

Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades
einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Sarah Christine Fischer

aus

Bonn

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. U. K. Deiters

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Kurzfassung

Bei Hochenergie-Entladungslampen mit Brennern aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) kommt es durch Korrosionsangriffe auf das Wandmaterial zu Umlagerungseffekten, deren Intensität von den Benetzungseigenschaften der Salzschnelze und somit von der eingefüllten Salzmischung abhängt.

Ziel dieser Arbeit war das bessere Verständnis dieser Phänomene. Hierzu wurden im Randwinkelmessstand das Benetzungsverhalten verschiedener Jodide auf PCA- und Kohlenstoffplatten unter wasserfreier Argonatmosphäre untersucht. Während reine Salze größtenteils gute Benetzung zeigen, welche bei hohen Temperaturen in komplette Benetzung übergeht, ist dies für binäre Salzmischungen bereits bei einer geringen Menge einer zweiten Komponente deutlich schlechter. Aus den für diese Messungen verwendeten Kontaktwinkelbildern konnte zudem die Oberflächenspannung reiner Salze bestimmt werden.

Durch Kombination von YOUNG-LAPLACE-Gleichung und BUTLER-Gleichung konnte die GIBBS-Exzess-Energie mit den Kontaktwinkeln von Salzmischungen in Zusammenhang gebracht werden, wodurch die Benetzung einer Salzmischung abschätzbar wird.

Die Intensität der Korrosion wurde durch Auslagerungsexperimente im Temperaturgradienten bestimmt. Die Kontrollmessung ohne Salzschnelze zeigte keine Korrosion. Neben der unterschiedlichen Korrosion war in einigen Fällen die Bildung von Ceraluminat zu beobachten. Beide Effekte konnten auch in der Simulation nachvollzogen werden, für diese wurde ein spezielles Programm entwickelt. Auf dieser Basis können künftig Simulationsprogramme erstellt werden, die Korrosivität und Form einer lampenrelevanten Schnelze errechnen können.

Abstract

On high-energy discharge lamps with burners consisting of polycrystalline aluminum oxide (PCA) corrosion leads to relocation of the wall material; the extent of the phenomenon depends on the composition and the wetting behaviour of the liquid salt mixture contained in the lamp.

The aim of this work was to better comprehend these phenomena. For this the wetting behaviours of several iodides on PCA- and carbon plates in a water-free argon atmosphere was determined in a contact angle measurement apparatus. While pure salts show good or, at high temperatures, complete wetting, the surface wetting of binary salt mixtures is positively worse, even if only small amounts of the second component are present. From the contact angle measurements the surface tension of the pure salts could be determined.

By combining the YOUNG-LAPLACE-Equation with the BUTLER-Equation, the excess GIBBS energy could be related to the contact angles of salt mixtures, which makes the estimation of their wetting properties possible.

The extent of the corrosion was determined by annealing experiments in a temperature gradient. No corrosion was found in reference experiments without any salt. In addition to diverse corrosion phenomena the formation of cerium aluminate was observed in some cases. All these effects could also be reproduced by computer simulations, for which a special program was developed. This program may lead to the development of advanced software in the future which can calculate the shape and corrosivity of lamp-relevant salt melts.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Aufgabenstellung	12
3. Grundlagen	14
3.1. Die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens.....	14
3.1.1. Bestimmung der Oberflächenspannung	18
3.2. Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens.....	21
3.2.1. Benetzungsverhalten von Tropfen	23
3.2.2. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit.....	24
3.3. Chemischer Transport von Aluminiumoxid.....	26
3.4. Simulationsprogramm zum chemischen Transport von PCA	30
4. Experimentelle Versuchsdurchführung.....	33
4.1. Bestimmung des Kontaktwinkels.....	33
4.1.1. Beschreibung des Randwinkelmessstands	33
4.1.2. Ampulle zur Messung des Kontaktwinkels hygroskopischer Salzmischungen...	35
4.1.3. Die verwendeten Plattenmaterialien.....	37
4.1.4. Auswertungsmethoden der Messungen.....	39
4.2. Auslagerungsversuche.....	39
4.2.1. Versuche im Temperaturgradienten	39
4.2.2. Versuchsaufbau zur Auslagerung.....	40
4.2.3. Analysemethoden der Auslagerungsversuche.....	41
5. Ergebnisse	43
5.1. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen.....	43
5.1.1. Reine Salze.....	43
5.1.2. Mischungen mit flüchtiger Komponente.....	49
5.1.3. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit von PCA auf die Benetzung.....	56
5.1.4. Untersuchungen an NaI-CaI ₂ - und NaI-CeI ₃ -Mischungen.....	58
5.1.5. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen.....	66

- Inhaltsverzeichnis -

5.2. Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeit	73
5.2.1. Indiumjodid	73
5.2.2 Calciumjodid	75
5.2.3. Ergebnisse der Adhäsions- und Oberflächenenergieuntersuchungen	79
5.3. Ergebnisse der Auslagerungsexperimente im Temperaturgradienten.....	80
5.3.1. Untersuchungen an NaI-CeI ₃ -Mischungen.....	83
5.3.2. Untersuchungen an CaI ₂ -CeI ₃ -Mischungen	90
5.3.3. Untersuchungen an NaI-CaI ₂ -Mischungen.....	93
5.3.4. Untersuchungen an ternären Salzmischungen.....	100
5.3.3. Simulationen zu den Auslagerungsversuchen.....	111
5.4. Transportsimulationen unter lampenverwandten Bedingungen.....	114
6. Diskussion	120
7. Zusammenfassung	127
8. Literatur	129
9. Anhang	133
9.1. Erläuterungen	133
9.2. Tabellen.....	135
9.3. Abbildungen	142
9.4. Danksagung.....	148
9.5. Lebenslauf	149

1. Einleitung

Hoch-Energie-Entladungslampen spielen eine wichtige Rolle bei der Beleuchtung von Autos, Eingangsbereichen sowie öffentlichen Plätzen und Straßen. Sie zeichnen sich vor allem durch eine hohe Energieeffizienz und Lichtintensität aus, die durch eine entsprechende Zusammensetzung der Lampenfüllung gezielt auf unterschiedliche Bedürfnisse eingestellt wird [1].

Hoch-Energie-Entladungslampen entsprechen in ihrem Aufbau und in ihrem Arbeitsprinzip Hochdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampen, die auch eine hohe Leuchtstärke besitzen und für die blauweißes Licht charakteristisch ist. Bei Hochdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampen wird durch verschiedene Leuchtstoffschichten auf der Innenseite des Lampenkolbens der sehr hohe UV-Anteil des Lichtes absorbiert. Dieser UV-Anteil wird auf diese Weise durch Lumineszenz in Licht umgewandelt, welches vor allem im roten Spektralbereich liegt [2].



Abbildung 1.1: Hochenergieentladungslampe mit einem Brenner aus polykristallinem Aluminiumoxid

In Abbildung 1.1 ist eine kommerzielle Hochenergieentladungslampe, die im englischen als high-intensity-discharge lamp, kurz HID-lamp, bezeichnet wird, mit einem Brenner aus polykristallinem Aluminiumoxid, kurz PCA, dargestellt. Der Brenner ist mit einer Metall-Halogenid-Mischung, Quecksilber und Argon befüllt. Metallhalogenidentladungslampen unterscheiden sich von Hochdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampen im Wesentlichen durch die Füllstoffe. [3]

Die Metalljodide leuchten im Plasma entsprechend der für sie charakteristischen Spektrallinien und geben somit den entsprechenden Varianten von Metallhalogenidentladungslampen ein eigenes Farbspektrum. Die im Plasma vorliegenden Radikale werden durch Stöße ionisiert. Innerhalb des Plasmas, welches sich zwischen den Wolframelektroden im Inneren des Lampenbrenners ausbildet, liegt aufgrund des fließenden Stromes ein Überangebot an Elektronen vor.

Die in die obersten Schalen der Metallkationen zurückkehrenden Elektronen emittieren eine charakteristische Lichtwelle. In diesem Zusammenhang wird auch von einer ‚heißen Entladung‘ gesprochen. ‚Heiße Entladungen‘ werden in Metallhalogenid-Entladungslampen beobachtet und sind immer mit der Ausbildung eines Lichtbogens verbunden, der nach oben gewölbt ist. Die Ursache für die Wölbung liegt darin, daß sich die Salzschnelze im unteren Bereich des Brenners sammelt und von dort aus die Salze verdampfen. Dieser Dampfstrom ist der Grund für den Lichtbogen. In diesem Lichtbogen existiert das Plasma, dessen Temperatur bei 6000 K liegen kann.

Eine ‚kalte Entladung‘ wird zum Beispiel in Leuchtstoffröhren beobachtet und benötigt eine deutlich niedrigere Temperatur als die ‚Heißen Entladungen‘. Beide Arten von Gasentladungslampen strahlen im Unterschied zum kontinuierlichen Lichtspektrum eines glühenden Körpers oder auch der Sonne diskrete Wellenlängen ab [4]. Die Summe der Intensitäten der abgestrahlten Wellenlängen erzeugt beim Betrachter den Farbeindruck, der sich also aus dem Farbwiedergabevermögen und der Farbe einer Lichtquelle zusammensetzt [5].

Die Farbe einer beliebigen Lichtquelle resultiert aus dem Schwerpunkt der Gesamtintensität der Spektrallinien [6]. Außerdem spielt das Licht für das Wohlbefinden der Menschen eine wichtige Rolle. Dies gilt speziell für die Farbe der menschlichen Haut, die auch in Gegenwart von künstlichen Lichtquellen möglichst natürlich erscheinen soll. Für die Lampenindustrie ist es somit wichtig, Lichtquellen zu entwickeln, die sowohl angenehmes Licht abstrahlen, als auch wirtschaftlich sind und durch hohe Effizienz auch zur Ressourcenschonung beitragen. Bekannte Lichtquellen mit einem kontinuierlichen Lichtspektrum sind die klassische Kerze und die elektrische Glühlampe mit der Wolframwendel. Wirtschaftliche Vorteile jedoch besitzen vor allem die Entladungslampen. Metallhalogenidentladungslampen besitzen in diesem Zusammenhang den Vorteil, dass der Energieverbrauch und das Lichtspektrum mit Hilfe der Füllstoffe eingestellt werden kann.

Allerdings können sich die als Füllstoff verwendeten Metallhalogenidsalze negativ auf die Lebensdauer einer HID-Lampe auswirken, weil sie zu einer Umlagerung des Wandmaterials innerhalb des Brenners beitragen können [7].

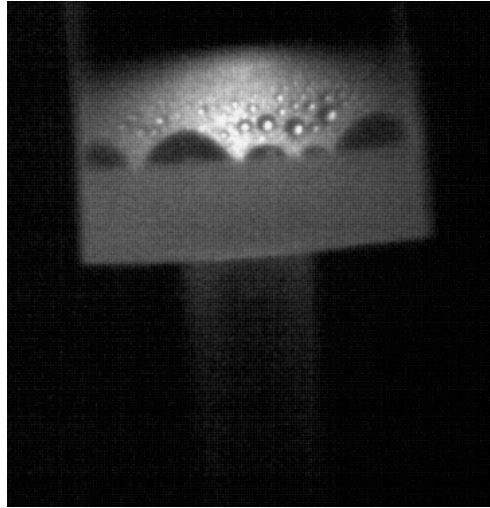


Abbildung 1.2: Metallhalogenidentladungslampe gefüllt mit einer Natriumjodid-Thalliumjodid-Calciumjodid-Cerjodid -Aluminiumjodid-Mischung

Verschiedene Analysen haben gezeigt, dass die Metallhalogenidschmelze in Form einer Vielzahl von Tropfen vorliegen kann. Eine solche tropfenförmige Schmelze ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Dies ist von Bedeutung, da einige der Korrosionseffekte besonders stark an der Dreiphasengrenze zu finden sind [8].

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die korrosiven Eigenschaften flüssiger Salze auf polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) zu bestimmen. Im Zuge der Weiterentwicklung von HID-Lampen traten neue Mechanismen auf, welche die Korrosion in einem Lampenbrenner aus polykristallinem Aluminiumoxid beeinflussen. Zu diesen Mechanismen zählt die durch Tropfenbildung besonders große Dreiphasengrenze der Salzschnmelze, welche die Bildung korrosiver Komponenten in der Lampe beschleunigen kann. Die Korrosion den Lampenbrenners kann die Lebensdauer der Lampe verkürzen und die Farbwidergabe beeinflussen.

Um diese Mechanismen besser zu verstehen, sollen im Rahmen dieser Arbeit vor allem Salze und Salzmischungen analysiert werden, die für die Weiterentwicklung von HID-Lampen von Bedeutung sind. Zu diesem Zweck soll zunächst die Benetzung einiger reiner Salztropfen auf polykristallinen Aluminiumoxidplatten untersucht werden. Dabei soll das polykristalline Aluminiumoxid verwendet werden, das auch in kommerziellen Lampen Anwendung findet. Um diese Benetzung richtig einordnen zu können, sollen zusätzliche Experimente auf Kohlenstoff-Platten durchgeführt werden, da die Oberflächeneigenschaften von Kohlenstoff schon bekannt sind.

Die Experimente auf Kohlenstoff könnten darüber hinaus genutzt werden, um verschiedene thermodynamische Eigenschaften der Salze zu ermitteln. Zu diesen thermodynamischen Größen gehören zum Einen die Oberflächenspannung, die Oberflächenenergie und die Adhäsionsarbeit. Zum Anderen soll die GIBBSSche Exzess-Energie von zwei Salzmischungen experimentell bestimmt werden. Diese soll dabei auch mit Literaturwerten verglichen werden, um die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode besser einordnen zu können. Die GIBBSSche Exzess-Energie ist von großer Bedeutung bei der Simulation von lampenrelevanten Salzschnmelzen. Auf Basis der Benetzungsergebnisse der reinen Salze sollen einige binäre Mischungen mit flüchtiger Komponente ausgewählt werden. Die ausgewählten Mischungen sollen aus einer in den meisten HID-Lampen Verwendung findenden Hauptspezies und einer flüchtigen Nebenspezies bestehen, die ebenfalls in Lampen gebildet werden. Die Entstehung dieser flüchtigen Spezies basiert in den meisten Fällen auf der Reaktion der Füllstoffe untereinander oder der Reaktion der Schnmelze mit dem Wandmaterial.

Ausgehend von diesen Ergebnissen für binäre Mischungen sollen repräsentative Salz-mischungen ausgewählt werden, deren Benetzungseigenschaften für alle Zusammensetzungen untersucht werden; wie etwa Natriumjodid mit Calciumjodid. Verschiedene Zusammensetzungen der wichtigen NaI-CaI₂-Mischung sollen parallel zu den Benetzungsexperimenten auch für Korrosionsexperimente genutzt werden. Darüber hinaus sollen auch die CeI₃-CaI₂-Mischung und die NaI-CeI₃-Mischung mit der gleichen Methode auf ihre Korrosivität hin untersucht werden. Auf Basis dieser Ergebnisse sollen auch verschiedene Zusammensetzungen von ternären Mischungen analysiert werden, welche aus einer NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung bestehen werden.

Die Korrosivität der Schmelze ist stark mit deren Benetzungseigenschaften verknüpft, da der Korrosionsangriff bevorzugt an der Dreiphasengrenze – Schmelze, PCA und Gasphase – beginnt. Eine bekannte Benetzung ist daher anzustreben, um den Korrosionsangriff im Bereich der Schmelze zu minimieren. Die Korrosivität der Metalljodidmischungen soll mit Hilfe von Auslagerungsexperimenten bestimmt werden. Für diese Auslagerungsexperimente werden spezielle Ampullen aus temperaturbeständigem Aluminiumoxid hergestellt, um in einem Gradientenofen die große Temperaturspanne innerhalb einer Hochenergieentladungslampe angemessen wiedergeben zu können.

Bei den sich anschließenden Untersuchungen soll zum einen der Anteil an Aluminium, der sich nach der Auslagerung in der erstarrten Salzsichelze befindet, bestimmt werden und zum anderen die PCA-Innenwände mit dem Rasterelektronenmikroskop, kurz REM, analysiert werden. Letzteres dient dazu, die Auswirkung der Korrosion auf Basis der Oberflächenveränderung des Aluminiumoxides in Abhängigkeit von der eingefüllten Mischung zu bestimmen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Programm zur Simulation der Korrosion in Lampen entwickelt werden. Dieses Programm soll auf SimuSage [9] basieren und lampenspezifische Datenbanken nutzen. Dieses Programm könnte vor allem genutzt werden um die Auslagerungsversuche zu analysieren. Dies wird einen Vergleich zwischen der beobachteten Korrosivität mit den berechneten Umlagerungseffekten ermöglichen. Das Verständnis dieser Mechanismen würde die Voraussetzung schaffen, Benetzung und Korrosion in einem neuen Modell zusammenzufassen, welche erstmals die gesamte Lampe beschreiben würde.

3. Grundlagen

3.1. Die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens

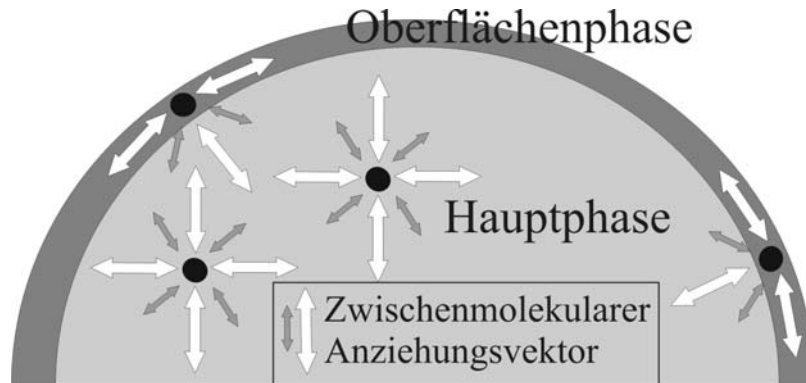


Abbildung 3.1: Schema der Kräfte von Oberflächenmolekülen im Vergleich zu Hauptphasenmolekülen

Der Widerstand einer beliebigen Oberfläche gegen Verformung kann durch die zwischenmolekularen Kräfte im Inneren des betrachteten Feststoffes bzw. der Flüssigkeit erklärt werden. Im Inneren eines Volumens, das bei Flüssigkeitstropfen häufig als Hauptphase bezeichnet wird, kompensieren sich die zwischenmolekularen Kräfte gegenseitig. Dies ist an Grenz- und Oberflächen nicht der Fall. Dieser Unterschied zwischen dem Kräfteausgleich der Hauptphasenmoleküle und dessen Mangel bei den Oberflächenmolekülen ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei stellen die Doppelpfeile die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte dar. Bei diesen Kräften kann es sich zum Beispiel um Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS-Kräfte oder auch ionische Wechselwirkungen handeln [10].

An der Dreiphasengrenze eines Tropfens können sich diese Grenzflächeneffekte gegenseitig verstärken. Hauptphasenmoleküle sind stets von anderen Molekülen des gleichen Aggregatzustandes vollständig umgeben. Die Kräfte von Oberflächenmolekülen sind nach innen gerichtet, da sich dort zumeist andere Moleküle mit zwischenmolekularen Wechselwirkungen gleicher Art befinden. Eine solche Anziehungskraft wirkt sich stets derart aus, dass eine möglichst kleine Oberfläche gebildet wird. Das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen hat eine Kugel. Deutlich sichtbar ist die Auswirkung dieser Kraft bei Flüssigkeiten, wie etwa einem Wassertropfen.

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, dass diese nach innen gerichteten Anziehungsenergien beim Vergrößern der Oberfläche überwunden werden müssen. Diese Energie muss aufgebracht werden, um in einem isothermen und isobaren Prozeß eine Oberfläche der Einheitsgröße neu zu erzeugen. Einheitsgröße bedeutet in diesem Zusammenhang, dass durch die Teilung der Energie durch die Oberfläche der Einheitsgröße die sich daraus ergebende Oberflächenspannung mit korrekter Einheit angegeben wird. Die Oberflächenspannung wird zumeist in Milli-NEWTON pro Meter angegeben; in selteneren Fällen wird sie aber auch in JOULE pro Quadratmeter angegeben. [11] Daraus lässt sich die allgemeine Definition der Oberflächenspannung γ ableiten:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (3.1)$$

Dabei ist G die GIBBSsche Enthalpie und A stellt die Oberfläche dar. Da die Oberflächenspannung¹ bei Gasen wegen der geringen Wechselwirkung zwischen den Molekülen klein ist [12], wird bei der Oberflächenenergie, die sich zwischen einer Platte und der Gasphase ausbildet, häufig nur von der Oberflächenenergie der Platte gesprochen. Aus Gleichung 3.1 ergibt sich ein zusätzlicher Summand für die GIBBSsche Fundamentalgleichung. Die erweiterte Fundamentalgleichung ist in Gleichung 3.2 dargestellt.

$$dG = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial A} \right) dA \quad (3.2)$$

Dabei steht S für die Entropie, T für die Temperatur, V für das Volumen und p für den Druck. Dieser dritte Energiebeitrag wird häufig nicht beachtet, da er bei großen Mengen zu betrachtender Substanz nur eine relativ kleine Rolle spielt. Dieser Zusammenhang ändert sich, wenn die Substanzmenge klein ist, da sich dann die Anzahl der Oberflächenmoleküle in Relation zu Molekülen in der betrachteten Hauptphase gesehen erhöht, und die von ihnen ausgehende und nach innen gerichtete Kraft eine wichtigere Rolle spielt.

¹ Die Bedeutungen der verwendeten griechischen Buchstaben befinden sich in Tabelle 8.2 im Erläuterungskapitel des Anhangs.

Gleichung 3.2 gilt jedoch zunächst nur für reine Substanzen. Um die Oberflächenspannung von Multikomponenten-Lösungen berechnen zu können, müssen die Oberflächemoleküle der Lösung und die restlichen Moleküle der Flüssigkeit als zwei verschiedene „Phasen“ betrachtet werden. In diesem Zusammenhang wird von der Oberflächenphase und der Hauptphase gesprochen. Bei der Dicke der Oberflächenphase wird bei den hier folgenden Betrachtungen von einer monomolekularen Schicht, welche die Hauptphase umgibt, ausgegangen [13]. Für den Fall, dass sich die Oberflächemoleküle mit denen in der Hauptphase im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, kann die folgende BUTLER-Gleichung verwendet werden, die in der folgenden Gleichung für eine Mischung aus den Komponenten B und D dargestellt ist [14]:

$$\gamma_{lg,mix} = \gamma_{lg,B} + \frac{RT}{A_B} \ln \left(\frac{1 - x_D^O}{1 - x_D^H} \right) + \frac{\overline{G}_B^{E,O}(T, x_D^O)}{A_B} - \frac{\overline{G}_B^{E,H}(T, x_D^H)}{A_B} \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 gilt für eine binäre Mischung aus den Komponenten B und D. In der Gleichung ist R die Gaskonstante, x der Molenbruch und $\overline{G}^E$ die GIBBSSche Exzess-Energie. Der Index O steht für die Oberflächenphase und H für die Hauptphase. Zudem wird die Oberflächenspannung der reinen Komponente B $\gamma_{lg,B}$ benötigt, um die Oberflächenspannung der Mischung berechnen zu können.

