осью  $x$  и перпендикуляром, опущенным на ось  $x$  из точки на этой кривой, соответствующей составу амальгамы, для которого рассчитывается активность ртути.



**Рис. Графическое решение интегральной формы уравнения Гиббса–Дюгема.**

В результате проведенных расчетных исследований  $\gamma_{Hg}$  в температурном диапазоне от 498К до 598К при мольной доле ртути в амальгаме  $N_{Hg}$  от 0,1 до 0,995 впервые получены данные по коэффициенту активности ртути, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения коэффициентов активности ртути в зависимости от температуры и концентрации ртути**

$N_{Hg}$	$\gamma_{Hg}$				
	$T = 498 K$	$T = 523 K$	$T = 548 K$	$T = 573 K$	$T = 598 K$
0,995	0,9970	0,9972	0,9974	0,9974	0,9975
0,990	0,9884	0,9890	0,9894	0,9895	0,9898
0,950	0,9808	0,9825	0,9834	0,9848	0,9858
0,900	0,9232	0,9240	0,9251	0,9250	0,9254
0,875	0,7363	0,7418	0,7471	0,7511	0,7552

Окончание табл. 2

$N_{\text{Hg}}$	$\gamma_{\text{Hg}}$				
	$T = 498 \text{ K}$	$T = 523 \text{ K}$	$T = 548 \text{ K}$	$T = 573 \text{ K}$	$T = 598 \text{ K}$
0,830	0,6499	0,6629	0,6727	0,6858	0,6961
0,800	0,3805	0,4009	0,4507	0,4388	0,4564
0,750	0,2326	0,2702	0,2860	0,3115	0,3315
0,730	0,1738	0,1909	0,2056	0,2274	0,2455
0,700	0,0992	0,1130	0,1259	0,1448	0,1615
0,600	0,0219	0,0272	0,0330	0,0405	0,0484
0,500	0,0048	0,0064	0,0083	0,0109	0,0136
0,400	0,0027	0,0037	0,0048	0,0066	0,0084
0,300	0,0008	0,0012	0,0017	0,0024	0,0033
0,100	$4,70 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-6}$	$4,24 \times 10^{-6}$	$7,83 \times 10^{-6}$

Таким образом, используя данные приведённого рисунка, зависимости коэффициента активности ртути от состава амальгамы и табличные данные давления ртути как индивидуального вещества [7], оказывается возможным выполнить расчет состава амальгамы и давления паров ртути над сплавом при различных температурах, габаритах разрядного объема и массы ртути и цезия.

В качестве примера нами выполнен расчет давления компонентов наполнения газоразрядной лампы с разрядом в смеси «цезий – ртуть – ксенон» [4]. При вычислениях предполагалось, что лампа в составе наполнения имеет давление 70 мм рт. ст. ксенона и 10 мг амальгамы цезия при соотношениях компонентов, согласно данным табл. 3.

Таблица 3

Массовый и мольный состав амальгамы, наполняющей лампу

$m_{\text{Cs}}^0$	2	4	6	8
$m_{\text{Hg}}^0$	8	6	4	2
$N_{\text{Cs}}$	0,274	0,501	0,693	0,858
$N_{\text{Hg}}$	0,726	0,499	0,306	0,142

В результате реализации предложенной расчетной методики получены данные по давлению паров ртути над амальгамой при нагреве в диапазоне температур от 498К до 598К, которые представлены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость давления ртути над амальгамой от состава амальгамы и температуры

$N_{\text{Hg}}$		$T = 498 \text{ K}$	$T = 523 \text{ K}$	$T = 548 \text{ K}$	$T = 573 \text{ K}$	$T = 598 \text{ K}$
0,726	$P_{\text{Hg}}, \text{ Па}$	631	1440	2014	2605	6261
	$N_{\text{Hg}}$	0,722	0,718	0,711	0,706	0,691
0,499	$P_{\text{Hg}}, \text{ Па}$	12	32	78	108	378
	$N_{\text{Hg}}$	0,499	0,499	0,499	0,498	0,495
0,306	$P_{\text{Hg}}, \text{ Па}$	1,2	4	7	12	57
	$N_{\text{Hg}}$	0,306	0,306	0,306	0,306	0,306
0,142	$P_{\text{Hg}}, \text{ Па}$	0,04	0,07	0,13	0,24	0,4
	$N_{\text{Hg}}$	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142

### Обсуждение результатов

Анализ табл. 4 позволяет сделать важные выводы для понимания механизма пробоя в газоразрядных лампах, наполненных амальгамой цезия.

Во-первых, весовое соотношение ртути в амальгаме цезия существенно влияет на парциальное давление паров в разрядном объеме. Так, например, при температуре  $T = 598 \text{ K}$  при увеличении доли ртути в амальгаме цезия от 0,142 до

0,726 приводит к возрастанию её давления от 0,4 Па до 6,2 кПа, что приближается к величине давления ксенона, которое равно в рассматриваемых лампах 70 мм рт. ст. (или 9,3 кПа). В результате, предложенный в работе механизм пробоя [3] инертного газа с легкоионизируемой добавкой в данном случае не реализуем, а зажигание происходит исключительно в парах ртути.

Во-вторых, в случае низкого содержания ртути в амальгаме, например,  $N_{\text{Hg}} = 0,142$ , увеличение

температуры не приводит к росту давления паров этого металла над амальгамой. В то время как для случая  $N_{\text{Hg}} = 0,726$  нагрев от  $T = 498$  К до  $T = 598$  К увеличивает парциальное давление ртути на порядок. Этот результат важен для формирования технических требований к нагрузочным характеристикам устройства зажигания.

### Заключение

В работе предложена методика расчета давления компонентов амальгамы цезия, учитывающая отклонения от закона Рауля при низких рабочих температурах этого сплава. Реализация предложенного алгоритма расчета давлений паров компонентов над амальгамой цезия позволяет прогнозировать механизм пробоя в части основного ионизируемого компонента, формирующего пробой межэлектродного промежутка газоразрядной лампы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рохлин Г. Н. Разрядные источники света. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
2. Маршак И. С., Дойников А. С., Жильцов В. П. и др. Импульсные источники света. – М.: Энергия, 1978.
3. Фальковский Н. И., Божко И. В., Троицкий С. Р. др. // ТВТ. 1985. Т. 23. № 2. С. 247.
4. Гавриш С. В. Разработка и исследование импульсного источника ИК-излучения с разрядом в парах цезия: Автореф. дис.... канд. тех. наук. – М., 2005.
5. Лякишев Н. П. (ред.) Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 2. – М.: Машиностроение, 1997.
6. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма-Ата: Изд-во «НАУКА», 1977.
7. Никольский Б. П. Справочник химика. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. Т. 1. – М.-Л.: Изд-во "ХИМИЯ", 1966.
8. Петренко Н. Ю., Гучина С. В., Гаврилов С. А. // Изв. вузов. Электроника. 2018. Т. 23. № 2. С. 124.

PACS: 07.50.-e

## Cesium amalgam evaporation thermodynamics in gas discharge devices

S. A. Gavrilov<sup>1</sup>, S. V. Gavrish<sup>2</sup>, and N. Yu. Petrenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National Research University of Electronic Technology (MIET)  
1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

<sup>2</sup> Special Design Bureau "ZENIT", JSC  
10 Panfilovskiy prospect, Zelenograd, Moscow, 124489, Russia

Received August 22, 2018

***In the present work, the method of cesium amalgam components pressure calculation accounting for deviation from Raoul's law at low working temperatures is proposed. Realization of the proposed algorithm for the pressure amalgam components calculation allows forecasting a breakdown mechanism in part of main ionized component that forms the breakdown between electrodes of a gas discharge lamp.***

**Keywords:** cesium, mercury, amalgam, vapor pressure, amalgam composition, activity, gas discharge lamp, breakdown.

### REFERENCES

1. G. N. Rohlin, *Discharge sources of light* (Moscow, Energoatomizdat, 1991) [in Russian].
2. I. S. Marshak, V. P. Doinikov, V. P. Jil'tsov, et al., *Pulsed sources of light* (Moscow, Energiya, 1978) [in Russian].
3. N. I. Fal'kovskii, I. V. Bojko, C. R. Troitskii, et al., *Sov. High Temperature* **23** (2), 247 (1985).
4. S. V. Gavrish, *Development and investigation IR radiation pulse source with discharge in cesium vapor*. (Abstract of Candidate Diss. Moscow, 2005) [in Russian].
5. N. P. Lyakishev (Editor), *Phase diagram of double metallic systems. Handbook. Vol. 2.* (Moscow, Mashinostroenie, 1997) [in Russian].
6. L. F. Kozin, R. Sh. Nigmatova, and M. B. Dergacheva. *Thermodynamics of binary amalgam systems*. (Alma-Ata, Nauka, Kazakhskoi SSR, 1977) [in Russian].
7. B. P. Nikol'skiy, *Handbook of Chemist, Vol. 1.* (Moscow – Leningrad, Khimiya, 1966) [in Russian].
8. N. Yu. Petrenko, S. V. Puchnina, and S. A. Gavrilov, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektronika* **23** (2), 124 (2018).