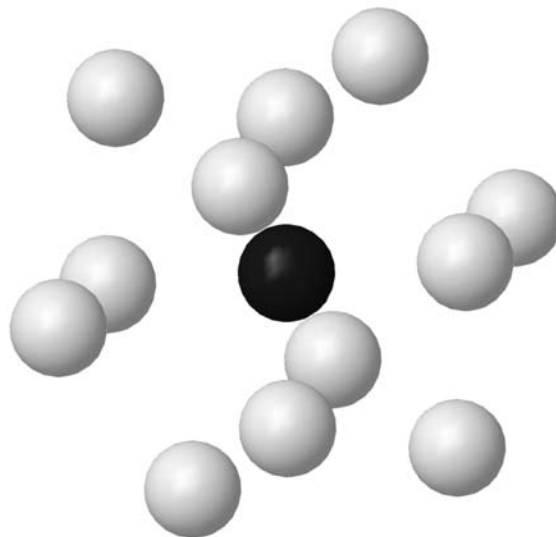


Abbildung 3.2: Schema eines Zentralatoms (dunkel), dass von zwölf Nachbaratomen (hell) umgeben ist

Der Zusammenhang zwischen der GIBBSSchen Exzess-Energie der Oberflächenmoleküle und der von den Hauptphasenmolekülen wurde von Tanaka und Hara näher analysiert [15]:

$$\overline{G}_B^{E,O}(T, x_D^O) = \beta^{mix} \overline{G}_B^{E,H}(T, x_D^O) \quad (3.4)$$

β^{mix} ist ein Parameter, der mit dem Verhältnis der Koordinationszahl der Oberflächenmoleküle zu der Koordinationszahl der Hauptphasenmoleküle direkt verknüpft ist, wobei davon ausgegangen wird, dass in der Hauptphase je ein Zentralatom (dunkel) von zwölf Nachbaratomen (hell) umgeben ist. Aus dieser Anzahl der Nachbaratome ergibt sich somit die Koordinationszahl des Zentralatoms [16]. Dies ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Der Parameter beträgt für Legierungen etwa 0,83 und für ionische Mischungen 0,94 [17]. Andere Flüssigkeiten wurden in diesem Zusammenhang noch nicht untersucht.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung der Oberflächenphase gleich der der Hauptphase ist, woraus sich ergibt, dass x_D^O durch x_D^H ersetzt werden kann. Abschließend muss noch die generelle Zusammensetzung der Mischung x_B aus Gleichung 3.3 durch einen Distanzfaktor F_D ersetzt werden. Dieser Distanzfaktor setzt sich aus dem Abstand zwischen Anion und Kation d_D des Salzes D und dem Molenbruch dieses Salzes zusammen. Der Distanzfaktor ist in der folgenden Gleichung genau beschrieben: [18]

$$F_B^H = \frac{x_B^H d_B^H}{x_B^H d_B^H + x_D^H d_D^H} \quad (3.5)$$

Somit ergibt sich aus Gleichung 3.3 für eine ionische Mischung die folgende Gleichung für die Oberflächenspannung [19]:

$$\gamma_{lg,mix} = \gamma_{lg,B} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{F_B^O}{F_B^H} + (\beta^{mix,ion} - 1) \frac{\overline{G}_B^{E,H}}{A_B} \quad (3.6)$$

3.1.1. Bestimmung der Oberflächenspannung

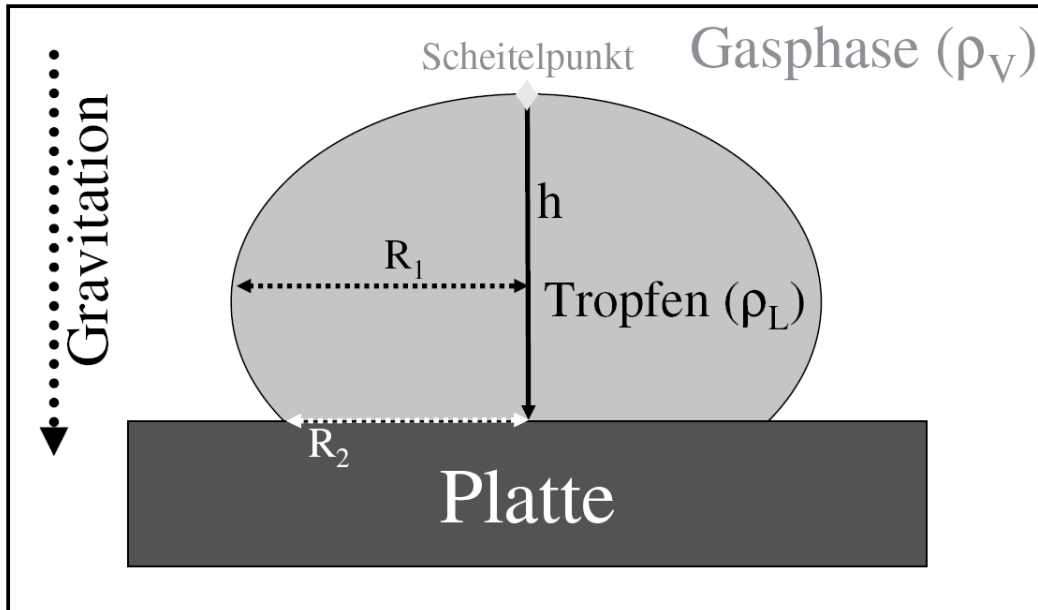


Abbildung 3.3: Schema eines Tropfens auf einer Platte mit angezeigtem Axialpunkt

Für eine Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas, wie zum Beispiel in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, muss zur Bestimmung der Oberflächenspannung thermodynamisches und mechanisches Gleichgewicht bestehen. Dieses thermodynamische Gleichgewicht stellt sich ein, wenn die physikalischen Bedingungen wie Druck und Temperatur konstant gehalten werden. Befinden sich alle Kräfte im Gleichgewicht, so kann das Prinzip der axialer Verschiebung angewendet werden. [20] Dabei wird eine minimale und nur virtuelle Änderung der Oberflächenenergie ($A \gamma$) und der potentielle Lageenergie E_p des Beispiels aus Abbildung 3.3 erzeugt. Das Ergebnis ist, dass die Änderung null ist, solange das Volumen der Flüssigkeit und die Temperatur des Systems konstant gehalten werden. Somit ergibt sich, dass auch die Änderung des Volumens null ist. Bei Abwesenheit anderer äußerer Kräfte müssen keine weiteren Energiebeträge berücksichtigt werden. Die potentielle Energie kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$E_p = -\rho g \int_0^V h dV \quad (3.7)$$

In Gleichung 3.7 ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, g die konstante Erdbeschleunigung², das Volumen V der Flüssigkeit und h der Abstand der Oberfläche von einem Nullniveau. Im Fall des hier betrachteten Tropfens auf der Platte stellt die Platte das Nullniveau dar und h ist die Distanz zum Scheitelpunkt des Tropfens, der häufig auch als Axialpunkt bezeichnet wird. Alle Begriffe sind auch in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

Um aus den Gleichungen 3.1 und 3.7 die Oberflächenspannung berechnen zu können, wird das Prinzip der virtuellen Arbeit eingeführt. Dieses setzt für den Gleichgewichtszustand voraus, dass bei einer Änderung die Summe aus den Energiebeträgen der Oberfläche und der potentiellen Energie verschwindet. Dies ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$d\left(A\gamma - \rho g \int_0^V h dV\right) = 0 \quad (3.8)$$

Die Oberflächenspannung ist eine Stoffkonstante. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 3.3 dargestellten Tropfengeometrie kann die Ableitung der Oberflächenenergie auch durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\gamma dA = \gamma \int_0^A dz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA \quad (3.9)$$

Mit R_1 und R_2 sind die beiden relevanten Radien bezeichnet. Bei R_1 handelt es sich um den Krümmungsradius und bei R_2 um den Basisradius (siehe Abbildung 3.3). Die Radien können genutzt werden, um einen Tropfen auf einer Platte zu beschreiben, da diese Tropfen aufgrund der Gravitation von einer Kugel zu einem rotationssymmetrischen Ellipsoid verformt wird. In Gleichung 3.9 stellt dz eine Verschiebung in radialer Richtung dar. Diese Verschiebung kann auch für die Umformung des zweiten Summanden aus Gleichung 3.8 genutzt werden.

$$d \int_0^V \rho g h dV = \rho g \int_0^A h dA dz \quad (3.10)$$

² Die Werte von Konstanten sind ebenso wie ihre Bedeutung im Erläuterungskapitel des Anhangs aufgeführt.

Das Einsetzen der Gleichung 3.10 zusammen mit Gleichung 3.9 in den ursprünglichen Ausdruck, welcher in Gleichung 3.8 zu finden ist, führt schließlich zu folgender Gleichung:

$$\gamma \int_0^A dz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dA - \rho g \int_0^A h dz dA = 0 \quad (3.11)$$

Die Unabhängigkeit des Oberflächenabstands h sowie der Hauptkrümmungsradien von der Fläche kann ausgenutzt werden, um die Gleichung durch die infinitesimale Strecke ∂z zu teilen.



Abbildung 3.4: Photo eines Calciumjodidtropfens auf einer Platte umgeben von einer Gasphase aus Calciumjodid und Argon

Somit muss zur Erfüllung der Gleichung 3.11 der folgende Ausdruck gelten:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \rho g h = 0 \quad (3.12)$$

Mit Hilfe der Gleichung 3.12 kann aus Tropfenbildern die Oberflächenspannung errechnet werden. Ein solches Tropfenbild ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Aus den gleichen Bildern kann auch der Kontaktwinkel des entsprechenden Tropfen-Platten-Systems ermittelt werden.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Kontaktwinkel wird im folgenden Unterkapitel näher erläutert.

3.2. Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens

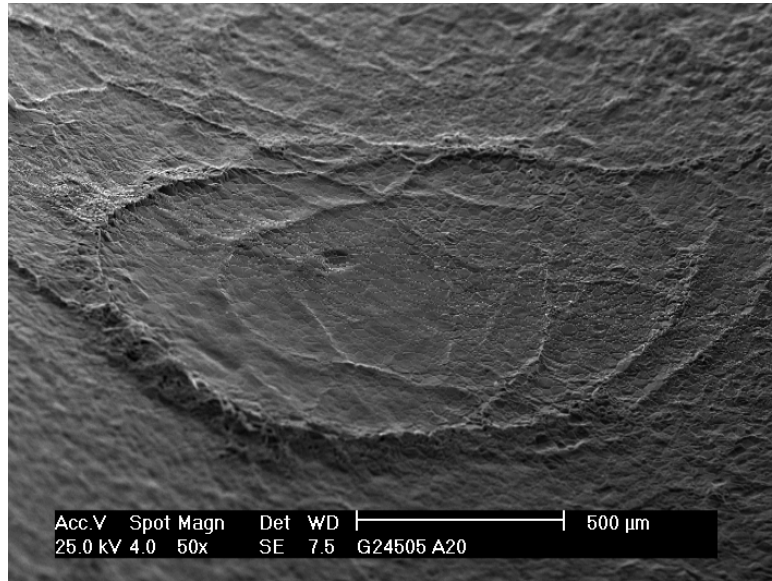


Abbildung 3.5: Bild der PCA-Innenwand einer Metallhalogenidentladungslampe

In Abbildung 3.4 ist ein Tropfen auf einer Platte zu erkennen. Dabei entstehen zunächst drei Grenzflächen, die zwischen zwei der drei Phasen existieren und sich auf das Verhalten des Tropfens auswirken. Eine solche Dreiphasengrenze ist aus diesem Grund besonders reaktiv. Dies ist auch in Abbildung 3.5 zu erkennen, welche die tropfenförmig korrodierte PCA-Innenwand einer Metallhalogenidentladungslampe zeigt.

Der Einfluss der Grenzfläche zwischen Feststoff und Gasphase auf das Grenzflächenverhalten des Tropfens ist in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit des Systems relativ konstant. Diese Oberflächenenergie, die durch γ_{SG} dargestellt wird, ist nur geringfügig temperaturabhängig. Mit SG wird in diesem Zusammenhang ‚solid-gas‘ abgekürzt.

In Abbildung 3.6 ist zudem der Kontaktwinkel θ dargestellt, der von den drei Energievektoren beeinflusst wird. Die Oberflächenspannung hat von den drei betrachteten Oberflächenenergien den größten Temperaturgradienten, wohingegen der Temperaturgradient der Oberflächenenergie zwischen der festen und der gasförmigen Phase so klein ist, dass diese häufig als konstant angesehen wird.

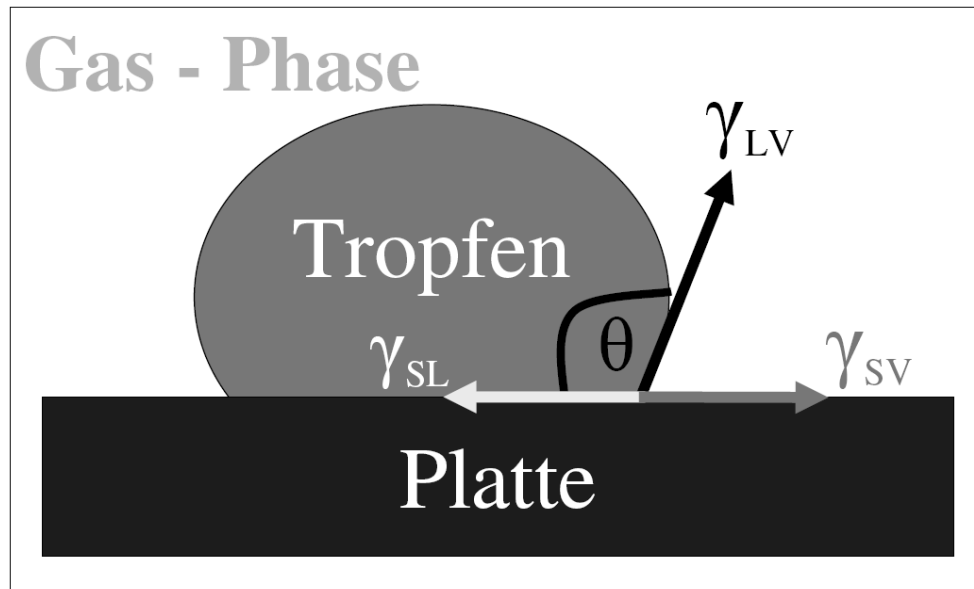


Abbildung 3.6: Schema eines Tropfens auf einer Platte umgeben von einer Gasphase

Die YOUNG-LAPLACE-Gleichung, welche in Gleichung 3.13 aufgeführt ist, stellt einen Zusammenhang zwischen den drei bereits angesprochenen Größen γ_{SG} , γ_{LG} und der Energie γ_{SL} , die zwischen dem Tropfen und der Platte existiert, her:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (3.13)$$

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung 3.13 ist eine möglichst homogene glatte Festkörperoberfläche, die horizontal ausgerichtet ist.

Der Kontaktwinkel kann genutzt werden, um die Adhäsionsarbeit W_{slg} zu bestimmen. Dieser Zusammenhang wird in der folgenden YOUNG-DUPRÉ-Gleichung beschrieben [12]:

$$W_{slg} = \gamma_{LG} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (3.14)$$

Die Adhäsionsarbeit³ ist die reversible Oberflächenarbeit, die zum Ablösen der Benetzung des Untergrundes erforderlich ist, und wird auch als differenzielle Grenzflächenarbeit bezeichnet.

3.2.1. Benetzungsverhalten von Tropfen

Der Grad der Benetzung wird mit Hilfe des Kontaktwinkels gemessen, der sich zwischen dem flüssigen Tropfen, der festen Platte und der Gasphase ausbildet. Dabei werden grundsätzlich drei Arten von Benetzung unterschieden, die schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt sind.



Abbildung 3.7: Schematische Darstellung von den drei Arten der Benetzung

Wie in Abbildung 3.7 dargestellt, zeigt ein Kontaktwinkel, der größer als 90° ist, eine schwache Benetzung an, welche in manchen Fällen auch als schlechte oder auch armselige Benetzung bezeichnet wird und bei vielen flüssigen Metallen auftritt.

Wenn die Oberflächenenergie der Platte größer ist als die Summe der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie zwischen Tropfen und Platte, so ist der Kontaktwinkel nahe null. Dieser Fall wird als komplette Benetzung bezeichnet. Aufgrund der Messgenauigkeit, mit der der Kontaktwinkel bestimmt wird, kann bei einem Winkel kleiner 5° schon von kompletter Benetzung ausgegangen werden.

³ Die Bedeutungen der verwendeten lateinischen Buchstaben befinden sich in Tabelle 9.3 im Erläuterungskapitel des Anhangs.

Der Bereich zwischen kompletter und schwacher Benetzung wird als gute Benetzung bezeichnet. Dieser Bereich ist für lampenrelevante Salzschnmelzen besonders interessant, da diese aufgrund der Wechselwirkungen zwischen PCA und Metalljodidschnmelze zumeist über eine gute Benetzung verfügen.

Der Grad der Benetzung hängt, wie die YOUNG-LAPLACE-Gleichung (3.13) zeigt, direkt mit den drei beteiligten Oberflächenenergien zusammen und ist somit ebenfalls temperaturabhängig. Für reine Spezies und die meisten Mischungen wird die Benetzung mit steigender Temperatur besser. Dieser Benetzungsgrad ergibt sich aus den entsprechenden drei Vektoren, die auch in Abbildung 3.6 dargestellt sind.

Zudem ist die Temperaturabhängigkeit der Benetzung, die durch den Kontaktwinkel beschrieben wird, linear. Dies führt dazu, dass ein Wendepunkt oder ein Knick in einer Folge von Messpunkten auf eine Phasenumwandlung oder eine chemische Reaktion im betrachteten System hindeutet.

3.2.2. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Die YOUNG-LAPLACE-Gleichung 3.13 gilt für perfekt glatte Plattenoberflächen. Die meisten festen Materialien besitzen jedoch eine Oberflächenstruktur. Vor allem die Rauigkeit der festen Flächen beeinflusst die Benetzungseigenschaften des Materials.

Ein gutes Beispiel für den Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Benetzungseigenschaften eines Wassertropfens sind Lotusblätter, die dem so genannten Lotuseffekt ihren Namen gegeben haben. Ein Schema des Lotuseffektes ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Blätter des Lotos besitzen eine nano-strukturierte, hydrophobe Oberfläche. Die Ausstülpungen, die auch in Abbildung 3.8 zu sehen sind, haben eine Distanz zwischen 5µm und 50µm zueinander. Dadurch ist die Rauigkeit dieser Oberfläche sehr groß.

Bei dieser hydrophoben Oberfläche wäre die Benetzung von Wasser auch ohne die Ausstülpungen schon schwach, aber die große Rauigkeit dieser Blätter führt dazu, dass die Benetzung extrem schlecht ist.

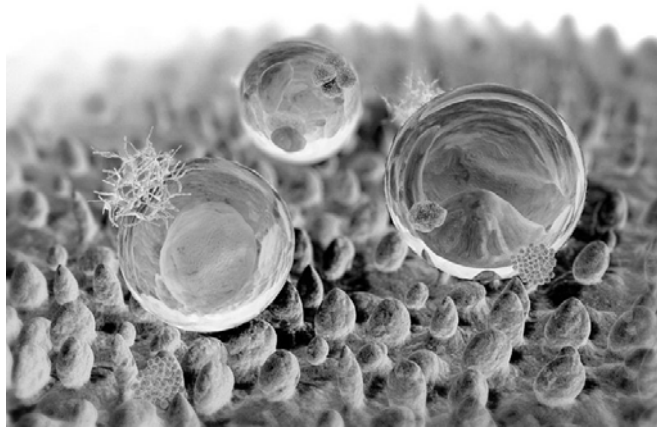


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Lotuseffektes [20]

Der gegenteilige Effekt tritt auf, wenn die Flüssigkeit schon bei einer glatten Fläche gute Benetzung zeigt. So liegt der Kontaktwinkel von Wasser auf poliertem Titan bei etwa 58° . Wird die Titanoberfläche jedoch aufgeraut, so ist der Kontaktwinkel etwa 10° kleiner. Daraus ergibt sich, dass die Benetzung in diesem Fall noch besser wird. Bei sehr rauen Oberflächen können sogar Kapillareffekte für die Benetzung eine Rolle spielen und diese somit verbessern.

Eine perfekt plane Oberfläche, wie sie von der YOUNG-LAPLACE-Gleichung (3.13) vorausgesetzt wird, hat eine Rauigkeit r von 1. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Grad der Benetzung kann mit Hilfe der WENZEL-Relation in der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_y \quad (3.15)$$

In den meisten Fällen ist der Kontaktwinkel nach Wenzel θ_w auf der rauen Oberfläche kleiner als der Kontaktwinkel θ_y auf der glatten Oberfläche, solange der Kontaktwinkel nach Young kleiner ist als 90° . Für den Fall, dass die Benetzung schon auf der glatten Oberfläche schwach war ($\theta_y < 90^\circ$), ist der Kontaktwinkel auf der rauen Flächen noch größer ($\theta_y < \theta_w$) [21].

3.3. Chemischer Transport von Aluminiumoxid

Die meisten Brenner von HID-Lampen bestehen noch aus temperaturbeständigem Quarzglas. Es gibt jedoch eine steigende Zahl von Lampenbrennern, die aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) bestehen. Die Brenner enthalten eine Metallhalogenidmischung, die unter den Betriebsbedingungen der Lampen partiell verdampfen. Die Lampen beinhalten auch noch einige weitere Zusätze wie etwa Quecksilber oder auch Edelgase, die besonders in der Aktivierungsphase der Lampe notwendig sind, um den Plasmabogen aufbauen zu können.



Abbildung 3.9: Röntgen-Schattenbild einer 70W Metallhalogenidlampe nach Betriebsdauer von 6000 Stunden in vertikaler Position [22]

Während des Betriebs korrodiert die Brennerinnenwand aufgrund der Interaktion zwischen dem PCA und der Salzmischung [24]. Ein Röntgenbild einer solchen stark korrodierten Lampe ist in Abbildung 3.9 dargestellt. In dem Bild ist zu erkennen, dass die Korrosion vor allem im unteren Brennerbereich stattfindet. Dies kann ganz eindeutig darauf zurückgeführt werden, dass sich in diesem Lampenbereich der flüssige Salzvorrat gesammelt hatte. Die Korrosion des PCA zeigt sich in diesem Fall durch die in Abbildung 3.9 hellen Ausstülpungen, die auf eine Abtragung des Brennerwandmaterials hindeuten. Das Wandmaterial wird im Allgemeinen an heißen Stellen des Brenners im flüssigen Salzvorrat gelöst und an kälteren Stellen wieder ausgeschieden.

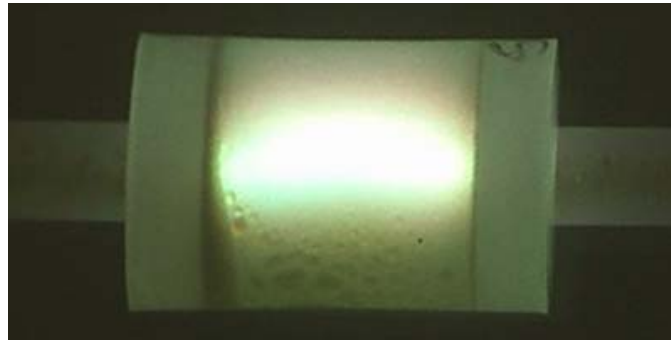


Abbildung 3.10: Photo einer Metallhalogenidlampe kurz nach der Inbetriebnahme in horizontaler Brennposition

Die Lokalisierung des Salzvorrates ist nicht nur von den heißen und kalten Stellen des Lampenbrenners abhängig, sondern auch von der Ausrichtung des Brenners, da sich die Salzquelle zumeist im unteren Teil der Lampe befindet. Dies ist auch auf einem Photo einer Metallhalogenidlampe kurz nach der Inbetriebnahme in horizontaler Brennposition zu erkennen, welches in Abbildung 3.10 dargestellt ist.

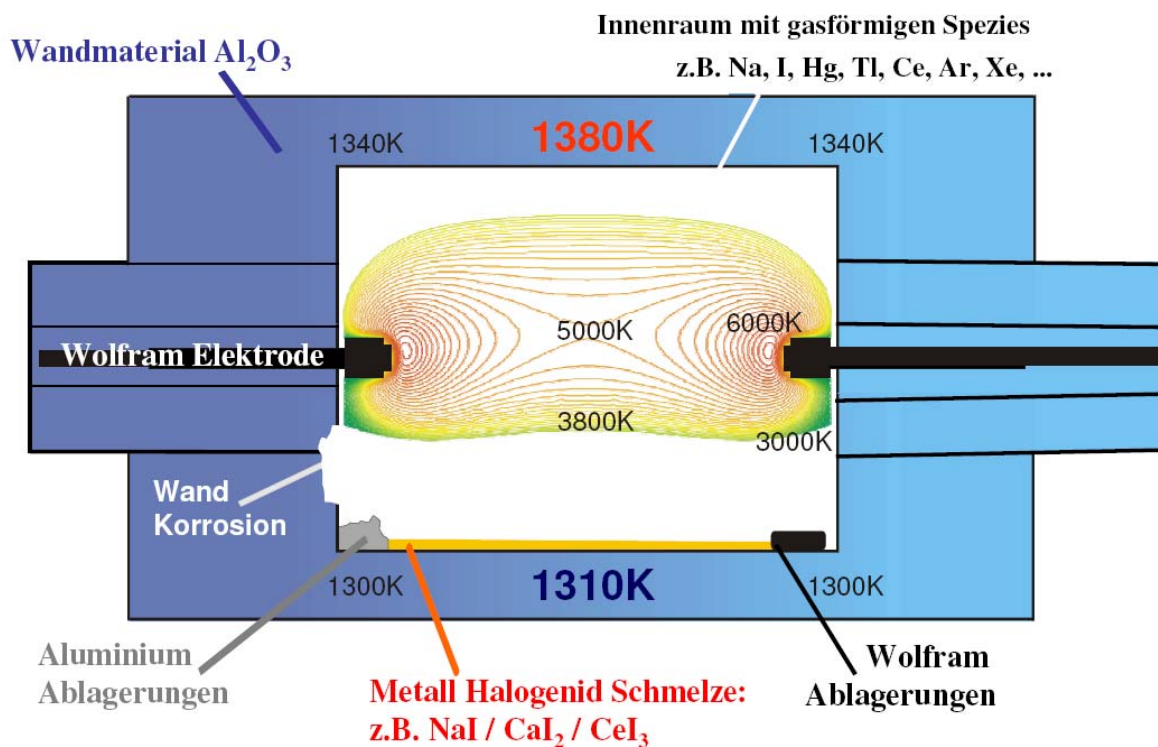
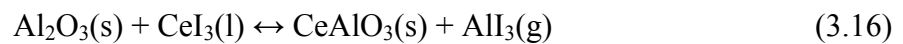


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer HID-Lampe mit Temperaturverteilung

Die Temperaturzonen eines Lampenbrenners, wie er in Abbildung 3.10 dargestellt ist, sind in Abbildung 3.11 festgehalten. Die Menge an gelöstem Aluminiumoxid ist generell klein, aber der Vorgang des Lösens und Wiederausscheidens wiederholt sich immer weiter und beeinflusst durch die Veränderung der Brennerwand die Lebensdauer.

Der flüssige Salzvorrat besteht in den hier betrachteten Fällen aus einer Metalljodidmischung. Bestandteile der Salzmischung können mit dem Brennerwandmaterial dem festen Aluminiumoxid, aber auch mit den geringen Mengen an gelöstem Aluminiumoxid reagieren, entsprechend der folgenden Beispielreaktion:



Die Reaktionsgleichung 3.16 gilt nicht nur für Cerjodid. An dessen Stelle können viele vor allem lanthanoidische Salze eingesetzt werden [23]. Das in der Reaktionsgleichung 3.16 entstehende Aluminiumjodid ist ein Hauptbestandteil des chemischen Transportgleichgewichtes [24], welches in Gleichung 3.17 dargestellt ist.



Auf dieses chemische Gleichgewicht wirken sich viele andere thermochemische Gleichgewichte aus, woraus sich eine große Komplexität des gesamten Systems ergibt. Zu diesen beeinflussenden Gleichgewichten zählen nicht nur die in Gleichung 3.16 dargestellte Bildung des Aluminiumjodids sowie dessen Löslichkeit in der Salzschnmelze, sondern auch die verschiedenen anderen Reaktionen der Salzschnmelze mit dem PCA [25].

Das in den Gleichungen 3.16 und 3.17 beschriebene System kann somit nur bei einer Berücksichtigung aller Parameter und Komponenten angemessen beschrieben werden. Dies ist nur auf Basis einer umfassenden Simulation möglich. Aus dem Gleichgewicht in Gleichung 3.17 ergibt sich auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Gasphase, die für die Farbgebung der Lampe verantwortlich ist. Diese Veränderungen sind vor allem dann problematisch, wenn sie im Laufe der Betriebszeit immer stärker werden und die Lampenfarbe nach einigen tausend Stunden deutlich anders ist als zu Beginn.

Die wiederkehrende Relokalisierung von Aluminiumoxid resultiert zum größten Teil aus dem chemischen Transport dieses Materials. [26] Um den chemischen Transport besser verstehen und mathematisch beschreiben zu können wurde von Schäfer et. al. [27] sowie Gruehn und Schweizer [28] das kooperative Transportmodell entwickelt. Hierzu wird das Gesamtvolumen des Lampenbrenners in zwei gleiche Abschnitte geteilt.

In Einklang mit dem kooperativen Transportmodell entspricht sowohl das Volumen V der Quellenseite als auch das Volumen der Senkenseite dem Gesamtvolumen des ursprünglichen Lampenbrenners. Die Bezeichnungen Quellen- bzw. Senkenseite beziehen sich im vorliegenden Anwendungsfall des kooperativen Transportmodells auf das PCA, das sich zu Beginn der Betrachtung ausschließlich auf der Quellenseite befindet. Dies ist auch schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Für alle hier betrachteten Untersuchungen ist die Temperatur der Quelle größer als die Temperatur der Senke, weil Aluminiumoxid zumeist von einer heißen zu einer kalten Stelle innerhalb des Lampenbrenners transportiert wird. Dies ist beim chemischen Transport von Wolfram umgekehrt.

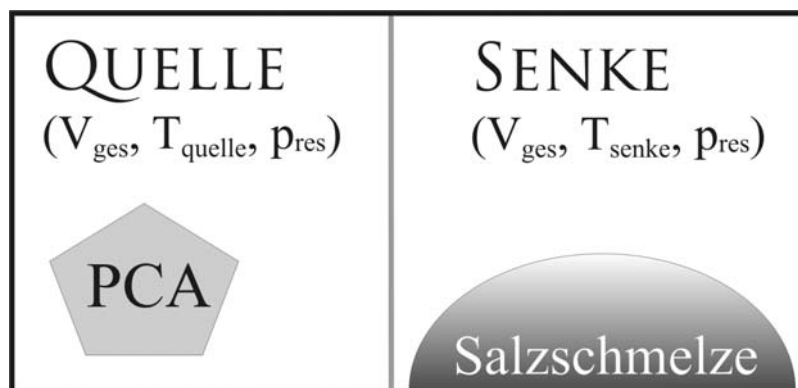
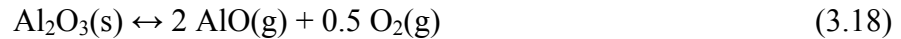


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des kooperativen Transportmodells

Auf der Senkenseite befindet sich zudem der flüssige Salzvorrat, welcher unter lampenrelevanten Bedingungen stets an kalten Stellen zu finden ist (siehe Abbildung 3.11). Das AlOI entsteht auf Basis des Gleichgewichtes 3.14 an der Quelle des chemischen Transportes und die Rückreaktion erfolgt in der Senke. Somit ist die Menge an Aluminiumoxid nach einer festgelegten Zeit in der Senke ein Maß für den chemischen Transport [29].

Dieser chemische Transport wiederum hängt direkt mit der Korrosion in der Lampe zusammen, wobei die Korrosion auch durch die normale Verdampfung eintreten kann, die nach den folgenden beiden Gleichungen erfolgt:



Es konnte aber von van Erk gezeigt werden, dass der chemische Transport von PCA bei einer Temperatur unterhalb von 1500°C die korrosionsdominierende Reaktion ist [30]. Diese Temperatur wird jedoch von der Brennerwand unter normalen Betriebsbedingungen nicht erreicht, wie auch durch die Temperaturverteilung einer HID-Lampe unter Betriebsbedingungen in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt ist. Die heißeste Stelle der Brennerwand existiert über dem nach oben gewölbten Plasmabogen. Genau in diesem Bereich des Plasmabogens wird der größte Teil des Lichtes gebildet. Außerdem ist in Abbildung 3.11 auch der restliche Lampenaufbau dargestellt, zu dem nicht nur die Lampenwand mit Korrosionsstellen sondern auch die Wolframelektroden zählen. Die Wolframelektroden verdampfen zu einem geringen Anteil unter Betriebsbedingungen. Diese Abnutzung der Elektroden bildet immer den Hautgrund für das endgültige Versagen einer HID-Lampe.

3.4. Simulationsprogramm zum chemischen Transport von PCA

Auf Basis des Kooperativen Transportmodells, welches in Kapitel 3.3 beschrieben ist, wurde ein Simulationsprogramm erstellt. Das Programm basiert auf SimuSage und nutzt eine Philips-eigene Datenbank. SimuSage-Programme werden mit Hilfe von Delphi erstellt, in dem die Programmiersprache Pascal verwendet wird. [31]

Die Philips-eigene Datenbank enthält die thermodynamischen Größen von lampenrelevanten Spezies. Dazu zählt unter anderem das für den zyklischen Transport so wichtige AlOI.

Das Aluminium-oxyjodid wird von der Quelle, die innerhalb des Programms durch eine Gleichgewichtsberechnung simuliert wird, zur Senke transportiert, die ebenfalls durch eine Gleichgewichtsberechnung simuliert wird. Dabei wird das Minimum der GIBBS-Energie für das gesamte System gesucht.

Der berechnete chemische Transport findet ausschließlich über die Gasphase statt.

Im ersten Schritt der Simulation wird ein isochores Gleichgewicht berechnet, wobei das Wandmaterial, die Quelltemperatur und das Volumen der gesamten Ampulle bzw. des gesamten Lampenbrenners als Eingabedaten dienen. Das Ergebnis der Berechnung sind die Mengen und Partialdrücke der stabilen Verbindungen.

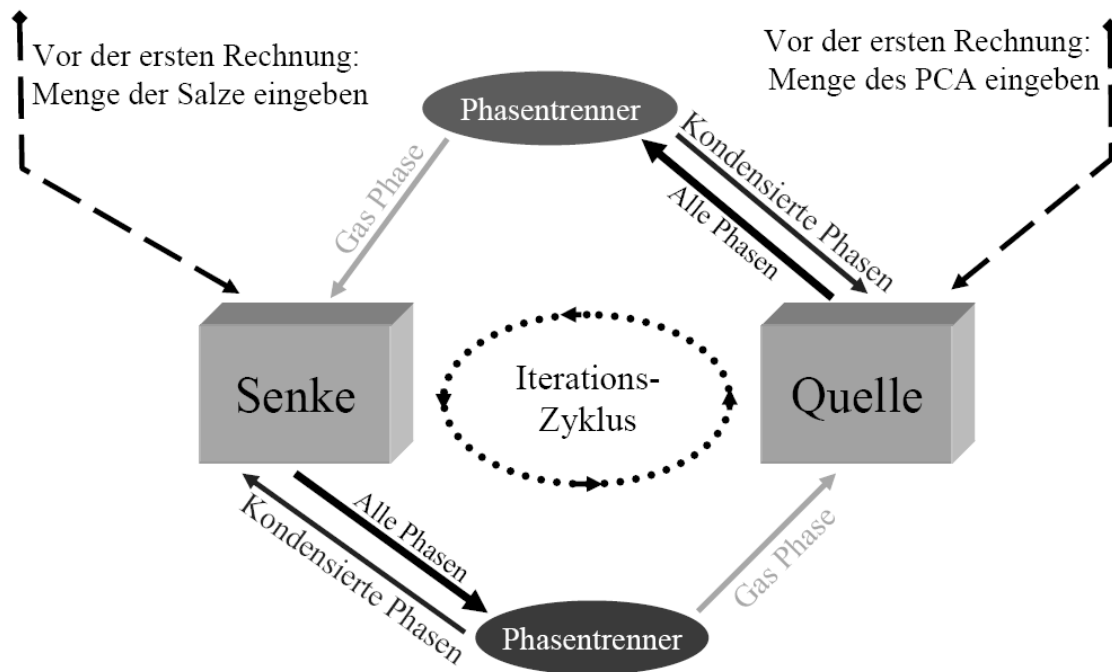


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Simulationsprogramms

Diese Ergebnisse werden in einem zweiten Schritt an den Phasentrenner weitergeleitet (siehe Abbildung 3.13). Der Phasentrenner trennt die Gasphase von den kondensierten Phasen. Die Daten, die die Gasphase betreffen, werden an die Senke übergeben. Die Daten der kondensierten Phasen dienen im zweiten Iterationszyklus als Eingabedaten für die Quelle. Die Gasphase aus der Quelle, die Senktemperatur, das Volumen der gesamten Ampulle und die Eingabemengen der Salze bzw. die Salzmischung dienen als Eingabe für die nun folgende Gleichgewichtsberechnung.

Nach dieser Berechnung werden die Ergebnisse an den zweiten Phasentrenner des Programms übergeben. Dieser trennt in gleicher Weise die Gasphase von den kondensierten Phasen.

Die kondensierten Phasen dienen als Eingabe für die Senkenberechnung des zweiten Iterationszyklus. Die Gasphase dient als Eingabe für die Quellenberechnung des zweiten Iterationszyklus, damit ist der erste Iterationszyklus beendet.

Die Menge an Aluminiumoxid, die sich nach dem letzten Iterationszyklus, also im Standardfalle nach 2000 Zyklen, in der Senke befindet, ist ein Maß für die Menge an chemischem Transport. Diese Mengen an transportiertem Aluminiumoxid werden in Relation zu vergleichbaren Berechnungen mit anderen physikalischen Bedingungen gesetzt. Auf Basis dieser relativen Einflüsse von Zusammensetzung und Temperatur kann die relative Lampenkorrosion ermittelt werden.

Nicht nur der chemische Transport an Aluminiumoxid ist Ergebnis dieses Programms. Die Existenz und Zusammensetzung einer flüssigen Phase kann mit diesem Programm bestimmt werden. Zudem werden auch Nebenphasen berechnet, wobei hier vor allem die festen Aluminate von Bedeutung sind, welche sich an der Oberfläche des PCA bilden können. Ein Beispiel hierfür ist das Ceraluminat, dessen Bildungsreaktion in Gleichung 3.16 dargestellt ist.

4. Experimentelle Versuchsdurchführung

4.1. Bestimmung des Kontaktwinkels

4.1.1. Beschreibung des Randwinkelmeßstands

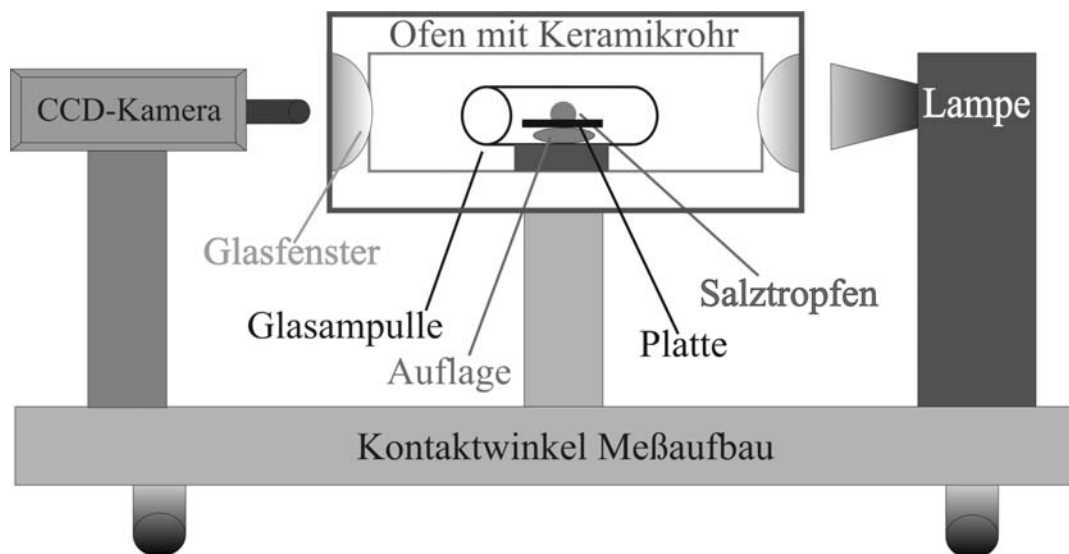


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Kontaktwinkelmeßstands

Der Kontaktwinkelmeßstand ist in der schematischen Abbildung 4.1 dargestellt. Für eine gute Aufnahme muss die Kamera mit dem Tropfen und der Lampe auf der Rückseite des Ofens in einer Linie liegen. Das Keramikrohr und der dazugehörige Ofen können in allen drei Raumrichtungen verstellt werden. Dabei gilt die Richtung zwischen Kamera und Lampe als x-Richtung. Diese Kalibrierung dient dazu, die Platte in der Ampulle zur Kamera ausrichten zu können. Dies ist speziell für die Messungen der Oberflächenspannung wichtig, die eine Rotationssymmetrie voraussetzen. Die Lampe auf der Ofenrückseite ist nur solange notwendig, bis das Eigenleuchten des betrachteten Tropfens groß genug ist, um auf zusätzliche Beleuchtung verzichten zu können. Die dafür notwendige Temperatur hängt von der betrachteten Salzmischung ab.

Das Keramikrohr des Ofens ist an beiden Seiten mit Glasfenstern abgedichtet. In der Mitte des Keramikrohrs befindet sich ein Thermoelement. Auf diese Position wird auch die zu messende Ampulle geschoben, um die Temperatur in der Ampulle möglichst genau zu bestimmen.

Die verschiedenen Stadien der Ampullenentwicklung und Befüllung werden in Abschnitt 4.1.2 näher betrachtet. Die Messungen wurden von einer Temperatur, die möglichst nah am Schmelzpunkt liegt, bis entweder 1000 °C durchgeführt oder bis zu der Temperatur, bei der für die betrachtete Salzmischung komplette Benetzung eintritt. Mit Hilfe der in Abbildung 4.1 dargestellten CCD-Kamera werden die geschmolzenen Salztropfen beobachtet und in definierten Temperaturschritten werden Bilder von ihnen aufgenommen. Ein derartiges Tropfenbild ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Diese Bilder werden elektronisch vermessen. Eine solche Vermessung ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.



Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelbestimmung

Unterstützt von dem SCA20-Programm [32], welches auch die Bilder aufnimmt und vermisst, wird zunächst die Basislinie bestimmt. Die Basislinie ist die Oberkante der Platte. Die im SCA20-Programm [33] zur Verfügung gestellten Funktionen können sowohl automatisiert als auch Benutzerunterstützt angewendet werden.

Anschließend werden Punkte auf die Grenze zwischen Tropfen und Gasphase gelegt. Aus diesen Punkten wird die Tropfenoberfläche ermittelt, welche aufgrund der in Abschnitt 3.1.1 dargestellten Gravitationseffekte keinen perfekten halbkreisförmigen Querschnitt bilden kann. Aus der Basislinie und der Ausgleichsfunktion der Tropfenoberfläche werden die beiden Dreiphasenpunkte ermittelt (siehe Abbildung 4.2). An diese Dreiphasenpunkte werden Tangenten an den Tropfenoberfläche angelegt. Der Winkel zwischen Tangente und Basislinie ist der Kontaktwinkel. [34] Sollten die beiden Kontaktwinkel nicht miteinander übereinstimmen, so ist in den meisten Fällen das Salz noch nicht vollständig geschmolzen.

Aufgrund dieser Berechnungsmethode ist die genaue Tropfengröße zur Bestimmung des Kontaktwinkels vernachlässigbar. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung sowie aller darauf aufbauenden thermodynamischen Größen muss der Tropfen jedoch vermessen werden.

Hierzu wurde das verwendete Bilderkennungsprogramm SCA20 [35] jeweils so parametrisiert, dass es die Dimensionen aus dem Bild in die realen Dimensionen transformieren kann. Dies geschieht mittels eines einfachen Leitkoeffizienten (Pixel pro Millimeter); zu dessen Bestimmung dient die Dicke der Platte als Referenzgröße. Diese ist bekannt und beträgt 1 mm, wobei die Ungenauigkeit durch die Produktion unter 0,1 mm liegt. Der weitere Berechnungsweg der Oberflächenspannung ist in Unterkapitel 3.1 näher beschrieben.

4.1.2. Ampulle zur Messung des Kontaktwinkels hygroskopischer Salzmischungen

Für die Messung der Kontaktwinkel von lampenrelevanten Salzmischungen ist es unerlässlich, dass die zugehörige Atmosphäre wasserfrei ist, da alle hier untersuchten Salze sehr hygroskopisch sind. Eine Verunreinigung mit Wasser würde schon bei kleinsten Mengen zu einer deutlich anderen bzw. schlechteren Benetzung führen.

Zudem besitzen die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Salze einen hohen Dampfdruck. Tabelle 9.4 im Anhang enthält die mit FactSage berechneten Dampfdrücke von verschiedenen in dieser Arbeit analysierten Salzen bei 1 bar und drei verschiedenen Temperaturen [36]. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke, die in Tabelle 9.4 im Anhang aufgelistet sind, kann es bei Salzmischungen vorkommen, dass eine der Komponenten schneller verdampft als die Übrigen.

Daher sind Benetzungsimpullen mit einem kleinen Innenvolumen sinnvoll, damit sich das Verdampfungsgleichgewicht schnell einstellen kann und die Menge an verdampfter flüchtiger Komponente klein ist.

Aus den genannten Gründen wurden zunächst verschiedene Ampullen entwickelt. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden in Ampullen durchgeführt, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Für eine hohe Genauigkeit der Messungen ist es wichtig, dass das Frontfenster plan und frei von Bearbeitungsspuren ist. Ein besonderes Risiko sind Schlieren, die während des Herstellungsprozesses der Ampulle entstehen können. Bei der Herstellung der Benetzungsimpullen wurde ein Glas verwendet, welches auch für die HID-Lampen verwendet wird, um eine möglichst große Temperaturbeständigkeit auch unter mechanischer Belastung, zu denen es bei der Ampullenpositionierung im Kontaktwinkel-messstand kommen kann, gewährleisten zu können.

Die zylinderförmigen Ampullen haben einen Durchmesser von einem Zentimeter und sind 3,5 cm lang. Die Größe und Länge des abgeschmolzenen Einfüllstutzens variiert von Ampulle zu Ampulle aufgrund der Produktionstoleranzen.

Die Glasampullen werden mit zwei horizontalen Fenstern aus Quarzglas abgeschlossen, nachdem die jeweilige Platte eingebracht wurde. Die Benetzungsimpullen werden nach der Produktionsphase gereinigt, um sie von Siliziumoxidstäuben zu befreien. Danach werden die leeren Ampullen in einem Handschuhkasten mit Salzpellets gemäß der vorgesehenen Salzmenge und -Zusammensetzung befüllt.

Die Höhe dieser zylindrischen Salzpellets sollte genauso groß sein wie ihr Durchmesser, welcher nur wenig unter dem Durchmesser des Einfüllstutzens liegt und damit etwa einem Millimeter beträgt.

Daraufhin werden die gefüllten Ampullen in der Glovebox mit Hilfe eines Lichtbogens abgeschmolzen. Somit herrscht in der Ampulle die gleiche Argonatmosphäre wie in der Glovebox. Bevor die Ampullen im Randwinkel-messstand untersucht werden, muss die Platte auf der Auflage ausgerichtet werden, siehe dazu Abbildung 4.1. Dies kann nur durch vorsichtiges Bewegen der Ampulle von außen geschehen. Anschließend muss das Salzpellet in der Mitte der Platte lokalisiert werden, um eine maximale Distanz des entstehenden Tropfens zu den Glaswänden bzw. den Plattenkanten zu gewährleisten.

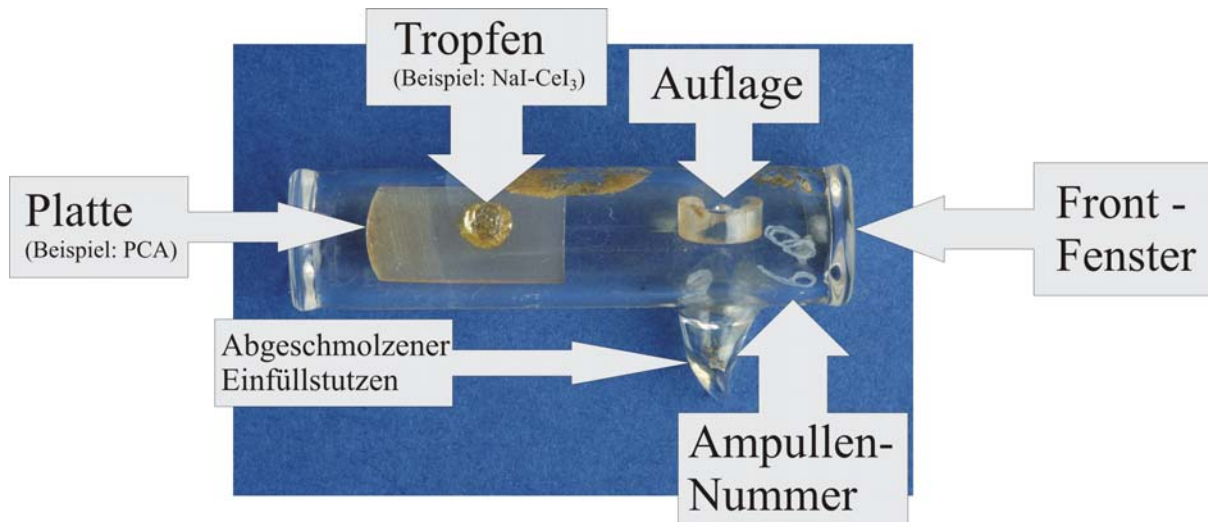


Abbildung 4.3: Bild der Benetzungsimpulle Nummer 68 mit einer PCA-Platte und einer NaI-CeI₃-Mischung

4.1.3. Die verwendeten Plattenmaterialien



Abbildung 4.4: Bild einer Randwinkelampulle mit reinem CaI₂ und Kohlenstoffplatte

Die Randwinkelampullen enthielten in den meisten Fällen eine PCA-Platte. [37] Dabei handelt es sich in Bezug auf Korngröße, Zusammensetzung und Oberflächenrauigkeit um PCA, welches auch in HID-Lampen verwendet wird. Da für das Benetzungsverhalten von Platten nicht nur das Material, sondern auch dessen Oberflächenstruktur eine wichtige Rolle spielt, wurde auch poliertes PCA untersucht [38].

Dies diene vor allem dazu, das Benetzungsverhalten der unpolierten PCA-Platten, welches durch die Oberflächenrauigkeit des Materials beeinflusst wird, besser einordnen zu können. Außerdem wurde auch Platten aus Kohlenstoff verwendet, da für dieses Material die Oberflächenenergie und Oberflächenstruktur gut bekannt sind.

Zudem kann Kohlenstoff für eine zweite Messung in der gleichen Benetzungsimpulle genutzt werden. So ist es möglich, das Salzpellet nach der Messung durch sanfte mechanische Bearbeitung der Ampulle von der Kohlenstoffplatte zu lösen ohne die Ampulle zu beschädigen. Das abgelöste CaI_2 -Pellet ist in der Mitte von Abbildung 4.4 zu erkennen.

Anschließend muss das Pellet derart auf der Platte lokalisiert werden, dass die in Abbildung 4.4 orange erscheinende Unterseite des Pellets im Messofen, welcher auch in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist, nach oben zeigt. Auf diese Weise kann eine komplett neue Tropfenbildung gewährleistet werden. [39]

Ein analoges Verfahren ist mit den Ampullen mit PCA-Platten nicht möglich, da die Adhäsionskräfte zwischen den Salzpellets und den Platten zu groß sind, als dass eine Ablösung des Pellets ohne Beschädigung der Glasampulle möglich wäre.

Bei dem für die Platten verwendeten Kohlenstoff handelt es sich um eine ungeordnete polymerartige Form, die deswegen häufig als glasartiger Kohlenstoff bezeichnet wird. Diese Konfiguration des Kohlenstoffs ist sp^2 -hybridisiert und für seine im Allgemeinen schlechte Benetzbarkeit bekannt [40].

Diese schlechte Benetzbarkeit beruht auf den geringen Wechselwirkungen zwischen dem Plattenmaterial und der Tropfensubstanz. In den hier gezeigten Fällen sind die primären und sekundären Bindungsarten im Tropfen ionisch, wohingegen die Bindungsarten des Kohlenstoffs rein kovalent sind bzw. auf VAN-DER-WAALS-Kräften beruhen. Dieser Unterschied in den Bindungsarten führt zu sehr geringen Anziehungskräften zwischen Tropfen und Platte.

Im Fall des Aluminiumoxids handelt es sich um Molekülbindungen, die zwar nicht ionisch, aber zumindest polar sind.

4.1.4. Auswertungsmethoden der Messungen

Der Grad der Benetzung hängt, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, linear von der Temperatur ab. Um bei den folgenden Betrachtungen die Temperaturabhängigkeit getrennt von der Benetzung bei einer bestimmten Temperatur betrachten zu können, wurde eine spezielle Ausgleichsfunktion gewählt. Diese ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\theta_{\text{Salz}}(T) = m [^{\circ}/^{\circ}\text{C}] \cdot (T - T_{\text{SP}}) + b [^{\circ}] \quad (4.1)$$

Die Steigung m wird mit der Differenz aus der gemessenen Temperatur T und der Schmelztemperatur des zu betrachteten Tropfens T_{SP} bestimmt. Dadurch stellt b nicht nur den Achsenabschnitt dar, sondern auch den theoretischen Kontaktwinkel am Schmelzpunkt. Somit können die Kontaktwinkel am Schmelzpunkt von verschiedenen Systemen direkt miteinander verglichen werden.

4.2. Auslagerungsversuche

4.2.1. Versuche im Temperaturgradienten

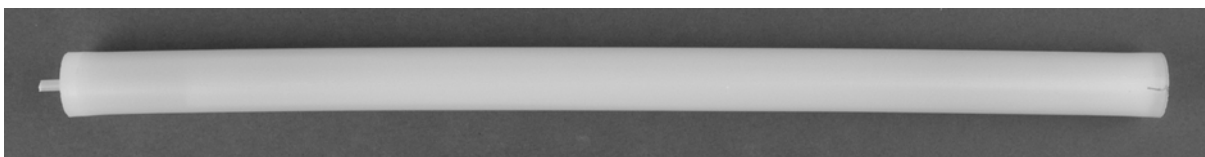


Abbildung 4.5: Photo der salzfreien Gradientenampulle M0 nach einer Auslagerung von 670 Stunden bei einem Temperaturgradienten von 200 °C

Abbildung 4.5 zeigt eine salzfreie Gradientenampulle nach der für alle Ampullen verwendeten Auslagerungsdauer von 670 Stunden. Die zylinderförmigen Gradientenampullen sind alle etwa 26 cm lang, wenn der Einfüllstutzen nicht mitgemessen wird. Der Einfüllstutzen ist in Abbildung 4.5 auf der linken Seite zu sehen.

Die Ampullen werden aus polykristallinem Aluminiumoxid hergestellt und beinhalten eine aus PCA bestehende Platte, die etwa 24 cm lang ist (siehe Abbildung 4.6). Zudem sind die Platte sowie das in der Ampulle befindliche Salz in dem Röntgenbild zu erkennen, welches in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Nachdem die verschiedenen PCA-Teile aneinander gesintert wurden, werden die Ampullen mit 690 mg Salz befüllt.

Danach wird der Einfüllstutzen mit Hilfe eines passenden Drahtes, der aufgeschmolzen wird, gasdicht verschlossen. Der Draht besteht aus einer speziellen Platin-Niob-Wolfram-Legierung. Die Einfüllmengen sowie die molaren Prozentverhältnisse sind in Tabelle 5.1 in Abschnitt 5.3.1 angegeben.

4.2.2. Versuchsaufbau zur Auslagerung

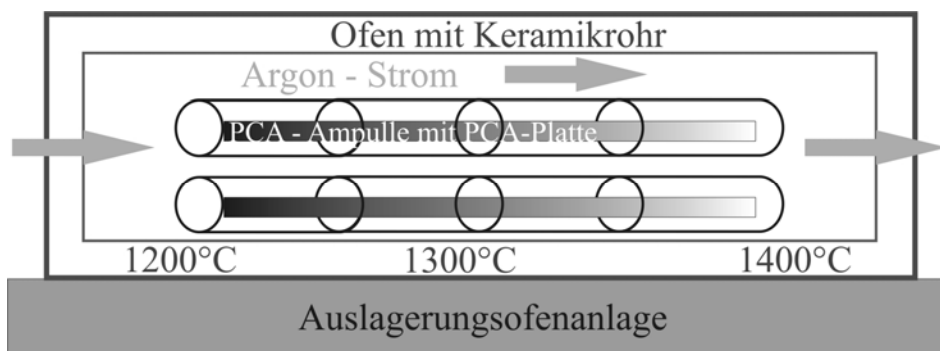


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des AuslagerungsOfens

Die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Gradientenampullen wurden für 670 Stunden in einem Ofen ausgelagert. Dieser Ofen ist schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Ampullen besitzen einen Innendurchmesser von etwa 1,1 cm. Die Wandstärke beträgt etwa 1,2 mm. Alle hier gezeigten Korrosionsampullen werden in einem linearen Temperaturgradienten von 1200 °C bis 1400 °C in einem Argonstrom von etwa 6100 ml / h ausgelagert. Um diesen großen Temperaturgradienten möglich zu machen, ist die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Länge der Ampullen von 26cm unerlässlich. Der Argonstrom dient dazu, das Risiko von Sauerstoff, der durch die Ampulle ins Innere eindringt, zu minimieren. Aufgrund des Durchmessers des Ofenkeramikrohres können drei Ampullen gleichzeitig ausgelagert werden.

Die Aufheiz- sowie die Abkühlphase erfolgen entsprechend dem Temperaturgradienten, welcher allerdings während dieser Phasen größer bzw. kleiner wird. Somit erreicht die Ampulle in der Abkühlphase unterhalb von 700 °C eine homogene Temperatur. Dieses Vorgehen dient dazu, eine Verlagerung der Salzschnmelze während des Abkühlvorgangs zu vermeiden.

4.2.3. Analysemethoden der Auslagerungsversuche

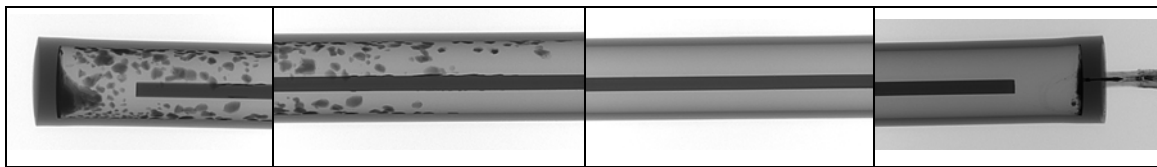


Abbildung 4.7: Die vier Röntgenbilder der Korrosionsampulle T2 in seitlicher Sicht auf die innere Platte nach 330 Stunden

Nach 330 und nach 670 Stunden Auslagerung wurden zerstörungsfreie Röntgenaufnahmen von den Korrosionsampullen gemacht [41]. Um die erstarrten Tropfen genau betrachten zu können wurden von den Ampullen je vier Bilder gemacht, bei denen seitlich auf die Platte geblickt wird, und je vier Bilder gemacht, bei denen frontal auf die Platte geblickt wird. In Abbildung 4.7 sind alle vier Röntgenbilder der Korrosionsampulle M2, welche eine ternäre Mischung aus 47,5mol% NaI, 47,5mol% CaI_2 und 5mol% CeI_3 enthielt, nach 330 Stunden und mit seitlicher Sicht auf die Platte dargestellt. Zudem wurden die Gradientenampullen auch in frontaler Blickrichtung auf die innere PCA-Platte in gleicher Weise aufgenommen.

Nachdem die 670 stündige Auslagerung und die Anfertigung der Röntgenbilder abgeschlossen waren, wurden die Ampullen derart angeschliffen, dass nach einem vorsichtigen Brechen vier Abschnitte von je 6,5 cm Länge entstanden. Diese Stücke wurden mit einer Säure ausgewaschen, um die chemische Zusammensetzung des Salzes in den einzelnen Abschnitten bestimmen zu können. Es wurden 30 ml Salpetersäure (6,5%) verwendet. Die optische Emissionsspektrometrie (OES) mit einem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) als Anregungsquelle wurde als Analysemethode gewählt. Diese Technik ermöglicht die Bestimmung von etwa 70 Elementen in einer Vielzahl von Matrices [42].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ampullenabschnitte einzeln auf die in ihnen enthaltenen Mengen an Natrium, Calcium, Cer und Aluminium untersucht. Die Lauge wurde so gewählt, dass mit ihrer Hilfe das Wandmaterial Aluminiumoxid nicht abgelöst werden kann. Daraus ergibt sich, dass es sich bei den gefundenen Aluminiumwerten, um in der Salzquelle gelöstes Aluminium oder um ein Reaktionsprodukt, wie etwa Aluminiumjodid handeln muss. Anschließend wurden aus den nun salzfreien Abschnitten, die den heißesten bzw. den kältesten Teil der Ampulle markieren, die jeweiligen PCA-Platten herausgetrennt. Aus diesen Platten wurde ein 1 cm² großes Plättchen herausgetrennt, welches nun die Korrosivität bei 1200 °C bzw. 1400 °C in einem Gradienten widerspiegelt.

Diese Plättchen wurden durch Sputtern mit wenig Platin beschichtet, was eine Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop, kurz REM, möglich machte. Bei dieser Untersuchung wurde auf zwei Dinge besonders geachtet: zum einen auf Oberflächenstrukturveränderungen und zum anderen auf Nebenphasenbildung.

5. Ergebnisse

5.1. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

5.1.1. Reine Salze

Tabelle 5.1: Untersuchter Temperaturbereich der gemessenen reinen Salze in Bezug auf das verwendete Plattenmaterial

	Plattenmaterial	
	unpoliertes PCA	Kohlenstoff
InI	370 °C - 650 °C	370 °C - 620 °C
CaI ₂	780 °C - 1000 °C	780 °C - 1010 °C
NaI	660 °C - 770 °C	
MnI ₂	640 °C - 880 °C	
MgI ₂	635 °C - 770 °C	

In Tabelle 5.1 sind die in diesem Abschnitt untersuchten reinen Salze für die folgenden Kontaktwinkelmessungen dargestellt. Zudem enthält Tabelle 5.1 die Temperaturbereiche, in denen die Messungen stattfanden.

Die Kontaktwinkel von Indiumjodid wurden sowohl auf PCA-Platten gemessen, wie sie in modernen Lampen verwendet werden, als auch auf Kohlenstoffplatten. Diese Kontaktwinkel sind in Abbildung 5.1 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In Abbildung 5.1 fällt auf, dass der theoretische Kontaktwinkel am Schmelzpunkt auf beiden Materialien über der Grenze von 90° liegt, woraus sich eine schwache Benetzung ergibt. Diese schwache Benetzung geht bei den Messungen auf PCA-Platten aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Indiumjodids über gute Benetzung in komplette Benetzung über. Die Grenze von 5° wird etwa bei 672 °C unterschritten.

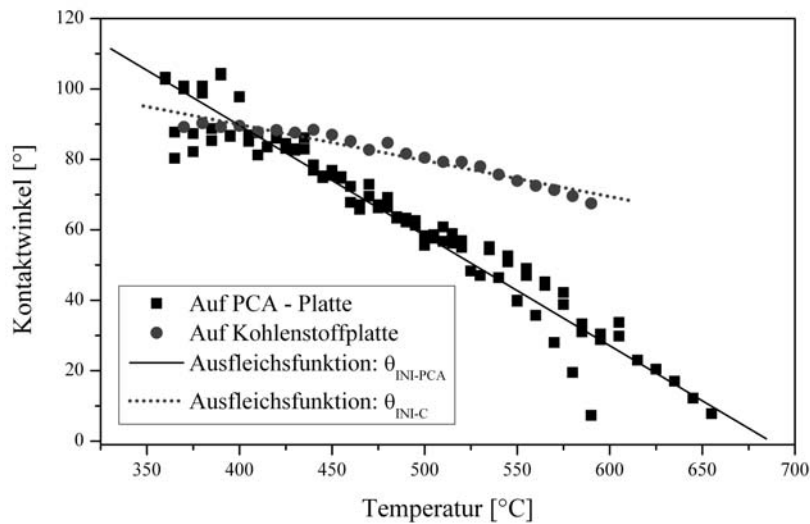


Abbildung 5.1: Vergleich der Temperaturabhängigkeit gemessener Kontaktwinkel von InI(l) auf PCA- und Kohlenstoffplatte

Die Ergebnisse aus Abbildung 5.1 wurden auf Basis der Modellfunktion, die in Abschnitt 4.1.4 näher beschrieben ist, zu den folgenden beiden Ausgleichsfunktionen zusammengefasst, wobei der Schmelzpunkt T_{SP} von Indiumjodid bei etwa 365 °C liegt:

$$\theta_{\text{InI-PCA}}(T) = [-0,315 (\pm 0,007) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 365 \text{ } ^\circ\text{C}) + 101,6 (\pm 1,1) \text{ } ^\circ \quad (5.1)$$

$$\theta_{\text{InI-C}}(T) = [-0,102 (\pm 0,006) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 365 \text{ } ^\circ\text{C}) + 93,4 (\pm 0,7) \text{ } ^\circ \quad (5.2)$$

Der Fehlerbereich der Kontaktwinkel ist bei den Werten, die auf PCA gemessen wurden, größer, als die auf Kohlenstoff gemessenen Werte. Dies lässt sich am theoretischen Kontaktwinkel am Schmelzpunkt direkt erkennen, da der Fehler, der zu den Kohlenstoffmessungen gehört, mit 0,7° deutlich kleiner ist als der auf PCA-Platten gemessene, welcher 1,1° entspricht. Der Fehlerbereich des theoretischen Schmelzpunkt-Kontaktwinkels liegt auf PCA-Platten bei 1,1% und auf Kohlenstoffplatten bei 0,7%.

Der Fehlerbereich der Temperaturgradienten von reinem InI liegt bei 0,006°/°C auf Kohlenstoff- und 0,007°/°C auf PCA-Platten. Diese Werte liegen so nah beieinander, dass der Einfluss des Plattenmaterials nur bei einer prozentualen Betrachtung deutlich wird. Der Fehlerbereich des Gradienten ist auf Kohlenstoff niedriger als bei den Messungen auf PCA.

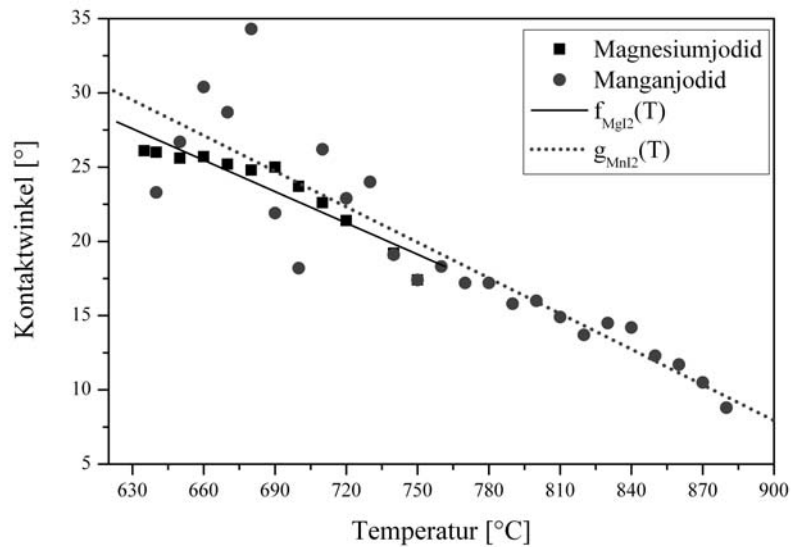


Abbildung 5.2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Kontaktwinkel von MgI_2 und MnI_2 auf PCA

Der Fehlerbereich der Temperaturgradienten beträgt bei den Messungen auf Kohlenstoff etwa 5%, wohingegen der Fehlerbereich der Temperaturgradienten bei den Messungen auf PCA etwa 2,4% beträgt. Beides lässt sich aus den Gleichungen 5.1 bzw. 5.2 errechnen.

Die Kontaktwinkel von Magnesiumjodid und Manganjodid wurden auf PCA-Platten gemessen. Diese Messwerte sind in Abbildung 5.2 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die dort dargestellten Ausgleichsfunktionen sind in den folgenden beiden Gleichungen aufgeführt:

$$\theta_{\text{MgI}_2}(T) = [-0,072 (\pm 0,008) ^\circ/\text{°C}] \cdot (T - 633^\circ\text{C}) + 27,4 (\pm 0,5) ^\circ \quad (5.3)$$

$$\theta_{\text{MnI}_2}(T) = [-0,080 (\pm 0,008) ^\circ/\text{°C}] \cdot (T - 638^\circ\text{C}) + 28 (\pm 1) ^\circ \quad (5.4)$$

Die Ähnlichkeit im Benetzungsverhalten von Manganjodid und Magnesiumjodid ist so groß, dass die Ausgleichsfunktionen 5.3 und 5.4 im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander übereinstimmen. Auch gehen die in Abbildung 5.2 dargestellten Messwerte der beiden Salze direkt ineinander über. Manganjodid und Magnesiumjodid besitzen nur einen geringen Unterschied zwischen ihren Schmelzpunkten, welche in Tabelle 5.2 dargestellt sind. [43] Aber nicht nur die Schmelz- und Siedepunkte dieser beiden Salze sind sich sehr ähnlich, auch andere thermodynamische Größen sind miteinander vergleichbar.

Tabelle 5.2: Vergleich zwischen den thermodynamischen Daten von MgI_2 und MnI_2

	MgI_2	MnI_2
$\Delta_{\text{SP}}H(T_{\text{SP}})$ [kJ]	26,0	41,8
$\Delta_{\text{VP}}H(T_{\text{VP}})$ [kJ]	149,5	136,4
$\Delta_{\text{Subl.}}H(620\text{ °C})$ [kJ]	187,5	199,5
T_{SP} [°C]	632,8	637,9
T_{VP} [°C]	965,5	1095,7

So beträgt der Unterschied zwischen den berechneten Sublimationsenthalpien der beiden Salze, welche mit Hilfe der bereits in Unterkapitel 3.4 beschriebenen Datenbank und dem Berechnungsprogramm FactSage [36] ermittelt wurden, lediglich 12 kJ. In Tabelle 5.1 sind außerdem die Verdampfungsenthalpien und die Schmelzpunktsenthalpien von Magnesiumjodid und Manganjodid zum besseren Vergleich dargestellt.

Die gemessenen Kontaktwinkel von reinem Natriumjodid auf PCA-Platten sind in Tabelle 9.5 im Anhang aufgelistet. Aus diesen Messergebnissen lässt sich die folgende Ausgleichfunktion berechnen:

$$\theta_{\text{NaI}}(T) = [-0,344 (\pm 0,045) \text{ °/°C}] \cdot (T - 660\text{ °C}) + 43 (\pm 3) \text{ °} \quad (5.5)$$

Der Fehlerbereich scheint in Gleichung 5.5 besonders hoch zu sein, aber dies ist darauf zurückzuführen, dass der Messbereich sehr klein ist. Der Messbereich beginnt kurz oberhalb des Schmelzpunktes und endet, wenn der Tropfen die Platte komplett benetzt. Somit liegt der Bereich zwischen 660 °C und 770 °C. Der Gradient des Natriumjodids ist mit -0,344 °/°C noch negativer als der von reinem InI, welcher in Gleichung 5.1 dargestellt ist. Somit ergeben sich mehr Gemeinsamkeiten zwischen Indiumjodid und Natriumjodid als zwischen Magnesiumjodid und Natriumjodid, auch wenn Natriumjodid am Schmelzpunkt mit guter und nicht mit schwacher Benetzung beginnt.

Die Kontaktwinkel von Calciumjodid wurden sowohl auf PCA- als auch auf Kohlenstoffplatten gemessen.

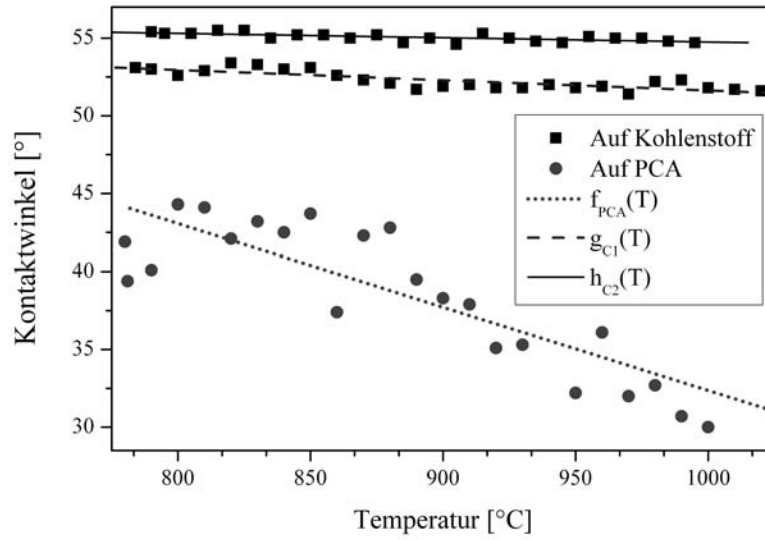


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln auf PCA- und Kohlenstoffplatte von reinem Calciumjodid in Abhängigkeit von der Temperatur

Diese Kontaktwinkel sind in Abbildung 5.3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es wurden zwei verschiedene Benetzungsampullen mit Kohlenstoff-Platten mit einer Füllung von Calciumjodid produziert. Damit wurden zwei Messungen durchgeführt, welche in den Ausgleichsfunktionen 5.7 und 5.8 zusammengefasst sind. Die Ausgleichsfunktion der Messung von CaI_2 auf PCA ist in der folgenden Funktion aufgeführt:

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-PCA}}(T) = [-0,054 (\pm 0,008) ^\circ/\text{°C}] \cdot (T - 779^\circ\text{C}) + 44 (\pm 1) ^\circ \quad (5.6)$$

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-C1}}(T) = [-0,0029 (\pm 0,0007) ^\circ/\text{°C}] \cdot (T - 779^\circ\text{C}) + 54,38 (\pm 0,09) ^\circ \quad (5.7)$$

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-C2}}(T) = [-0,007 (\pm 0,001) ^\circ/\text{°C}] \cdot (T - 779^\circ\text{C}) + 53,1 (\pm 0,1) ^\circ \quad (5.8)$$

Die Unterschiede zwischen den beiden Messungen auf Kohlenstoffplatten ergeben sich aus systematischen Fehlern, die nur im Vergleich zwischen verschiedenen Messungen mit geringem eigenem Fehlerbereich genauer zu erkennen sind. Zu diesen Fehlern zählen unter anderem die nicht ganz exakt horizontale Ausrichtung der Platte speziell aus der Blickrichtung der Kamera und mögliche geringe Verunreinigungen in einer Ampulle. Die beiden Messungen auf Kohlenstoffplatten besitzen einen Unterschied im Schmelzpunktkontaktwinkel von $1,3^\circ$.

Aus den Gleichungen 5.7 und 5.8 wurde eine gewichtete Mittelwertsfunktion errechnet. Die Gewichtung wurde auf Basis der Anzahl der Messpunkte bestimmt und das Ergebnis in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-C}}(T) = [-0,007 (\pm 0,003) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 779^\circ\text{C}) + 54,4 (\pm 0,4) ^\circ \quad (5.9)$$

Somit ergibt sich aus dem Vergleich zwischen Gleichung 5.6 und 5.9, dass die Benetzung von reinem Calciumjodid auf PCA schlechter ist als auf Kohlenstoff. Dies ist auf die unterschiedlichen Bindungsarten im Kohlenstoff bzw. im Aluminiumoxid zurückzuführen, welche in Abschnitt 4.1.3 näher beschrieben sind. Im Kohlenstoff sind die Bindungen kovalent und völlig unpolar, während die Festkörperbindungen im Aluminiumoxid zumindest über eine deutliche Polarität verfügen. Darüber hinaus konnte eine der beiden Randwinkelampullen mit Kohlenstoffplatte, welche für die Messungen aus Abbildung 5.3 verwendet wurden, genutzt werden, um die Möglichkeit einer zweiten Messung mit der gleichen Ampulle zu überprüfen. Dieses Verfahren der erneuten Nutzung einer Ampulle ist in Abschnitt 4.1.3 näher beschrieben. Die Ergebnisse dieser neuen Messung sowie die zugehörigen Werte der ersten Messung sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

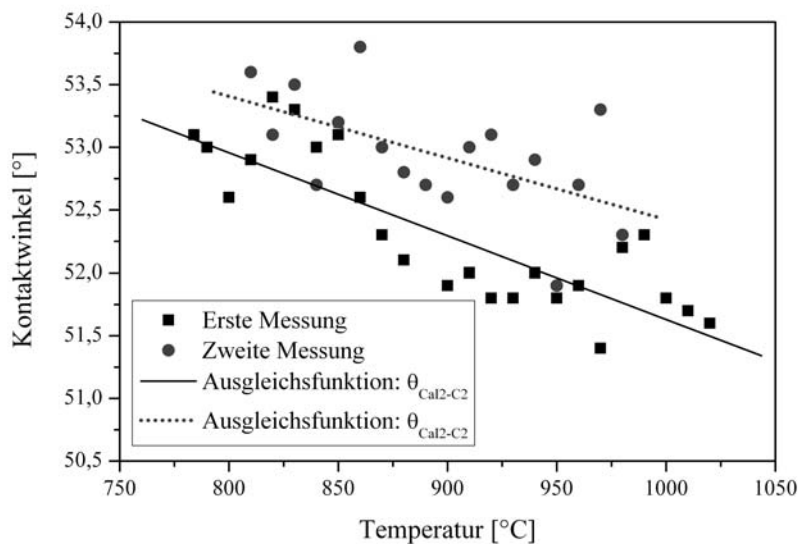


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen den beiden Messungen der gleichen Ampulle mit reinem Calciumjodid und Kohlenstoffplatte

Die Ergebnisse der beiden Messungen mit der gleichen Ampulle mit reinem Calciumjodid auf einer Kohlenstoffplatte stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein (siehe Abbildung 5.4). Die Ausgleichsfunktion der Kontaktwinkel aus der zweiten Messung ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-C2b}}(T) = [-0,0049 (\pm 0,0018) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 779^\circ\text{C}) + 53,5 (\pm 0,9) ^\circ \quad (5.10)$$

Der Vergleich der Gleichungen 5.8 und 5.10, welche die Ausgleichsfunktionen der ersten und zweiten Messung beinhalten, zeigt, dass die beiden Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Daraus ergibt sich eine hohe Reproduzierbarkeit dieses Messverfahrens.

5.1.2. Mischungen mit flüchtiger Komponente

Tabelle 5.3: Untersuchter Temperaturbereich der gemessenen Mischungen mit flüchtiger Komponente sowie der entsprechende Molenbruch der Hauptkomponente

	Temperaturbereich	Molenbruch
CaI ₂ - AlI ₃	720 °C - 1000 °C	x _{CaI₂} = 0,86
NaI - AlI ₃	650 °C - 920 °C	x _{NaI} = 0,96
CaI ₂ - HgI ₂	780 °C - 990 °C	x _{CaI₂} = 0,95
NaI - HgI ₂	660 °C - 870 °C	x _{NaI} = 0,95
CaI ₂ - MgI ₂	635 °C - 1040 °C	x _{CaI₂} = 0,85

In Tabelle 5.3 sind die in diesem Abschnitt untersuchten Mischungen mit flüchtiger Komponente in Bezug auf den untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Zudem enthält Tabelle 5.3 die Molenbrüche dieser Mischungen in Bezug auf die Hauptkomponente.

Tabelle 9.6, welche sich im Tabellenteil des Anhangs befindet, zeigt die Gasphasenkomponenten aus einer Lampensimulation. Dabei wurde das SimuSage-Programm verwendet, welches auf dem kooperativen Transportmodell basiert und in Unterkapitel 3.4 näher beschrieben ist.

Als Simulationsparameter wurden Werte aus einer kommerziellen HID-Lampe verwendet. Die Senktemperatur betrug 1200 °C, die Quelltemperatur 1300 °C und die Iterationszahl 2000. Das Gesamtvolumen des Lampenbrenners betrug 0,275 cm³ und enthielt eine Mischung aus $3,42 \cdot 10^{-5}$ mol NaI, $2,41 \cdot 10^{-6}$ mol TII und $3,68 \cdot 10^{-6}$ mol DyI₃ sowie $3 \cdot 10^{-5}$ mol Quecksilber. Die Ergebnisse dieser Lampensimulation sind in Tabelle 9.6 im Anhang aufgelistet.

Aus Tabelle 9.6 lässt sich ableiten, dass Aluminiumjodid zu den Hauptkomponenten in der Lampengasphase gehört und, wie in Gleichung 3.17 zu sehen, wesentlich für den chemischen Transport von Aluminiumoxid verantwortlich ist.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss von Aluminiumjodid auf die Benetzungseigenschaften von Calciumjodid und Natriumjodid in einer binären Mischung untersucht. Das Aluminiumjodid ist unter Lampenbetriebsbedingungen eine flüchtige Komponente, da sein Schmelzpunkt bei 189,4 °C und sein Siedepunkt bei 381 °C [43] liegt.

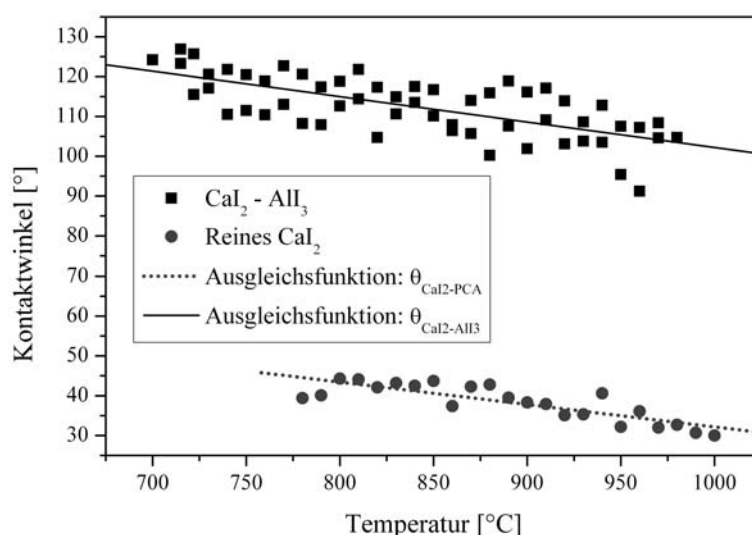


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln von reinem CaI₂ mit denen einer CaI₂-AlI₃-Mischung ($x_{\text{CaI}_2} = 0,86$)

Aus diesem Grund wird es im Folgenden gegenüber dem Natriumjodid und dem Calciumjodid stets als die flüchtigere Komponente bezeichnet. In Abbildung 5.5 sind die gemessenen Kontaktwinkel von reinem Calciumjodid im Vergleich mit den Kontaktwinkeln einer CaI₂-AlI₃-Mischung dargestellt, welche einen Molenbruch von 0,86 besitzt.

Im Rahmen der Messung durchgeführt an dieser Mischung wurde der Schmelzpunkt bei 710 °C beobachtet und in der folgenden Ausgleichsfunktion verwendet:

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-AlI}_3}(T) = [-0,066 (\pm 0,009) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 710^\circ\text{C}) + 120,8 (\pm 0,9) ^\circ \quad (5.11)$$

Aus Abbildung 5.5 als auch aus den zugehörigen Ausgleichsfunktionen, welche in den Gleichungen 5.11 und 5.6 aufgeführt sind, lässt sich der deutliche Einfluss des flüchtigen Aluminiumjodids auf das Benetzungsverhalten des Calciumjodids erkennen. Dabei wurde das Calciumjodid mit einem Molenbruch von 0,86 als Hauptkomponente eingesetzt. Die flüchtigere Nebenkomponente (AlI_3) führt zu einer deutlich schlechteren Benetzung. Zum Beispiel bei 800°C ist die Benetzung der Mischung mit einem Wert von 99,4° schwach, wohingegen das reine Calciumjodid bei dieser Temperatur einen Kontaktwinkel von 42,9° besitzt und somit über eine ausgesprochen gute Benetzung verfügt. Daraus ergibt sich die Frage, ob sich der Einfluss des Aluminiumjodids auf andere lampenrelevante Salze analog zum soeben erörterten Einfluss auf reines Calciumjodid auswirkt. Eines der Salze, das am häufigsten in modernen Lampen zum Einsatz kommt, ist Natriumjodid. Deshalb wurde Natriumjodid ausgewählt, um den Einfluss des Aluminiumjodids in einer binären Mischung noch näher zu untersuchen.

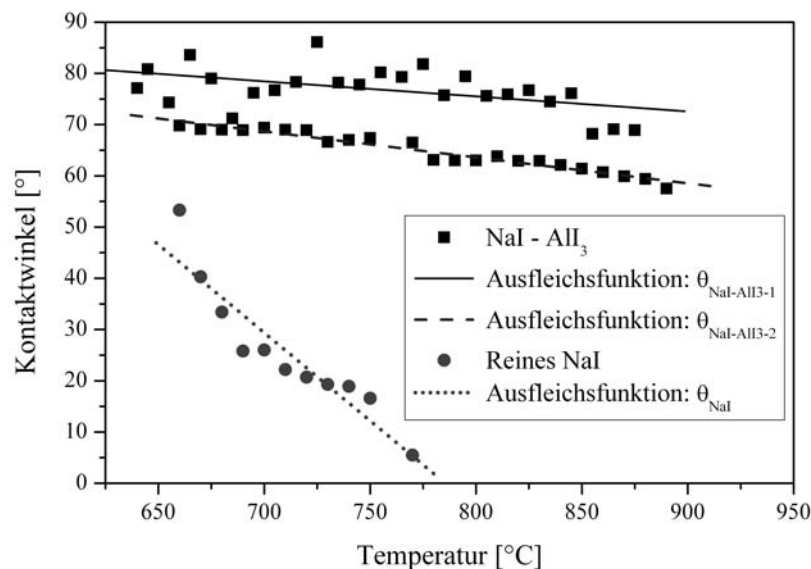


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln von reinem NaI mit denen einer NaI- AlI_3 -Mischung ($x_{\text{NaI}} = 0,96$)

Die Kontaktwinkel von reinem Natriumjodid und einer Natriumjodid-Aluminiumjodid-Mischung mit einem Molenbruch des Natriumjodids von 0,95 wurden auf PCA-Platten gemessen. Diese Kontaktwinkel sind in Abbildung 5.6 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Da im Falle der Mischung zwei Messungen an zwei verschiedenen Ampullen durchgeführt wurden, wurden diese auch zunächst getrennt ausgewertet. Im Rahmen der Messung wurde der Schmelzpunkt dieser Natriumjodid-Aluminiumjodid-Mischung bei 635 °C beobachtet, und in den folgenden Ausgleichsfunktionen zusammengefasst [44]:

$$\theta_{\text{NaI-AlI}_3-1}(T) = [-0,029 (\pm 0,011) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 635^\circ\text{C}) + 80,4 (\pm 1,5) ^\circ \quad (5.12)$$

$$\theta_{\text{NaI-AlI}_3-2}(T) = [-0,051 (\pm 0,003) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 635^\circ\text{C}) + 72,0 (\pm 0,5) ^\circ \quad (5.13)$$

Die Unterschiede zwischen den beiden Messungen auf Kohlenstoffplatten ergeben sich aus systematischen Fehlern, die schon für reines Calciumjodid auf Kohlenstoffplatten beschrieben wurden. Aus den Gleichungen 5.12 und 5.13 wurde das gewichtete Mittel errechnet, welches in der folgenden Gleichung dargestellt ist:

$$\theta_{\text{NaI-AlI}_3}(T) = [-0,050 (\pm 0,013) \text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 635^\circ\text{C}) + 78 (\pm 2) ^\circ \quad (5.14)$$

Somit lässt sich aus einem direkten Vergleich zwischen Gleichung 5.5 und 5.14 erkennen, dass der Einfluss des flüchtigen Aluminiumjodids sich auf das Natriumjodid relativ analog zu seinem Verhalten in Hinblick auf das Calciumjodid auswirkt. In beiden Fällen war der theoretische Kontaktwinkel am Schmelzpunkt der Mischung größer als der, der reinen Hauptkomponente.

Zusätzlich führt das Aluminiumjodid im Falle des Natriumjodids zu einer deutlichen Abschwächung der Temperaturabhängigkeit. Dies konnte im Falle der Calciumjodid-Aluminiumjodid-Mischung nicht beobachtet werden.

In HID-Lampen, die Quecksilber enthalten, bildet sich unter anderem Quecksilberjodid. Dies ist auch in Tabelle 9.6 dargestellt, welche die Gasphasenkomponenten einer simulierten kommerziellen Lampe enthält.

Quecksilberjodid ist unter Lampenbetriebsbedingungen eine flüchtige Komponente, da sein Schmelzpunkt bei 257°C und sein Siedepunkt bei 351°C [43] liegt. Die Temperaturverteilung einer HID-Lampe im Betrieb ist in Abbildung 3.11 und in Unterkapitel 3.3 genauer beschrieben.

Aufgrund der Schmelztemperatur des Quecksilberjodids wird es im Folgenden gegenüber dem Natriumjodid und dem Calciumjodid stets als flüchtigere Komponente bezeichnet. Aus diesen Gründen wurde das Quecksilberjodid analog zum Aluminiumjodid untersucht, um seine Auswirkungen auf das Benetzungsverhalten einer binären Mischung zu ermitteln. Dies dient auch dazu, festzustellen, ob sich aus dem Verhalten des Aluminiumjodids eine allgemeine Aussage über die Auswirkungen von flüchtigen Komponenten auf binäre Mischungen ableiten lässt.

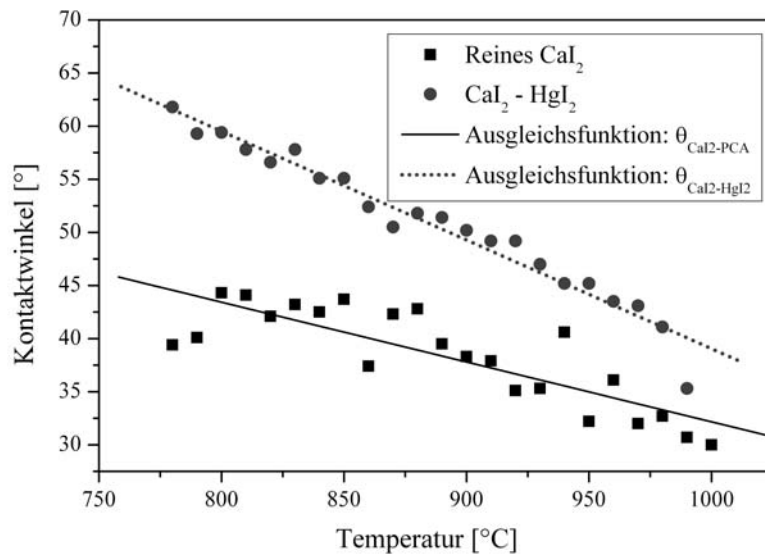


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln von Calciumjodid mit denen einer $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung ($x_{\text{CaI}_2} = 0,95$)

In Abbildung 5.7 sind die gemessenen Kontaktwinkel von reinem Calciumjodid im Vergleich mit den Kontaktwinkeln einer $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung, welche einen Molenbruch von 0,95 besitzt, dargestellt. Im Rahmen der Messung dieser Mischung wurde ein Schmelzpunkt von 775 °C beobachtet und in der folgenden Ausgleichsfunktion verwendet:

$$\theta_{\text{CaI}_2\text{-HgI}_2}(T) = [-0,102 (\pm 0,004) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 775 \text{ } ^\circ\text{C}) + 61,7 (\pm 0,6) \text{ } ^\circ \quad (5.15)$$

Sowohl aus den zu vergleichenden Ausgleichsfunktionen, welche in den Gleichungen 5.15 und 5.6 aufgeführt sind, als auch aus Abbildung 5.7 lässt sich der deutliche Einfluss des flüchtigen Quecksilberjodids auf das Benetzungsverhalten des Calciumjodids erkennen. Dabei

wurde das Calciumjodid mit einem Molenbruch von 0,95 als Hauptkomponente eingesetzt. Die flüchtigere Nebenkomponente Quecksilberjodid führt zu einer deutlich schlechteren Benetzung vor allem am theoretischen Schmelzpunktkontaktwinkel.

Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltes der $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung größer als die des reinen Calciumjodids. Der Temperaturgradient des Benetzungsverhaltes der NaI-AlI_3 -Mischung ist kleiner als die der reinen Hauptkomponente Natriumjodid.

Der Temperaturgradient des Benetzungsverhaltes der $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung ist größer als die der reinen Hauptkomponente Calciumjodid. Somit hat die Zumischung des flüchtigeren Aluminiumjodids zu Natriumjodid die gegenteilige Auswirkung auf den Temperaturgradienten als die Zumischung von Quecksilberjodid zu Calciumjodid. Aus diesem Grund wurde auch das Benetzungsverhalten einer Natriumjodid-Quecksilberjodid-Mischung untersucht, um herauszufinden, ob diese Effektunterschiede auf die Eigenschaften der Haupt- oder der Nebenkomponenten zurückzuführen sind.

Die untersuchte NaI-HgI_2 -Mischung besaß einen Molenbruch des Natriumjodids von 0,95. Dieser Wert entspricht genau dem des Molenbruchs des Calciumjodids aus der $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung. In beiden Mischungen ist Quecksilberjodid die Nebenkomponente.

Die gemessenen Temperaturabhängigkeiten der Kontaktwinkel der NaI-HgI_2 -Mischung sind in Tabelle 9.7 im Anhang aufgelistet. Aus diesen gemessenen Kontaktwinkeln lässt sich auf Basis von Gleichung 4.1 die folgende Ausgleichsfunktion bestimmen:

$$\theta_{\text{NaI-HgI}_2}(T) = [-0,273 (\pm 0,011) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 655 \text{ } ^\circ\text{C}) + 103,5 (\pm 1,4) \text{ } ^\circ \quad (5.16)$$

Bei der NaI-HgI_2 -Mischung wurde der Schmelzpunkt bei 655 °C beobachtet. Die Auswirkungen des Quecksilberjodids auf das Benetzungsverhalten des Natriumjodids sind analog zu denen des Aluminiumjodids. Beim Vergleich der entsprechenden Ausgleichsfunktionen, welche in den Gleichungen 5.5 und 5.16 dargestellt sind, wird deutlich, dass die $\text{HgI}_2\text{-NaI}$ -Mischung gegenüber dem reinen Natriumjodid einen erheblich größeren Schmelzpunktkontaktwinkel besitzt. Zudem ist auch bei dieser Mischung die Temperaturabhängigkeit geringer als die der reinen Hauptkomponente.

Um sicher gehen zu können, dass die bisherigen Erkenntnisse auf der Flüchtigkeit der Nebenkomponente der binären Mischung basieren, wurde eine Vergleichsmischung ausgewählt.

Diese Vergleichsmischung wurde mit einem deutlichen Überschuss an Calciumjodid versehen. Da die flüchtigen Salze eine Verringerung der Benetzung zur Folge hatten, wurde als Nebenkompente Magnesiumjodid ausgewählt. Magnesiumjodid verfügt als reines Salz, wie in Abbildung 5.8 zu sehen, über eine deutlich bessere Benetzung als Calciumjodid; ist aber kaum flüchtiger als die Hauptkomponente.

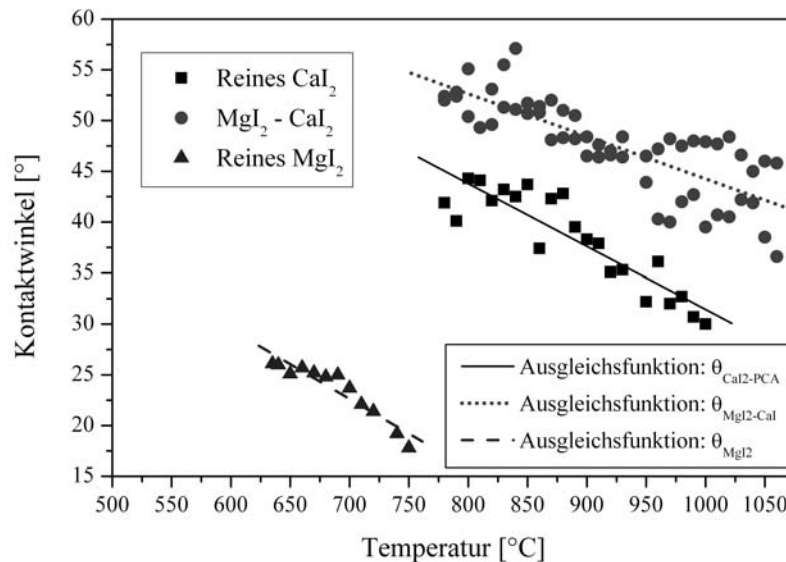


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln von reinem CaI_2 , reinem MgI_2 sowie deren Mischung mit $x_{\text{CaI}_2} = 0,85$

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung einer CaI_2 - MgI_2 -Mischung mit einem Molbruch von 0,85, sowie die Ergebnisse der reinen Salze sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Ausgleichsfunktion der Messpunkte der Mischung ist in der folgenden Gleichung aufgeführt, wobei der Schmelzpunkt dieser Mischung bei 780°C beobachtet wurde:

$$\theta_{\text{MgI}_2\text{-CaI}_2}(T) = [-0,044 (\pm 0,005) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 780^\circ\text{C}) + 53,6 (\pm 0,7) \text{ } ^\circ \quad (5.17)$$

Im Vergleich zwischen der Mischung und den reinen Komponenten zeigt sich, dass auch eine nicht flüchtige Komponente zu einer Benetzungsverschlechterung am Schmelzpunkt führt, auch wenn die Auswirkung nicht so stark ist, wie bei den anderen in diesem Abschnitt dargestellten Mischungen.

Die Auswirkung auf die Benetzungseigenschaft der Hauptkomponente durch die Mischung mit einem zweiten Salz auf die Temperaturabhängigkeit ist im Falle ähnlicher Schmelzpunkte bei der hier untersuchten Mischung minimal. Dieser Zusammenhang kann wahrscheinlich auch auf weitere Salzmischungen mit ähnlichen Schmelzpunkten beider Komponenten extrapoliert werden. Der Temperaturgradient des Benetzungsverhaltes der NaI- AlI_3 -Mischung ist kleiner als die der reinen Hauptkomponente Natriumjodid.

Der Temperaturkoeffizient der CaI_2 - MgI_2 -Mischung, welcher in Gleichung 5.17 dargestellt ist, stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem des reinen Calciumjodids überein, welcher in Gleichung 5.6 aufgeführt ist. Der Temperaturgradient der Mischung stimmt jedoch nicht mit dem des reinen Magnesiumjodids überein, welcher in Gleichung 5.3 aufgeführt ist.

5.1.3. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit von PCA auf die Benetzung

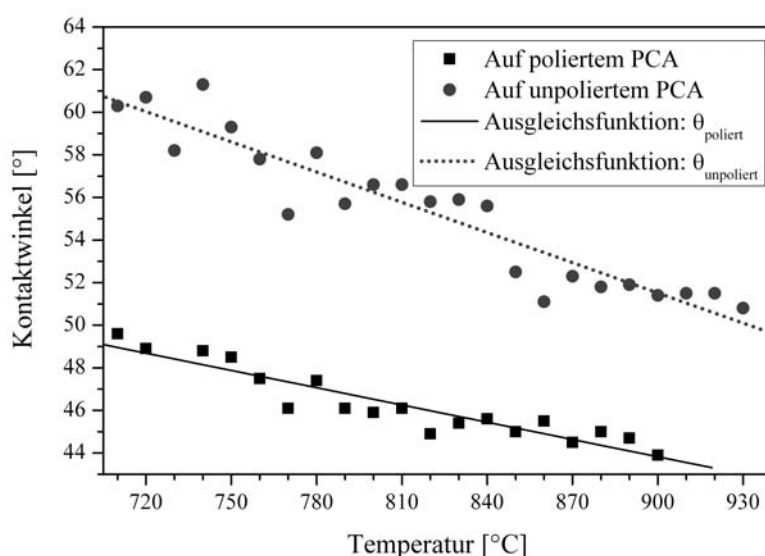


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln von einer NaI- CaI_2 -TII- CeI_3 - MnI_2 -Mischung auf unpoliertem PCA mit dem auf poliertem PCA

In Abbildung 5.9 sind die gemessenen Kontaktwinkel von einer NaI- CaI_2 -TII- CeI_3 - MnI_2 -Mischung dargestellt. In dieser Darstellung wird die Benetzung auf unpolierten PCA-Platten, wie sie bisher untersucht wurden, mit solchen auf polierten PCA-Platten verglichen.

Der Schmelzpunkt dieser Mischung wurde mit Hilfe des thermodynamischen Berechnungsprogramms FactSage [36] und einer benutzererstellten Salz-Datenbank mit 704 °C berechnet, was auch mit denen während der Messung erfolgten Beobachtungen übereinstimmt. Daraus ergeben sich die beiden folgenden Ausgleichsfunktionen:

$$\theta_{\text{poliert}}(T) = [-0,027 (\pm 0,002) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 704^\circ\text{C}) + 50,4 (\pm 0,4) \text{ } ^\circ \quad (5.18)$$

$$\theta_{\text{unpoliert}}(T) = [-0,047 (\pm 0,004) \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ\text{C}] \cdot (T - 704^\circ\text{C}) + 63,1 (\pm 0,7) \text{ } ^\circ \quad (5.19)$$

Sowohl aus Abbildung 5.9 als auch auf Basis der beiden Ausgleichsfunktionen 5.18 und 5.19 lässt sich erkennen, dass die Benetzung auf unpolierten PCA-Platten schlechter ist als auf polierten. Dies bedeutet, dass die im Allgemeinen gute Benetzung der hier untersuchten lampenrelevanten Salze nicht von den guten Wechselwirkungen zwischen PCA und Salz, sondern von der geringen Oberflächenspannung der Metalljodide herrührt.

Die schlechte Anziehungskraft zwischen festem Aluminiumoxid und flüssigen Metalljodiden beruht wie schon die vergleichsweise schwächere Benetzung auf Kohlenstoffplatten, die in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, auf der Wechselwirkung zwischen den Bindungen in der flüssigen und der festen Phase.

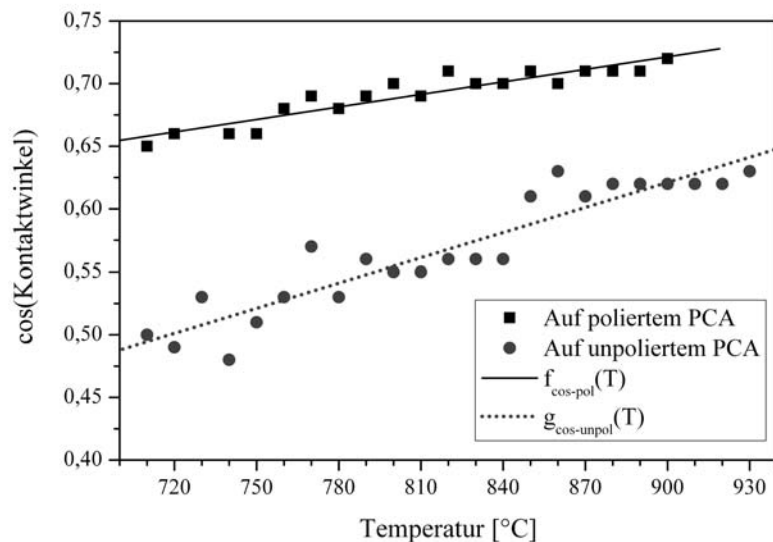


Abbildung 5.10: Vergleich zwischen dem Kosinus der gemessenen Kontaktwinkel von einer NaI-CaI₂-TlI-CeI₃-MnI₂-Mischung auf unpoliertem PCA mit dem auf poliertem PCA

Die Metalljodide verfügen über eine starke Ionenbindung, während die Molekülbindung des Al_2O_3 polar ist. Dies führt dazu, dass die Anziehung zwischen den polaren Al_2O_3 -Platten und den ionischen Salzen besser ist, als die zwischen unpolarem Kohlenstoff und diesen Salzen, aber eine Kombination aus gleichartigen Anziehungskräften in flüssiger und fester Phase wäre noch bedeutend stärker.

Die in Abbildung 5.9 dargestellten Messergebnisse können auch genutzt werden, um den Rauigkeitsgrad des Lampenwandmaterials PCA nach WENZEL zu berechnen. Zu diesem Zweck wurden die Kosinus der Werte aus Abbildung 5.9 gebildet und in Abbildung 5.10 dargestellt.

Auf die in Abbildung 5.10 dargestellten Werte kann Gleichung 3.15 angewendet werden, um die Oberflächenrauigkeit des PCA r_{PCA} zu bestimmen. Die Ergebnisse der Berechnung sind im Folgenden dargestellt:

$$r_{\text{PCA}} = 0,853 (\pm 0,006) \quad (5.20)$$

5.1.4. Untersuchungen an NaI- CaI_2 - und NaI- CeI_3 -Mischungen

Tabelle 5.4: Gradient und Achsenabschnitt der Ausgleichsfunktionen der NaI- CeI_3 -Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch sowie vom berechneten Schmelzpunkt

x(NaI)	M [°/°C]	Δm [°/°C]	b [°]	Δb [°]	T_{SP} [°C]
1	-0,344	0,045	43	3	660
0,92	-0,029	0,005	24,1	0,5	627
0,9	-0,079	0,002	43,3	0,2	616
0,85	-0,072	0,004	51,2	0,4	600
0,8	-0,009	0,028	40,1	4,6	573
0,75	0,000091	0,005	49,3	1,1	498
0,6	-0,004	0,001	41,1	0,2	531
0,5	-0,057	0,006	43,1	0,6	594
0,4	-0,072	0,011	37,1	1,8	633
0,3	-0,062	0,007	32,3	0,6	672
0,2	-0,061	0,021	27,9	1,3	706
0,1	-0,057	0,007	10,1	0,4	735

Die Temperaturabhängigkeiten der Kontaktwinkel der beiden Mischungen NaI-CaI₂ und NaI-CeI₃ wurden gemessen und mit Hilfe der Ausgleichsfunktion, die in Gleichung 4.1 aufgeführt ist, ausgewertet. Die Gradienten m und die Achsenabschnitte b der Ausgleichsfunktionen für die NaI-CeI₃-Mischungen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Außerdem sind in dieser Tabelle auch die Standardabweichungen der Gradienten Δm und der Achsenabschnitte Δb , welche sich auch aus den Ausgleichsfunktionen ergeben, aufgeführt. Darüber hinaus enthält Tabelle 5.4 auch die Schmelzpunkte, die auf Basis der in Unterkapitel 3.4 erwähnten Datenbank berechnet wurden. In dieser Tabelle sind auch die Daten der Ausgleichsfunktion von reinem Natriumjodid zum besseren Vergleich zusätzlich angegeben.

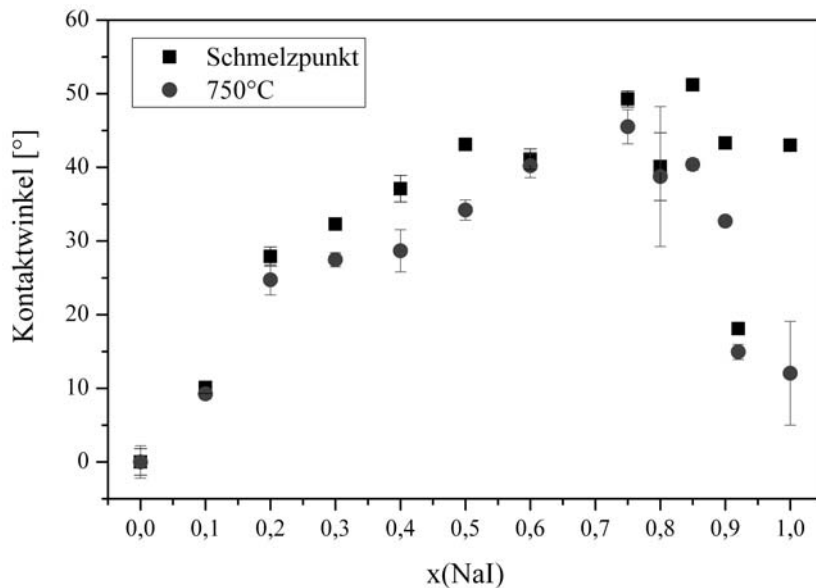


Abbildung 5.11: Vergleich zwischen den Kontaktwinkeln von NaI-CeI₃-Mischungen am Schmelzpunkt (siehe Phasendiagramm in Abbildung 5.13) und denen bei 750 °C in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Die entsprechenden Daten sind für reines Cerjodid nicht angegeben, da dieses Salz bereits wenige Kelvin oberhalb des Schmelzpunktes in komplette Benetzung übergeht. Die Achsenabschnitte der NaI-CeI₃-Mischung, welche dem Kontaktwinkel am Schmelzpunkt entsprechen, sowie die aus den Ausgleichsfunktionen berechneten Kontaktwinkel bei 750 °C sind in Abbildung 5.11 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Die Fehlerangaben in dieser Abbildung ergeben sich aus den Standardabweichungen der Ausgleichsfunktionen.



Genau wie für die NaI-CeI₃-Mischung wurde für die NaI-CaI₂-Mischung die Tabelle 9.9 angefertigt, in der die Gradienten, Achsenabschnitte und Schmelzpunkte in Bezug auf die Zusammensetzung der Mischungen enthalten.

- Ergebnisse -

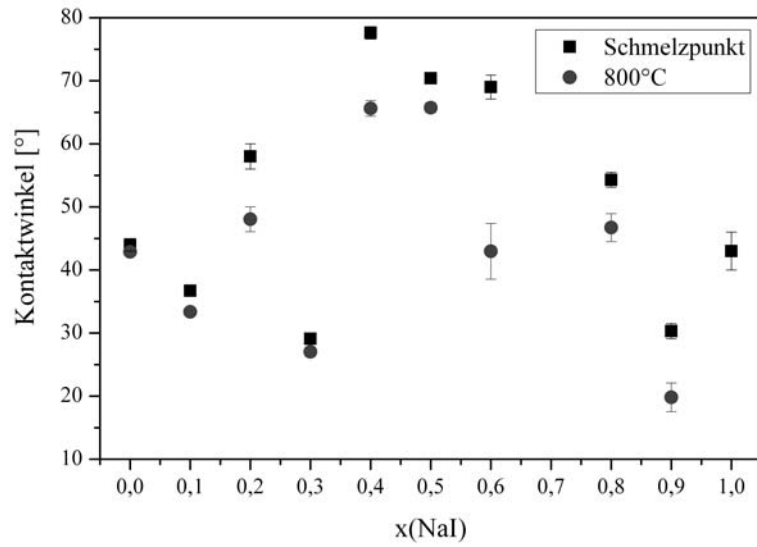


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen den Schmelzpunktkontaktwinkeln und denen bei 800 °C von NaI-CaI₂-Mischungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

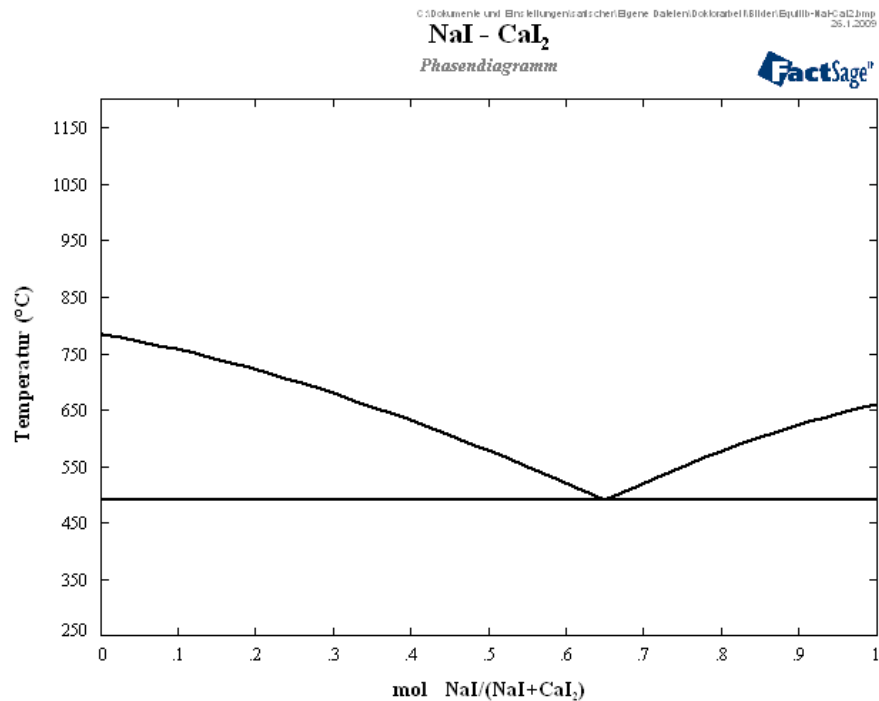


Abbildung 5.14: Mit FactSage [36] berechnetes Phasendiagramm von NaI-CaI₂-Mischung

Analog zu Abbildung 5.11, welches die Ergebnisse der NaI-CeI₃-Kontaktwinkelmessungen zeigt, wurde auch für die NaI-CaI₂-Mischung auf Basis der Daten aus Tabelle 9.9, welche sich im Anhang befindet, eine graphische Darstellung der Ergebnisse angefertigt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

In Abbildung 5.13 sind der Schmelzpunktkontaktwinkel und der Kontaktwinkel bei 800 °C der NaI-CaI₂-Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Die spezifischen Schmelzpunkte der untersuchten Mischungen aus Abbildung 5.13 sind im Phasendiagramm der NaI-CeI₃-Mischung in Abbildung 5.14 aufgeführt.

Alle in den Tabellen 5.4, welche die Ausgleichsfunktionsparameter der NaI-CeI₃-Mischungen enthält, und 9.9, welche die Ausgleichsfunktionsparameter der NaI-CaI₂-Mischungen enthält, dargestellten Ergebnisse basieren auf Kontaktwinkelmessungen, die auf unpolierten PCA-Platten durchgeführt wurden.

Aus einer Kombination der YOUNG-LAPLACE Gleichung, welche in Gleichung 3.13 in Unterkapitel 3.2 aufgeführt ist, und der Butler Gleichung, welche in Gleichung 3.3 in Unterkapitel 3.1 dargestellt ist, über die Oberflächenspannung lässt sich ein Zusammenhang zwischen der GIBBS Exzess Energie und dem Kontaktwinkel herstellen.

Der gemessene Kontaktwinkel resultiert nicht nur aus den Oberflächenenergievektoren der drei Grenzflächen, welche in Unterkapitel 3.2 näher beschrieben sind, sondern auch aus Einflüssen, welche aus der Oberflächenrauigkeit des verwendeten Plattenmaterials entstehen. Die Oberflächenrauigkeit ist in Abschnitt 3.22 genauer beschrieben.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass für einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Benetzung und der GIBBSschen Exzess Energie zunächst die Rauigkeit der PCA-Platten r_{PCA} aus den Messungen herausgerechnet werden muss. Die Rauigkeit des verwendeten PCA wurde in Abschnitt 5.1.3 bestimmt. Der so genannte YOUNGsche Kontaktwinkel θ_Y , der sich auf absolut plane und perfekte Oberflächen bezieht, lässt sich somit mit Hilfe der Gleichung 5.21 aus den WENZELschen Kontaktwinkel θ_W berechnen. Die folgende Formel ergibt sich aus der Umformung der WENZEL-Gleichung 3.15:

$$\theta_Y = \arccos\left(\frac{\cos\theta_W}{r_{PCA}}\right) \quad (5.21)$$

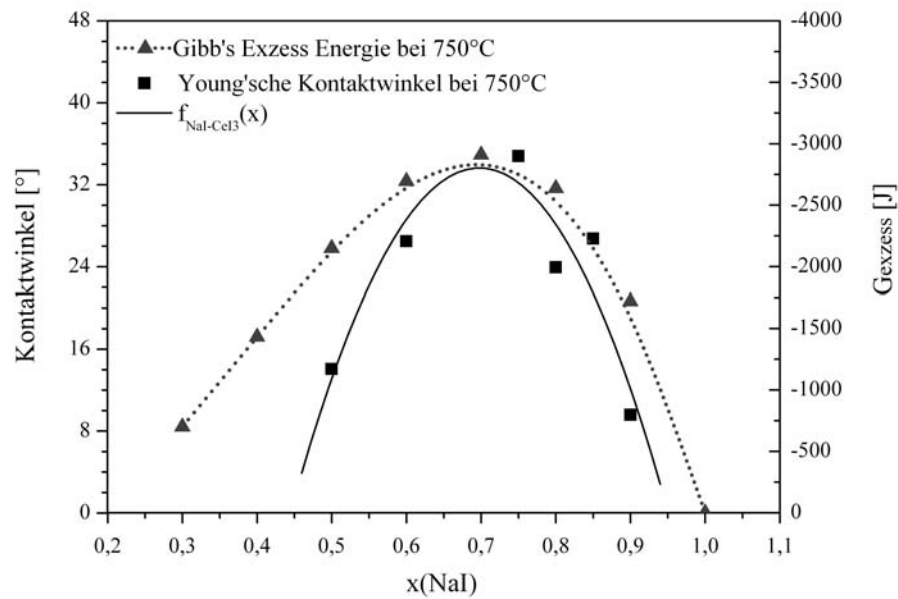


Abbildung 5.15: Vergleich zwischen YOUNG'schen Kontaktwinkeln bei 750 °C und der GIBBS-Exzess-Enthalpie bei 750 °C im System NaI-CeI₃ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die mit Hilfe von Gleichung 5.21 berechneten Kontaktwinkel von der NaI-CeI₃-Mischung, welche nicht durch die Oberflächenrauigkeit des PCA beeinflusst sind, sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Dabei fällt auf, dass nur in einem Bereich des Molenbruches von 0,5 bis 0,9 der Kontaktwinkel ermittelt werden konnte, da für die übrigen Zusammensetzungen die Benetzung komplett ist und somit nicht in die Berechnung eingehen kann.

Zudem ist in Abbildung 5.15 auch eine aus den berechneten Kontaktwinkeln bestimmte polynomische Ausgleichsfunktion der zweiten Ordnung aufgeführt. Die Ausgleichsfunktion der NaI-CeI₃-Mischung ohne die Oberflächenrauigkeit des PCA-Plattenmaterials ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$f_{\text{NaI-CeI}_3}(x) = -525 (\pm 128) \cdot x^2 + 733 (\pm 179) \cdot x - 222 (\pm 60) \quad (5.22)$$

Darüber hinaus ist in Abbildung 5.15 die GIBBS-Exzess-Energie dieser Mischung an der rechten Ordinate dargestellt, sowie die dazugehörige polynomische Ausgleichsfunktion zweiter Ordnung. Die Abbildung 5.15 verdeutlicht den direkten Zusammenhang zwischen der Benetzung einer Mischung und ihrer GIBBS-Exzess-Energie.

Aus diesem Zusammenhang zwischen Benetzung und GIBBS-Exzess-Energie kann zusammen mit der Erkenntnis aus Abschnitt 5.1.2, welche eine besondere Bedeutung des Kontaktwinkels der reinen Hauptkomponente nahe legt, die folgende Gleichung hergeleitet werden:

$$\theta_{mix} = \frac{\overline{G_B^E}(x_B, T)}{K_F} + \frac{\theta_B + \theta_D}{2} \quad (5.23)$$

In Gleichung 5.23 ist θ_{mix} der Kontaktwinkel der neuen Mischung aus den Komponenten B und D ; K_F stellt eine noch genauer zu bestimmende Konstante dar.

Auf Basis des in Abbildung 5.15 dargestellten Zusammenhangs zwischen dem Benetzungsgrad und der GIBBS Exzess Energie konnte für K_F im Falle einer NaI-CeI₃-Mischung der folgende Wert empirisch ermittelt werden:

$$K_F = -122 \text{ J/}^\circ \quad (5.24)$$

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das Beispiel der NaI-CeI₃-Mischung ergibt sich, dass die Standardabweichung zwischen den gemessenen YOUNG'schen Kontaktwinkeln und den aus Gleichung 5.23 errechneten einen Wert von 30° besitzt, wobei der zweite Summand der Gleichung 5.23 vernachlässigt werden kann, da beide Salze bei dieser Temperatur eine komplette Benetzung besitzen und somit nicht in die Berechnung mit eingehen.

Um die Gültigkeit von Gleichung 5.23 für beliebige Metalljodidsalzmischungen beweisen zu können, wurde diese mit der Konstante aus Gleichung 5.24 an einer NaI-CaI₂-Mischung überprüft. Zudem kann an dieser Mischung auch der zweite Summand aus Gleichung 5.23 überprüft werden, da das Calciumjodid bei allen hier betrachteten Temperaturen nicht der kompletten Benetzung unterliegt.

In Abbildung 5.14 sind die gemessenen Kontaktwinkel der NaI-CaI₂-Mischung für den Schmelzpunkt der jeweiligen Mischung und für 800 °C dargestellt. Die Temperatur von 800 °C wurde gewählt, damit alle Mischungen bei dieser Temperatur flüssig sind und möglichst wenige Zusammensetzungen der kompletten Benetzung unterliegen.

Die in Abbildung 5.13 gezeigten Kontaktwinkel wurden mit Hilfe des in Gleichung 5.21 gezeigten Zusammenhangs berechnet, wie auch schon die Kontaktwinkel der NaI-CeI₃-Mischung, indem der Faktor der Oberflächenrauigkeit des PCA herausgerechnet wurde.

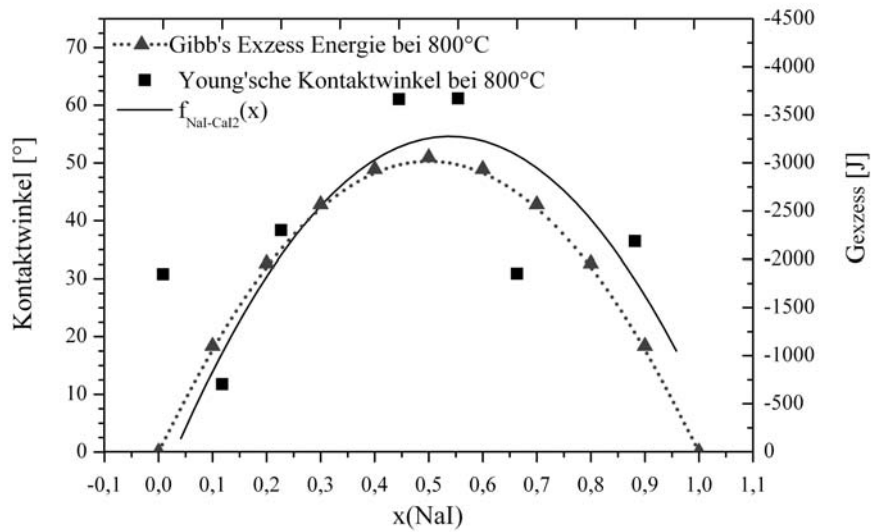


Abbildung 5.16: Vergleich zwischen YOUNGSchen Kontaktwinkeln bei 800 °C und der Gibbs Exzess Energie bei 800 °C im System NaI-CaI₂ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die daraus ermittelten YOUNGSchen Kontaktwinkel sind in Abbildung 5.16 dargestellt. In diesem Graphen sind zudem auf der rechten Ordinate die GIBBS-Exzess-Energien für diese NaI-CaI₂-Mischung bei 800 °C dargestellt. Die Ausgleichsfunktion der NaI-CaI₂-Mischung aus Abbildung 5.16 ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$f_{\text{NaI-CaI}_2}(x) = -251 (\pm 115) \cdot x^2 + 244 (\pm 105) \cdot x - 5 (\pm 20) \quad (5.25)$$

Bei der Anwendung des Verfahrens aus Gleichung 5.23 auf das Beispiel der NaI-CaI₂-Mischung ergibt sich, dass die Standardabweichung zwischen den gemessenen YOUNGSchen Kontaktwinkeln und den aus Gleichung 5.23 errechneten einen Wert von 43° besitzt.

Der zweite Summand aus Gleichung 5.23 hatte bei dieser Berechnung einen Wert von 15,4°. Würde der zweite Summand bei der Berechnung der Kontaktwinkel dieser NaI-CaI₂-Mischung nicht berücksichtigt, so ergäbe sich eine Standardabweichung zwischen den nun berechneten und den gemessenen Kontaktwinkeln von 50°.

5.1.5. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

Die in Abbildung 5.1 gezeigten Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von reinem InI auf den beiden Plattenmaterialien PCA und Kohlenstoff machen deutlich, dass die Streuung der Kontaktwinkel bei PCA deutlich größer ist als auf Kohlenstoff. Im direkten Vergleich der beiden Ausgleichsfunktionen 5.1 und 5.2 ist zu erkennen, dass die Streuung auf Kohlenstoffplatten einen Fehler des theoretischen Schmelzpunktkontaktwinkels von $0,7^\circ$ hervorruft, wohingegen derselbe Fehler von reinem Indiumjodid auf PCA-Platten mit einem Wert von $1,1^\circ$ deutlich größer ist.

Der Fehlerbereich des Temperaturgradienten ist bei den Messungen auf Kohlenstoff ebenfalls niedriger als bei den Messungen auf PCA, dies wird allerdings nur bei einer prozentualen Fehlerbereichsbetrachtung deutlich. Derartige Streuungsbetrachtungen sind wichtig, um im Vergleich verschiedener Benetzungsapullen mit gleichem Inhalt bestimmen zu können, in welcher eventuelle Verunreinigungen und Messungenauigkeiten den Ausschluss einer Messung aus der Gesamtbetrachtung notwendig machen.

Indiumjodid besitzt einen theoretischen Schmelzpunktkontaktwinkel auf beiden Plattenmaterialien von über 90° , woraus sich eine schwache Benetzung ergibt. Die starke Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltens von Indiumjodid bewirkt speziell auf PCA, dass die ursprünglich schwache Benetzung bei steigender Temperatur über einen Bereich der guten Benetzung in komplette Benetzung übergeht.

Der größere Fehlerbereich bzw. die größere Streuung bei den Kontaktwinkelmessungen auf PCA lässt sich mit der Oberflächenstrukturierung des PCA und dessen unterschiedlichen Korngrenzen erklären. Diese unterschiedlichen Korngrenzen des in HID-Lampen verwendeten PCA sind unter anderem in Abbildung 5.21 deutlich zu erkennen.

Das Benetzungsverhalten von reinem Manganjodid und reinem Magnesiumjodid wurde auf PCA-Platten untersucht. Dabei konnte eine sehr große Ähnlichkeit im Benetzungsverhalten dieser beiden Bijodide festgestellt werden. Diese Ähnlichkeit ist so groß, dass die Ausgleichsfunktionen 5.3 (MgI_2) und 5.4 (MnI_2) im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander übereinstimmen. Auch gehen die in Abbildung 5.2 dargestellten Messwerte der Kontaktwinkel der beiden Salze direkt ineinander über. Diese Übereinstimmung lässt sich auf die Ähnlichkeit der thermodynamischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt-, Siedepunkt- und Sublimationenthalpie, von Magnesiumjodid und Manganjodid zurückführen.

Diese hohe Übereinstimmung lässt sich nicht nur auf Basis der geringen Unterschiede zwischen den jeweiligen Schmelz- und Siedepunkten belegen, welche in Tabelle 5.2 zusammen mit den jeweiligen Enthalpien dargestellt sind, sondern auch mit der Tatsache, dass es sich bei beiden Salzen um Bijodide handelt.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen von reinem Natriumjodid besitzen relativ zu den Messungen der übrigen reinen Salze eine große Streuung. Diese Streuung muss darauf zurückgeführt werden, dass der Messbereich sehr klein ist. Der Messbereich beginnt kurz oberhalb des Schmelzpunktes und endet, wenn der Tropfen komplette Benetzung erreicht; dies entspricht einem Temperaturbereich zwischen 660 °C und 770 °C. Dieser kleine Messbereich ergibt sich vor allem aus der großen Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltens von reinem Natriumjodid. Der Gradient des reinen Natriumjodids ist mit $-0,344^{\circ}/^{\circ}\text{C}$ noch negativer als der von reinem InI auf PCA ($-0,315^{\circ}/^{\circ}\text{C}$).

Die Übereinstimmung im Benetzungsverhalten von Manganjodid und Magnesiumjodid ist hoch. Diese hohe Übereinstimmung gilt auch für das Benetzungsverhalten von Natriumjodid und Indiumjodid, wohingegen die Übereinstimmung im Benetzungsverhalten von Manganjodid und Indiumjodid bzw. Natriumjodid kaum festzustellen ist. Deshalb kann festgehalten werden, dass die Anzahl der Jod-Ionen in einem Salz einen starken Einfluss auf das Benetzungsverhalten eines reinen Salzes besitzt.

Im Folgenden wurden zwei Benetzungsampullen mit reinem Calciumjodid und Kohlenstoffplatte untersucht. Die Unterschiede zwischen den beiden Messungen ermöglichen eine Aussage über die systematischen Fehler des Kontaktwinkelmessverfahrens. Die Kohlenstoffplatten sind dafür besonders gut geeignet, da die Messungen von Indiumjodid auf Kohlenstoff gezeigt haben, dass die Streuung innerhalb einer Messung sehr klein ist.

Der Unterschied zwischen den beiden Ampullen führte zu einer Differenz der Schmelzpunkt-kontaktwinkel von $1,3^{\circ}$; dies entspricht etwa 2%. Somit liegt der systematische Fehler des Kontaktwinkelmessverfahrens unterhalb der Streuung von reinem Natriumjodid auf PCA-Platten. Diese Streuung war aufgrund des kleinen Messbereichs und der ausgeprägten Oberflächenstrukturierung des PCA besonders groß und lag bei etwa 3%.

Zu den möglichen systematischen Fehlern der Kontaktwinkelbestimmung zählen unter anderem die horizontale Ausrichtung der Platte aus Richtung der Kamera und mögliche geringe Verunreinigungen in einer Ampulle.

Aufgrund des geringen Fehlers wurde aus den beiden Messungen ein gewichtetes Mittel bestimmt, mit dessen Hilfe das Benetzungsverhalten auf PCA und auf Kohlenstoff miteinander verglichen werden kann. Nicht nur ist die Streuung auf Kohlenstoffplatten geringer als auf PCA, auch die Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoff-Salz-Systems ist geringer als die des Systems mit PCA.

Beides ist sowohl für Indiumjodid in Abbildung 5.1 als auch für Calciumjodid in Abbildung 5.3 zu erkennen. Der Unterschied zwischen den Systemen liegt im Schmelzpunktkontaktwinkel, welcher bei Indiumjodid auf Kohlenstoffplatte kleiner ist als auf PCA, wohingegen der Schmelzpunktkontaktwinkel von Calciumjodid auf PCA kleiner ist als der auf Kohlenstoff. Die allgemein schlechtere Benetzung von Metalljodiden auf Kohlenstoff ist auf die unterschiedlichen Bindungsarten im Kohlenstoff bzw. im Aluminiumoxid zurückzuführen, welche in Abschnitt 4.1.3 näher beschrieben wurden. Im Kohlenstoff sind die Bindungen kovalent und völlig unpolar, während die Molekülbindungen im Aluminiumoxid zumindest über eine deutliche Polarität verfügen. Daraus kann aber nicht geschlossen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen flüssigen Metalljodiden und festem Al_2O_3 gut sind. Für eine derartige Aussage kann ein Vergleich zwischen polierten und unpolierten PCA-Platten genutzt werden, wie sie in Abschnitt 5.1.3 untersucht wurden.

Eine der beiden Benetzungsampullen, die eine Kohlenstoffplatte und reines Calciumjodid enthielten und deren Ergebnisse in Abbildung 5.3 dargestellt sind, konnte auf Basis des in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Verfahrens genutzt werden, um dieselbe Ampulle noch einmal zu untersuchen. Der Vergleich der beiden Messungen, welcher durch die Ausgleichsfunktionen 5.8 und 5.10 beschrieben wird, zeigt, dass die beiden Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Daraus ergibt sich eine hohe Reproduzierbarkeit dieses Messverfahrens; sowohl durch gleiche Systeme in verschiedenen Ampullen als auch bei der erneuten Messung der gleichen Ampulle. Eine solche Messung ist in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

Aus der in Tabelle 9.6 dargestellten Lampensimulation lässt sich ableiten, dass Aluminiumjodid zu den Hauptkomponenten in der Lampengasphase gehört und es ist, wie in Gleichung 3.17 zu sehen, wichtiger Bestandteil des chemischen Transportes von Al_2O_3 . Daher wurde der Einfluss von Aluminiumjodid auf die Benetzungseigenschaften von Calciumjodid und Natriumjodid untersucht.

Aus dem Vergleich zwischen reinem Calciumjodid und einer $\text{CaI}_2\text{-AlI}_3$ -Mischung mit einem Molenbruch des Calciumjodids von 0,86 geht ein deutlicher Einfluss des Aluminiumjodids auf die Hauptkomponente der Mischung hervor.

Alle Messungen binärer Mischungen mit flüchtiger Komponente wurden auf unpolierten PCA-Platten durchgeführt.

Die Analyse des reinen Calciumjodids bzw. der Mischung zeigt, dass der theoretische Schmelzpunktkontaktwinkel der Mischung mit $120,8^\circ$ deutlich im Bereich der schwachen Benetzung liegt, wohingegen der des reinen Calciumjodids mit 44° in der Mitte der guten Benetzung liegt. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass die Anwesenheit der Nebenkomponeute zu einer deutlich schlechteren Benetzung führt.

Auch bei den Untersuchungen von Mischungen mit flüchtiger Komponente wurde ein Salz-Platten-System mit Hilfe von zwei Benetzungsampullen mehrfach untersucht. Hierbei wurde eine NaI-AlI_3 -Mischung mit einem Molenbruch des Natriumjodids von 0,96 sowie PCA-Platten verwendet. Die Ergebnisse, welche in den Gleichungen 5.12 und 5.13 dargestellt sind, zeigen, dass der Unterschied zwischen den Schmelzpunktkontaktwinkeln der beiden Messungen mit $8,4^\circ$ größer ist, als der Unterschied zwischen den beiden Messungen des reinen Calciumjodids in verschiedenen Benetzungsampullen.

Allerdings wurde das Calciumjodid auf Kohlenstoff untersucht, woraus sich eine Standardabweichung der Schmelzpunktkontaktwinkel aus den entsprechenden beiden Ausgleichsfunktionen unter $0,1^\circ$ ergab. Die Standardabweichung der Schmelzpunktkontaktwinkel der Natriumjodid-Aluminiumjodid-Mischung aus den entsprechenden beiden Ausgleichsfunktionen 5.12 und 5.13 liegt mit $1,5^\circ$ und $0,5^\circ$ im Schnitt etwa zehnmal so hoch. Diese größere Abweichung ist auf das Plattenmaterial PCA zurückzuführen. Der Unterschied zwischen den beiden Schmelzpunktkontaktwinkeln der NaI-AlI_3 -Mischung ist mit $8,4^\circ$ etwa sechsmal so groß wie der des reinen Calciumjodids auf Kohlenstoff. Da der Unterschied zwischen den Schmelzpunktkontaktwinkeln kleiner ist als der Unterschied der Standardabweichungen desselben, können beide Messungen als korrekt angesehen werden.

Der theoretische Schmelzpunktkontaktwinkel von reinem Natriumjodid auf PCA ist mit 43° nur geringfügig kleiner als der des Calciumjodids. Dies ermöglicht eine sehr analoge Auswirkung des Zumischens von Aluminiumjodid auf den Schmelzpunktkontaktwinkel des Natriumjodids, wie auf den des Calciumjodids. Bei beiden Mischungen ist der theoretische Schmelzpunktkontaktwinkel größer als der, der jeweils reinen Hauptkomponente.

Zusätzlich führt das Aluminiumjodid im Falle des Natriumjodids zu einem kleineren Temperaturgradienten. Dies konnte im Falle der Calciumjodid-Aluminiumjodid-Mischung nicht beobachtet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Temperaturabhängigkeit aller Systeme mit Calciumjodid relativ klein ist und somit die Auswirkung des Aluminiumjodids nicht groß sein kann.

Quecksilberjodid führt bei einer Mischung mit Calciumjodid zu einer deutlich schlechteren Benetzung vor allem am Schmelzpunkt. Der Temperaturgradient der $\text{CaI}_2\text{-HgI}_2$ -Mischung ist beinahe doppelt so groß, wie der des reinen Calciumjodids. Dem entgegengesetzt ist die Temperaturabhängigkeit der NaI-HgI_2 -Mischung ein wenig kleiner als der des reinen Natriumjodids. Auch bei dieser Mischung ist der Schmelzpunktkontaktwinkel größer als der der Hauptkomponente. Der Wert des Kontaktwinkels der NaI-HgI_2 -Mischung war am Schmelzpunkt fast zweieinhalb mal so groß wie der Schmelzpunktkontaktwinkel des Natriumjodids. Die Auswirkung des Zumischens von Aluminiumjodid zu Natriumjodid ist ähnlich der Zumischung von Quecksilberjodid, aber nicht ganz so stark.

Der theoretische Schmelzpunktkontaktwinkel dieser $\text{HgI}_2\text{-NaI}$ -Mischung reicht deutlich in den Bereich der schwachen Benetzung herein. Dahingegen zeigt sich im Vergleich zwischen der Quecksilberjodid-Natriumjodid-Mischung und der Aluminiumjodid-Natriumjodid-Mischung außerdem, dass sich das Aluminiumjodid deutlich stärker auf die Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltes des Natriumjodids auswirkt und diese auf fast ein siebtel reduziert. Die Auswirkungen der flüchtigen Komponenten auf Calciumjodid waren nicht so stark, wie bei den Mischungen mit Natriumjodid.

Daraus ergeben sich zwei Resultate. Zum einen haben flüchtige Nebenkompenten extreme Auswirkungen auf die Benetzungseigenschaften der Hauptkomponente in einer Mischung. Zum anderen werden die Auswirkungen auf Temperaturabhängigkeit und Benetzungsgrad, welche die Nebenkompenten haben, maßgeblich von der Hauptkomponente bestimmt. Ob diese Effekte von der Mischung mit einer gering dosierten Nebenkompente oder von allgemeinen Mischungseffekten hervorgerufen werden, wurde an einer Mischung untersucht, deren Nebenkompente nicht flüchtig ist.

Diese Vergleichsmischung aus Magnesiumjodid und Calciumjodid besaß einen Molenbruch des Calciumjodids von 0,86. Im Vergleich zwischen der $\text{CaI}_2\text{-MgI}_2$ -Mischung und dem reinen Calciumjodid zeigt sich, dass auch eine nicht flüchtige Komponente zu einer Benetzungsverschlechterung am Schmelzpunkt führt.

Daraus ergibt sich, dass das Benetzungsverhalten einer Mischung zu einem großen Teil von den Eigenschaften der Hauptkomponente bestimmt wird und zu einem weiteren wichtigen Teil von der Mischungsenthalpie.

Allerdings beträgt diese Verschlechterung im Benetzungsverhalten der $\text{CaI}_2\text{-MgI}_2$ -Mischung nur etwa ein Viertel der Benetzung des reinen Calciumjodids. Auch die Auswirkung der Mischung auf die Temperaturabhängigkeit ist ebenfalls minimal. Wobei zu beachten ist, dass das Benetzungsverhalten der Mischung sehr ähnlich dem der reinen Hauptkomponente und nicht der reinen Nebenkomponekte ist. Damit wurde bestätigt, dass sich die extreme Auswirkung von Aluminiumjodid bzw. Quecksilberjodid auf die Flüchtigkeit der jeweiligen Nebenkomponekte zurückzuführen lässt. Dies legt einen proportionalen Zusammenhang zwischen Mischungsenthalpie und Benetzungsverhalten nahe.

Für eine genauere Betrachtung der Benetzungseigenschaften von lampenrelevanten Salzmischnngen muss zunächst die Oberflächenrauigkeit des Lampenwandmaterials PCA berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung aus allen bei weiteren Betrachtungen verwendeten Salzen sowohl auf den bisher verwendeten unpolierten als auch auf polierten PCA-Platten untersucht.

Aus diesen Untersuchungen der $\text{NaI-CaI}_2\text{-TlI-CeI}_3\text{-MnI}_2$ -Mischung konnte auf Basis der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen WENZEL-Methode die Rauigkeit des PCA berechnet werden. Die in Abschnitt 5.1.3 dargestellten Berechnungen ergeben eine Rauigkeit des PCA von 0,853. Daraus ergibt sich die allgemeine Aussage, dass lampenrelevante Salzmischnngen auf glattem PCA eine deutlich schlechtere Benetzung besitzen als auf dem in HID-Lampen verwendeten unpolierten PCA.

Außerdem konnte ermittelt werden, dass die Benetzung auf unpolierten PCA-Platten schlechter ist als auf polierten. Dies bedeutet, dass die im Allgemeinen gute Benetzung der hier untersuchten lampenrelevanten Salze und Salzmischnngen nicht nur von der verstärkend interagierenden Anziehungskraft zwischen PCA und Salz, sondern auch von der geringen Oberflächenspannung der Metalljodide herrührt. Die schlechte Anziehungskraft zwischen festem Aluminiumoxid und flüssigen Metalljodiden beruht, wie schon die vergleichsweise schwächere Benetzung auf Kohlenstoffplatten, die in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, auf der Wechselwirkung zwischen den Bindungen in der flüssigen und der festen Phase.

Nach dem Verfahren, welches für die Mischungen mit flüchtiger Nebenkomponente schon etabliert wurde, wurden verschiedene Zusammensetzungen der NaI-CeI₃-Mischung untersucht und ihre theoretischen Schmelzpunktkontaktwinkel sowie die zugehörigen Temperaturgradienten der Benetzung ermittelt.

Eine Kombination der BUTLER-Gleichung (Gl. 3.3) mit der YOUNG-LAPLACE-Gleichung (Gl. 3.13) legte einen Zusammenhang zwischen der GIBBSschen Exzess Energie und der Benetzung nahe. Aus den Kontaktwinkelergebnissen von Mischungen mit flüchtiger Komponente konnte zusammen mit dieser Kombination die Gleichung 5.23 ermittelt werden, welche einen direkten Bezug zwischen dem Kontaktwinkel einer Mischung und deren GIBBS-Exzess-Energie mit den Kontaktwinkeln der reinen Komponenten herstellt.

Um die in Gleichung 5.23 verwendete Konstante näher bestimmen zu können, musste zunächst die Oberflächenrauigkeit, welche in Abschnitt 5.1.3 bestimmt wurde, aus den Messungen der NaI-CeI₃- und NaI-CaI₂-Mischung herausgerechnet werden, da sie keinen physikalischen Bezug zur GIBBS-Exzess-Energie der Mischungen besitzt.

Aus den Ergebnissen der NaI-CeI₃-Mischung wurde die Konstante aus Gleichung 5.23 durch Regressions-Polynome auf -122 Joule pro Grad bestimmt.

Zur Überprüfung dieser Gleichung wurde die in Lampen sehr verbreitete NaI-CaI₂-Mischung untersucht. Auch aus diesen Ergebnissen wurde anschließend die Oberflächenrauigkeit des PCA herausgerechnet. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen, die auf Basis von Gleichung 5.23 errechnet wurden, ergab eine Standardabweichung von 43°; dies entspricht durchschnittlich 47%.

Die Standardabweichung dieser Berechnung für die NaI-CeI₃-Mischung ergab einen Wert von 30°, was etwa 26% entspricht, wobei der zweite Summand der Gleichung 5.23, welcher den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel der Mischung und denen der reinen Komponenten beschreibt, bei dieser Mischung vernachlässigt werden kann, da beide Salze bei dieser Temperatur vollständig benetzen und somit nicht in die Berechnung mit eingehen.

Die Bedeutung des zweiten Summanden von Gleichung 5.23 zeigt sich am Beispiel der NaI-CaI₂-Mischung. Würde der zweite Summand bei der Berechnung der Kontaktwinkel dieser NaI-CaI₂-Mischung nicht berücksichtigt, so ergäbe sich eine Standardabweichung zwischen den nun berechneten und den gemessenen Kontaktwinkeln von 50°, was in etwa 80% entspräche. Somit wäre die Abweichung ohne den zweiten Summanden bei prozentualer Betrachtung fast doppelt so groß.

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich, dass die Genauigkeit von Gleichung 5.23 nicht ausreicht, um den Kontaktwinkel einer Mischung genau zu berechnen, aber die Benetzung einer lampenrelevanten Mischung kann damit abgeschätzt werden. Eine solche Abschätzung kann für Korrosionsbetrachtungen einen entscheidenden Unterschied machen.

5.2. Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeit

5.2.1. Indiumjodid

Dieselben Bilder von reinen Indiumjodidtropfen auf verschiedenen Plattenmaterialien, die schon in Abschnitt 5.1.1 zur Ermittlung des Kontaktwinkels verwendet wurden, können ebenfalls genutzt werden, um die Oberflächenspannung dieses flüssigen Salzes zu ermitteln. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Verfahrens, welches die Verformung des Tropfens aufgrund der Gravitation zur Ermittlung der Oberflächenspannung nutzt, um die Oberflächenspannung von reinem Indiumjodid zu bestimmen.

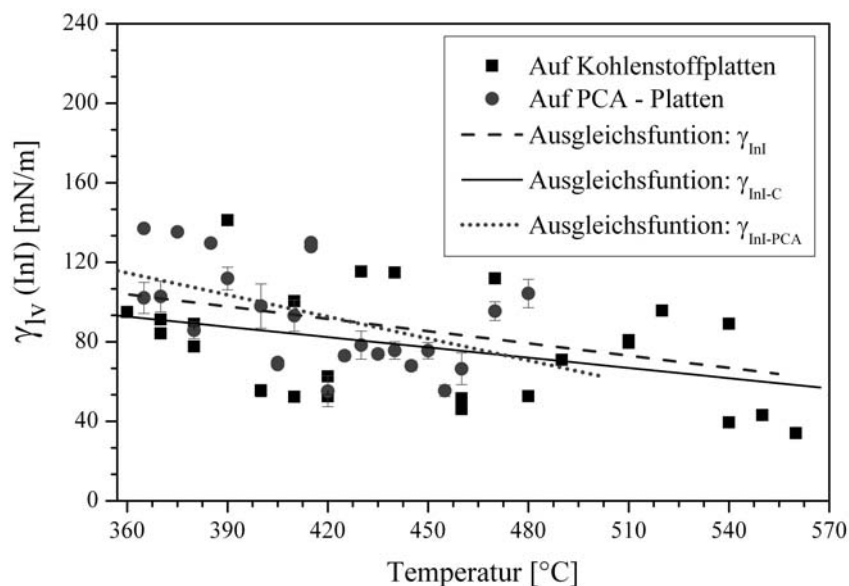


Abbildung 5.17: Vergleich zwischen den Oberflächenspannungen von InI auf Kohlenstoff- und PCA-Platten in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 5.17 ist die Oberflächenspannung von InI in Abhängigkeit von der Temperatur auf den beiden Plattenmaterialien PCA und Kohlenstoff dargestellt. Da die Methode die Oberflächenspannung aus der Verformung zurückrechnet, die durch die Gravitation entsteht, ist sie prinzipiell unabhängig von dem verwendeten Plattenmaterial. [45] Zunächst wurden die Oberflächenspannungen abhängig vom verwendeten Plattenmaterial ermittelt und ausgewertet. Die Ergebnisse der Ausgleichgeraden sind in den folgenden beiden Gleichungen dargestellt:

$$\gamma_{\text{InI-C}}(T) = -0,17 (\pm 0,08) \cdot T + 155 (\pm 38) \quad (5.26)$$

$$\gamma_{\text{InI-PCA}}(T) = -0,37 (\pm 0,13) \cdot T + 247 (\pm 57) \quad (5.27)$$

Die Unterschiede zwischen den Gleichungen 5.26 und 5.27 erscheinen sehr groß, stimmen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit, die hier vor allem mit Hilfe der Standardabweichung angegeben werden kann, miteinander überein. Aus diesem Grund wurden alle Messpunkte für dieselbe Ausgleichsfunktion verwendet, die in der folgenden Gleichung dargestellt ist:

$$\gamma_{\text{InI}}(T) = -0,21 (\pm 0,07) \cdot T + 178 (\pm 32) \quad (5.28)$$

Mit Hilfe des in Gleichung 3.12 beschriebenen Zusammenhangs kann aus den Oberflächenspannungen des Indiumjodids und dessen Kontaktwinkel die Adhäsionsarbeit zwischen dem Plattenmaterial und dem flüssigen Salztropfen berechnet werden.

In Abbildung 5.18 sind die Ergebnisse der Berechnungen der Adhäsionsarbeit dargestellt. Dabei wurden für die Oberflächenspannungen auch nur die der entsprechenden Plattenmaterialien verwendet, welche in Abbildung 5.18 dargestellt sind. Die in Abbildung 5.18 dargestellten Ausgleichsfunktionen sind in den folgenden beiden Gleichungen aufgeführt:

$$W_{\text{InI-C}}(T) = -0,31 (\pm 0,21) \cdot T + 229 (\pm 97) \quad (5.29)$$

$$W_{\text{InI-PCA}}(T) = -0,65 (\pm 0,41) \cdot T + 394 (\pm 169) \quad (5.30)$$

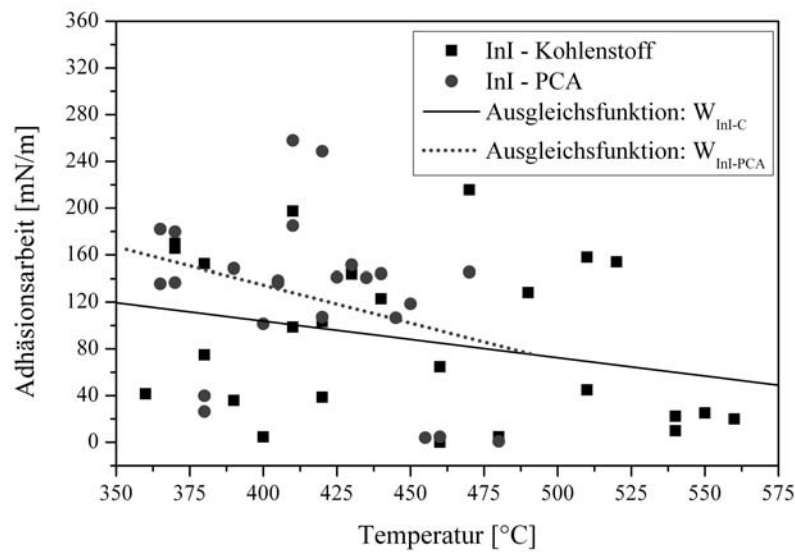


Abbildung 5.18: Vergleich zwischen den Adhäsionsarbeiten zwischen flüssigem InI auf festen Kohlenstoff- und PCA-Platten in Temperaturabhängigkeit

Die in den Gleichungen 5.29 und 5.30 dargestellten Fehler erscheinen sehr groß. Die Genauigkeit ist jedoch groß genug, um sagen zu können, dass die Adhäsion zwischen flüssigem Indiumjodid und festem PCA größer ist, als die Adhäsion zwischen flüssigem Indiumjodid und festem Kohlenstoff. Dieser Unterschied kann nicht auf die Oberflächenrauigkeit des PCA zurückgeführt werden, da die Benetzung von InI auf PCA schlechter ist als die auf Kohlenstoff. Die Kontaktwinkel des reinen Indiumjodids sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

5.2.2 Calciumjodid

Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das Plattenmaterial keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen hat. Daher wurden in Abbildung 5.19 alle Messergebnisse zu den Reinstoffmessungen von Calciumjodid im Vergleich zu den entsprechenden Literaturwerten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

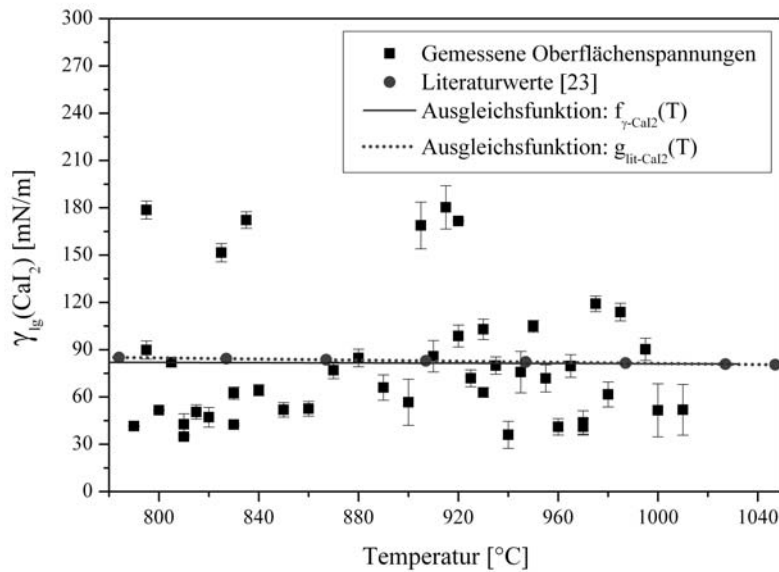


Abbildung 5.19: Vergleich zwischen den gemessenen Oberflächenspannungen von CaI_2 mit Literaturwerten [46]

Die sich ergebenden Ausgleichsfunktionen für die gemessenen Ergebnisse und die Literaturwerte sind in den folgenden beiden Gleichungen dargestellt:

$$f_{\gamma-\text{CaI}_2}(T) = -0,004 (\pm 0,097) \cdot T + 85 (\pm 87) \quad (5.31)$$

$$g_{\text{Lit}-\text{CaI}_2}(T) = -0,017 (\pm 1,1 \cdot 10^{-5}) \cdot T + 98,69 (\pm 0,01) \quad (5.32)$$

In der Literatur [46] wird keine Angabe über die Genauigkeit der verwendeten Messmethode, welche auch nicht näher beschrieben ist, gemacht. Daher ist es nicht sicher, ob die Angabe der Standardabweichung in Gleichung 5.32 ausreicht, um die Genauigkeit der Meßmethode angemessen wiederzugeben. Bei Gleichung 5.31 jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Fehler der Meßmethode, die in Abschnitt 3.1.1. näher beschrieben ist, durch die Standardabweichung ausreichend berücksichtigt werden.

Auf Basis der in Abbildung 5.19 dargestellten Oberflächenspannung können weitere thermodynamische Größen errechnet werden, dazu zählt die Oberflächenenergie zwischen flüssigem Calciumjodid und festem Kohlenstoff.

Die Oberflächenenergie von festem Kohlenstoff [47] kann der Literatur entnommen werden [48]:

$$\gamma_{SG}(C) = 119 \text{ mN/m} \quad (5.33)$$

Um die Oberflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase berechnen zu können, muss Gleichung 3.10 nach der fest-flüssig Oberflächenenergie γ_{SL} aufgelöst werden. Dies in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} \cdot \cos \theta \quad (5.34)$$

Die gemessenen Kontaktwinkel von reinem Calciumjodid auf Kohlenstoffplatten sind sowohl in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt, als auch in Tabelle 9.8 wiedergegeben, welche sich im Tabellenteil des Anhangs befindet. In Tabelle 9.8 sind auch die sich ergebenden Kosinus der Kontaktwinkel und die gemessenen Oberflächenspannungen aus Abbildung 5.19 aufgeführt. Die Tabelle 9.8 enthält außerdem den sich aus der Berechnung ergebenden Fehler der Oberflächenspannung. Für jede in Tabelle 9.8 angegebene Temperatur wurde auf Basis der Gleichungen 5.31, 5.33 und 5.34 die Oberflächenenergien zwischen dem flüssigen Calciumjodid und dem festem Kohlenstoff berechnet. Diese Ergebnisse sind in der letzten Spalte von Tabelle 9.8 aufgelistet. Mit Hilfe der dort angegebenen Werte wurde die folgende Ausgleichsfunktion ermittelt:

$$f_{\text{Cal2-C}}(T) = -0,005 (\pm 0,003) \cdot T + 75 (\pm 3) \quad (5.35)$$

Der in Gleichung 5.35 angegebene Fehler, welcher bei etwa 4% liegt, bezieht sich lediglich auf die Standardabweichung und spiegelt nicht den genauen Fehler der Mess- bzw. Rechenmethode wider. Der Fehler der Oberflächenenergie wird sich jedoch in einem ähnlichen Bereich bewegen, wie der Fehler der Oberflächenspannung, welcher in Gleichung 5.31 dargestellt ist, und bei etwa 102% liegt. Da dieser dem Messprozess entspringende Fehler der Oberflächenspannung mit Abstand der größte ist und somit die übrigen Fehler vernachlässigt werden können, ist diese Annahme zulässig. Der genaue Fehler zwischen Kohlenstoff und Calciumjodid kann nicht errechnet werden, da in der Literatur [48] kein Fehlerbereich für die Oberflächenenergie des festen Kohlenstoffs angegeben ist.

Mit Hilfe des in Gleichung 3.14 beschriebenen Zusammenhangs kann aus der Oberflächenspannung des Calciumjodids sowie dessen Kontaktwinkel die Adhäsionsarbeit zwischen dem jeweiligen Plattenmaterial und dem flüssigen Salztropfen berechnet werden. In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse der Berechnungen zur Adhäsionsarbeit von flüssigem Calciumjodid auf Kohlenstoff und PCA dargestellt.

Hierbei wurde die ermittelte Oberflächenspannung aus Gleichung 5.31 verwendet. Die in Abbildung 5.20 dargestellten Ausgleichsfunktionen sind in den folgenden beiden Gleichungen aufgeführt:

$$W_{\text{CaI}_2\text{-C}}(T) = 0,017 (\pm 0,001) \cdot T + 114,7 (\pm 1,1) \quad (5.36)$$

$$W_{\text{CaI}_2\text{-PCA}}(T) = 0,046 (\pm 0,006) \cdot T + 104,3 (\pm 5,3) \quad (5.37)$$

Die in den Gleichungen 5.36 und 5.37 angegebenen Fehler bezeichnen die Standardabweichung, welche auch in Abbildung 5.20 durch die Streuung zu erkennen sind.

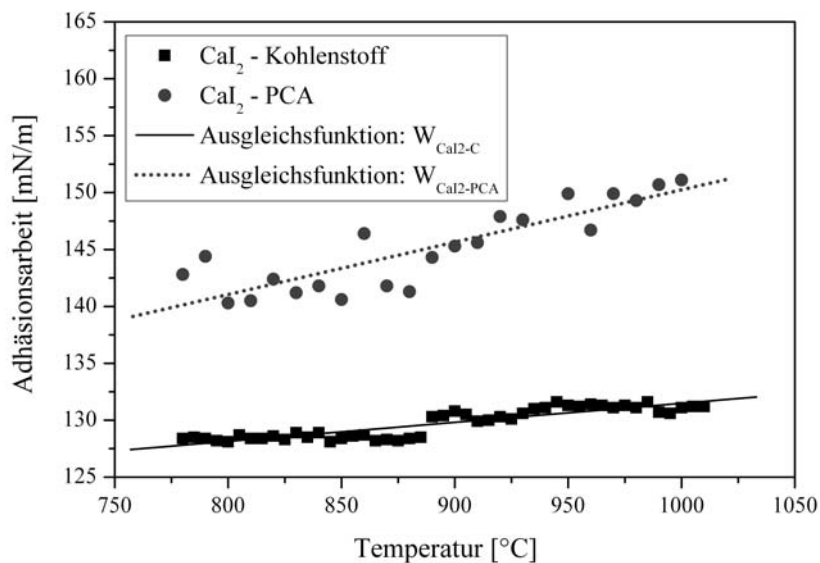


Abbildung 5.20: Vergleich zwischen der Adhäsionsarbeit von Calciumjodid auf Kohlenstoff zu der auf PCA in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Fehlerangaben, welche für die Adhäsionsarbeit von Calciumjodid auf Kohlenstoff bei etwa 1% bzw. auf PCA bei 5% liegen, spiegeln aus denselben Gründen wie schon bei der Oberflächenenergie nicht genau den eigentlichen Fehlerbereich wieder.

Der entsprechende Fehler wird in etwa so groß sein, wie der Fehler der Oberflächenspannung, welcher in Gleichung 5.31 dargestellt ist und etwa 102% beträgt. Insgesamt ist in Abbildung 5.20 zu erkennen, dass die Adhäsion eines Calciumtropfens auf einer PCA-Platte deutlich größer ist, als die eines solchen Tropfens auf einer Platte aus Kohlenstoff.

5.2.3. Ergebnisse der Adhäsions- und Oberflächenenergieuntersuchungen

Auf Basis der Bilder, die von den Benetzungsampullen mit reinem InI und reinem CaI_2 angefertigt wurden, konnte nicht nur der Kontaktwinkel an der Dreiphasengrenze dieser Salze bestimmt werden; die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Methode wurde zusätzlich verwendet, um aus diesen Bildern die Oberflächenspannungen zu ermitteln.

Bei der Untersuchung von Indiumjodid konnte die in Abschnitt 3.1.1 dargestellte Theorie bestätigt werden, dass die YOUNGsche Methode der Oberflächenspannungsbestimmung im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig vom verwendeten Plattenmaterial ist. Die Kombination der Ergebnisse aus beiden Plattenmaterialien zeigt, dass die Oberflächenspannung von Indiumjodid eher klein ist. Eine Extrapolation zeigt, dass die Oberflächenspannung von Indiumjodid bei 1200 K in etwa so groß ist wie die von Caesiumjodid bzw. einem fünfzehntel der Oberflächenspannung von Silber. [49]

Die Kombination aus Oberflächenspannungsbestimmung und Kontaktwinkelmessung ergab zudem die Möglichkeit, die Adhäsionsarbeit von Indiumjodid auf den beiden Plattenmaterialien zu ermitteln. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die Adhäsionsarbeit zwischen flüssigem Indiumjodid und unpoliertem PCA über 40% größer ist, als die zwischen diesem Salz und Kohlenstoff.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung von Calciumjodid wurden die Ergebnisse aus beiden Plattenmaterialien direkt kombiniert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenspannung von reinem Calciumjodid noch geringer ist als die von reinem Indiumjodid. Die gemessene Oberflächenspannung von Calciumjodid konnte mit Literaturwerten verglichen werden, welche um etwa 16% größer ist. Die Literaturwerte erscheinen zunächst viel genauer als die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten, jedoch wird in der Literatur keine Angabe über die Genauigkeit der Messmethode gemacht.

Dennoch kann wegen der hohen Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den Literaturwerten abgeleitet werden, dass dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Oberflächenspannungen von lampenrelevanten Salzen geeignet ist. Zudem wird deutlich, dass die Resultate gut genug sind, um aus ihnen weitere thermodynamische Größen zu errechnen. Somit wurde zum einen die Oberflächenenergie zwischen flüssigem Calciumjodid und festem Kohlenstoff berechnet. Zum anderen wurde die Adhäsionsarbeit von Calciumjodid auf Kohlenstoff und auf PCA bestimmt.

Insgesamt ist in Abbildung 5.20 zu erkennen, dass die Adhäsion eines Calciumtropfens auf einer PCA-Platte größer ist, als die eines solchen Tropfens auf einer Platte aus Kohlenstoff. Der Unterschied zwischen den beiden gemessenen Adhäsionsarbeiten von reinem Calciumjodid ist deutlich größer als es derselbe Unterschied bei reinem Indiumjodid war. Zudem zeigt ein Vergleich der Temperaturgradienten, dass die Adhäsion von Indiumjodid bei beiden Plattenmaterialien mit steigender Temperatur abnimmt; wohingegen die Adhäsion von Calciumjodid insbesondere auf PCA bei steigender Temperatur leicht zunimmt.

Abschließend kann gesagt werden, dass sich die hier beschriebene Methode der Kontaktwinkelbestimmung nicht nur eignet, um die Benetzungseigenschaften lampenrelevanter Salze zu bestimmen, sondern auch um weitere benetzungsrelevante thermodynamische Größen zu ermitteln.

5.3. Ergebnisse der Auslagerungsexperimente im Temperaturgradienten

Zunächst wurde eine Korrosionsampulle, wie sie in Abbildung 4.5 dargestellt ist, ohne Salz ausgelagert und in der in Unterkapitel 4.2 beschriebene Weise untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass sich das polykristalline Aluminiumoxid nicht verändert hatte, weder bei 1200°C noch bei 1400°C. Das REM-Bild von nicht ausgelagertem bzw. verändertem PCA ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Im direkten Vergleich zu dem nicht ausgelagerten PCA ist in Abbildung 5.22 das REM-Oberflächenbild der salzfreien Ampulle nach 1000h Auslagerung bei 1400°C dargestellt.

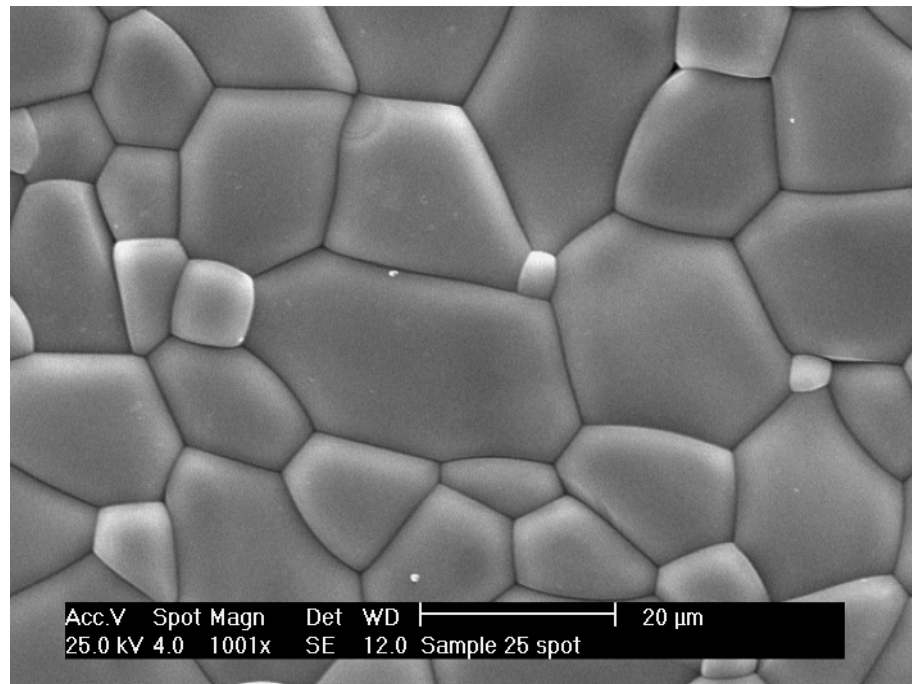


Abbildung 5.21: REM-Oberflächenbild von unbehandeltem PCA

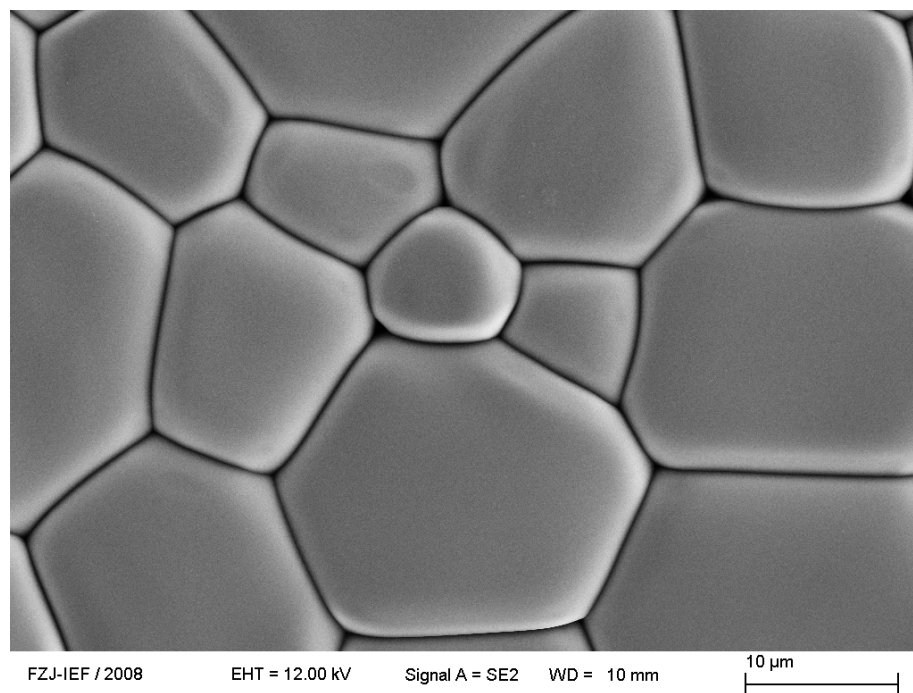


Abbildung 5.22: REM-Oberflächenbild des heißen Abschnitts (1400°C) aus der Gradientenampulle ohne Salz nach 1000h

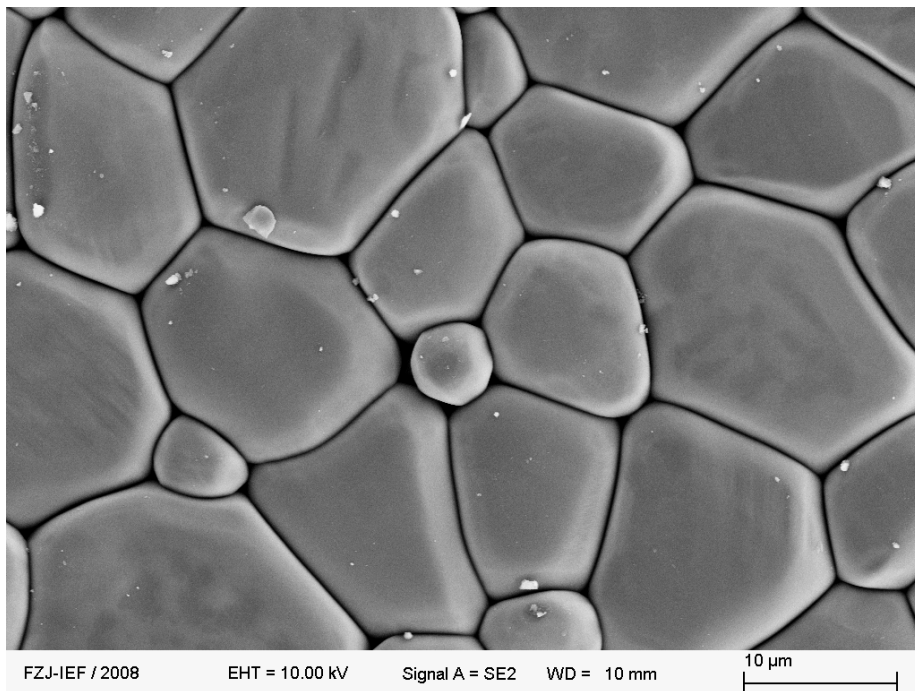


Abbildung 5.23: REM-Oberflächenbild des heißen Abschnitts (1400°C) aus der Gradientenampulle ohne Salz nach 1000h

Zwischen allen drei Bildern (5.21, 5.22 und 5.23) existiert kein signifikanter Unterschied in der Oberflächenstruktur, so dass Abbildung 5.22 im Folgenden als Referenzbild für eine unveränderte ausgelagerte Innenplatte dient. Die Oberfläche der Innenplatte der Gradientenampulle M0 hat sich sowohl im heißen, als auch im kalten (1200 °C) Temperaturbereich nicht verändert. Abbildung 5.23 zeigt diesen kalten Abschnitt (1200 °C) der Ampulle M0.

Die vier Abschnitte der Korrosionsampullen werden mit den Temperaturen 1200 °C, 1267 °C, 1333 °C und 1400 °C veranschlagt. In den meisten Fällen werden nur die beiden extremen Temperaturzonen miteinander verglichen.

In Tabelle 5.5 sind die absoluten und relativen Füllmengen aller in diesem Unterkapitel dargestellten Auslagerungsampullen aufgelistet.

Tabelle 5.5: Einfüllmengen in die Gradienten-Korrosionsampullen

	<u>NaI</u>		<u>CaI₂</u>		<u>CeI₃</u>	
	[mol]	[mol%]	[mol]	[mol%]	[mol]	[mol%]
M0						
T1	$3,28 \cdot 10^{-3}$	71,25	$5,58 \cdot 10^{-4}$	23,75	$6,62 \cdot 10^{-5}$	5
T2	$2,19 \cdot 10^{-3}$	47,5	$1,12 \cdot 10^{-3}$	47,5	$6,62 \cdot 10^{-5}$	5
T3	$2,07 \cdot 10^{-3}$	45	$1,06 \cdot 10^{-3}$	45	$1,32 \cdot 10^{-4}$	10
T4	$1,04 \cdot 10^{-3}$	22,5	$1,58 \cdot 10^{-3}$	67,5	$1,32 \cdot 10^{-4}$	10
B5	$4,30 \cdot 10^{-3}$	93,45			$8,68 \cdot 10^{-5}$	6,55
B6	$4,17 \cdot 10^{-3}$	90,48			$1,26 \cdot 10^{-4}$	9,52
B7	$3,77 \cdot 10^{-3}$	81,82			$2,41 \cdot 10^{-4}$	18,18
B8			$2,12 \cdot 10^{-3}$	90,48	$1,26 \cdot 10^{-4}$	9,52
B9			$2,04 \cdot 10^{-3}$	87,1	$1,71 \cdot 10^{-4}$	12,9
B10	$3,45 \cdot 10^{-3}$	75	$5,87 \cdot 10^{-4}$	25		
B11	$2,30 \cdot 10^{-3}$	50	$1,17 \cdot 10^{-3}$	50		
B12	$1,15 \cdot 10^{-3}$	25	$1,76 \cdot 10^{-3}$	75		

5.3.1. Untersuchungen an NaI-CeI₃-Mischungen

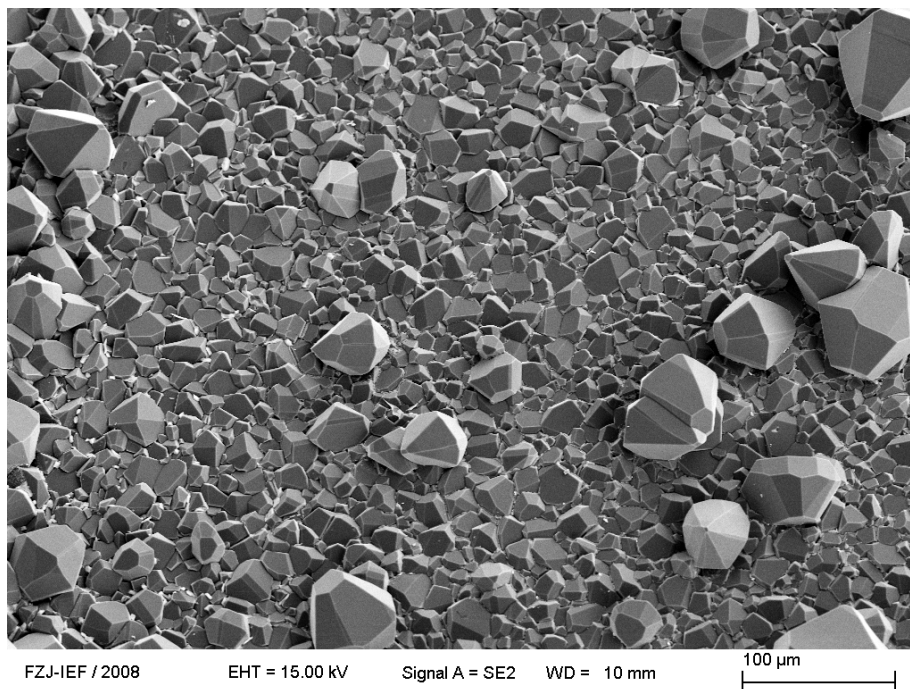


Abbildung 5.24: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle B5 mit CeI₃-NaI-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,98$

Die Korrosionsampulle B5, welche mit einem Molenbruch des NaI von 0,98 die größte hier untersuchte Menge an Natriumjodid in einer Auslagerungsampulle beinhaltet, zeigt für die beiden extremen Temperaturabschnitte (1200 °C bzw. 1400 °C) eine sehr ähnliche Oberflächenveränderung des Aluminiumoxides. Die Oberfläche der Innenplatte aus dem kalten Abschnitt (1200 °C) ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

In Abbildung 5.24 zeigt sich die Bildung scheinbar von oben auf der PCA-Innenplatte liegenden Kristallen. Die Oberfläche der Innenplatte aus dem heißen Abschnitt (1400 °C) ist in Abbildung 5.25 dargestellt.

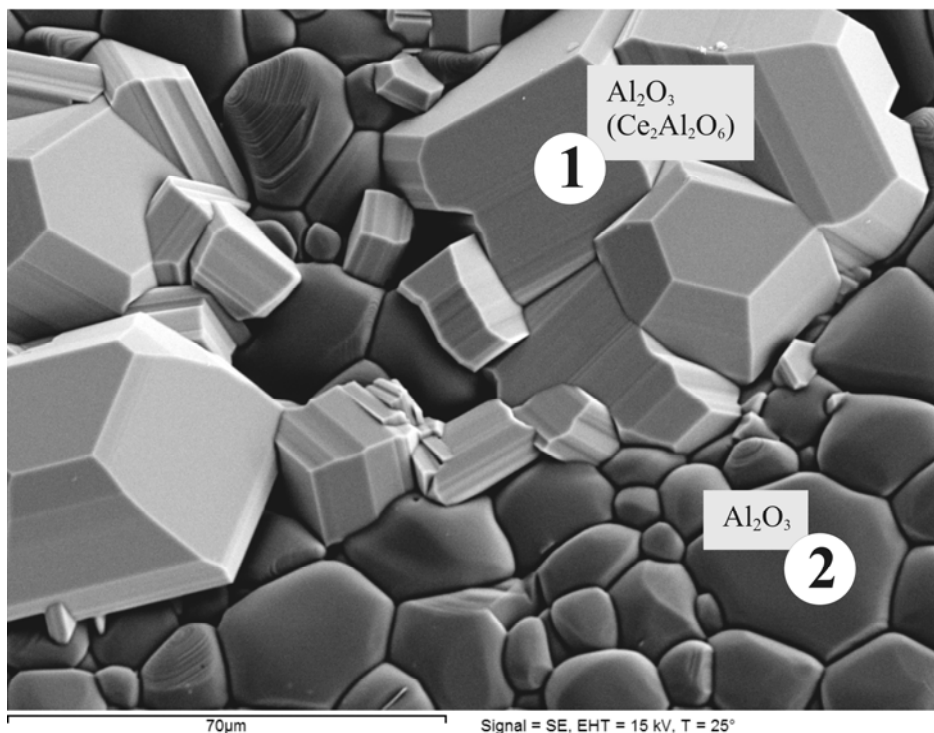


Abbildung 5.25: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B5 mit CeI_3 -NaI-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,98$

Auch in Abbildung 5.25 zeigt sich die Bildung eines Kristalls, dieser scheint jedoch aus der Platte herausgewachsen zu sein. Der Kristall ist in Abbildung 5.25 mit dem Punkt 1 gekennzeichnet. Die REM-Analyse von Punkt 1 aus Abbildung 5.25 ist in Abbildung 9.1 im Abbildungsteil des Anhangs dargestellt. Diese Analyse zeigt eine $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ - Al_2O_3 -Mischphase an dem Punkt 1. $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ wird häufig als Ceraluminat bezeichnet.

An dem Punkt 2 aus Abbildung 5.25 konnte reines Aluminiumoxid nachgewiesen werden. Außerdem sind gerade im heißen Abschnitt der Gradientenampulle B5 die ursprünglichen Al_2O_3 -Körner unverändert, wohingegen die Körner im kalten Abschnitt der Korrosionsampulle B5 eine deutliche Veränderung in Richtung scharfkantiger Kristalle zeigen.

Die chemische Analyse der vier verschiedenen Temperaturabschnitte bestätigt geringe Mengen von Cer (420 μg) im heißen Abschnitt, welches offensichtlich für die Kristallbildung notwendig ist. Die Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B5 sind in Tabelle 9.10 aufgelistet.

Darüber hinaus zeigt die chemische Analyse dieses kälteren Abschnitts der Korrosionsampulle B5, dass sich über 98% des Salzes an der kalten Stelle der Ampulle befunden haben. In allen vier Abschnitten wurde eine sehr geringe Menge an Aluminium von unter 120 μg gefunden. Dies bestätigt die relativ geringe Korrosivität dieser Mischung, die in ihrer Intensität und Ausprägung der in Ampulle T4 gefundenen ähnelt. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchung von Ampulle T4 sind in Abschnitt 5.3.2 dargestellt.

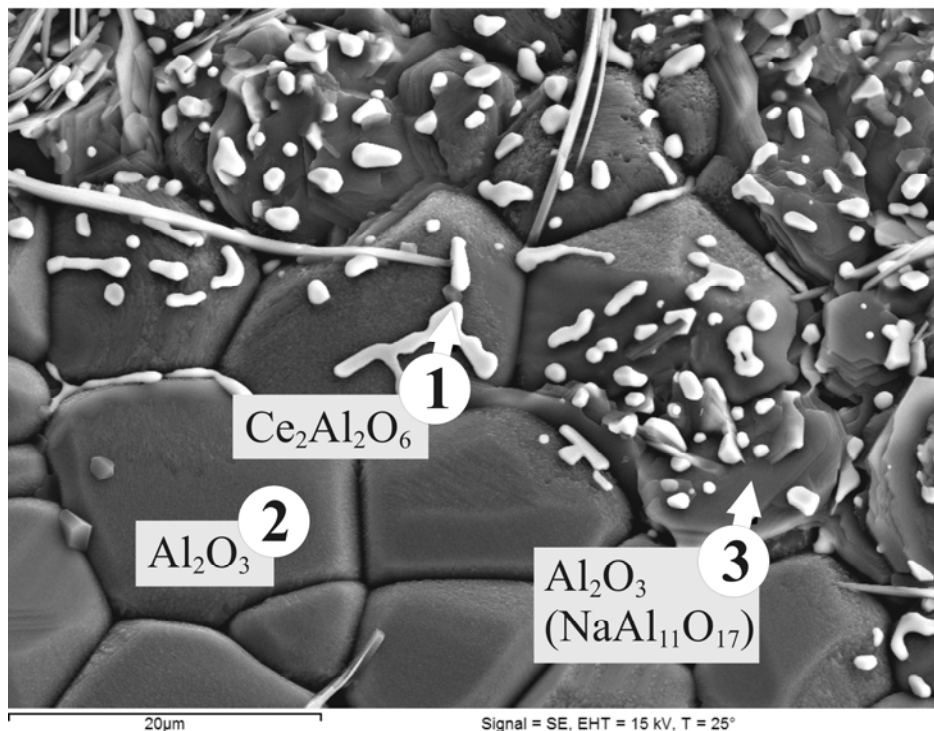


Abbildung 5.26: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200 °C) der Ampulle B6 mit CeI_3 - NaI -Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,97$

Die Gradientenampulle B6 wurde mit $1,26 \cdot 10^{-4}$ mol Cerjodid befüllt, woraus sich ein Molenbruch des Natriumjodids von 0,97 ergibt. Im kalten Abschnitt der Ampulle B6 bildete sich ähnlich wie in Ampulle B5 eine Ceraluminat-Phase, diese ist mit dem Punkt 1 in Abbildung 5.26 gekennzeichnet. Diese Phase ist gegenüber der Ceraluminat-Mischphase aus der Auslagerungsampulle B5, welche in Abbildung 5.25 mit dem Punkt 1 gekennzeichnet ist, sehr Cer reich ist. Außerdem zeigt Abbildung 5.26, dass sich die Ceraluminat-Phase nur in bestimmten Bereichen dieses Temperaturabschnitts gebildet hat. Diese Bereiche sind auf dort lokalisierte Tropfen zurückzuführen.

Die Ergebnisse der REM-Analysen aller drei Punkte aus Abbildung 5.26 sind in Abbildung 9.2 im Anhang dargestellt. In dem Bereich von Punkt 2 aus Abbildung 5.26, welcher aus reinem Aluminiumoxid beinhaltet, hat sich wahrscheinlich kein Tropfen befunden. Die Benetzungsexperimente der NaI-CeI₃-Mischung, welche auch in Abbildung 5.11 aufgeführt sind, zeigen, dass für das eingefüllte Mischungsverhältnis die Benetzung komplett ist.

Jedoch verschiebt sich das Mischungsverhältnis während der Auslagerung, so dass sich bei der chemischen Analyse ein Molenbruch des Natriums von 0,84 ergibt. Bei einer solchen Zusammensetzung liegt der Kontaktwinkel im kalten Abschnitt bei etwa 13°. Dies ist zwar eine sehr gute Benetzung, aber die Experimente bestätigen eine Existenz von Tropfen bei dieser Temperatur. Dieselben Experimente belegen auch, dass sich im heißen Abschnitt der Korrosionsampulle B6 (1400 °C) bei der gefundenen Zusammensetzung ($x_{\text{NaI}} = 0,77$) ebenfalls Tropfen bilden können, deren Kontaktwinkel bei 35° liegt.

Die Punkte 1 und 3 in Abbildung 5.26 liegen an einer der Stellen, an denen sich offensichtlich während des Betriebs ein Salztropfen befunden hat. Die Analyse des Bereichs von Punkt 3 ergibt die Bildung einer Natriumaluminat-Aluminiumoxid-Mischphase, welche nur in den Korrosionsampullen mit der NaI-CeI₃-Mischung B6 nachgewiesen werden konnte.

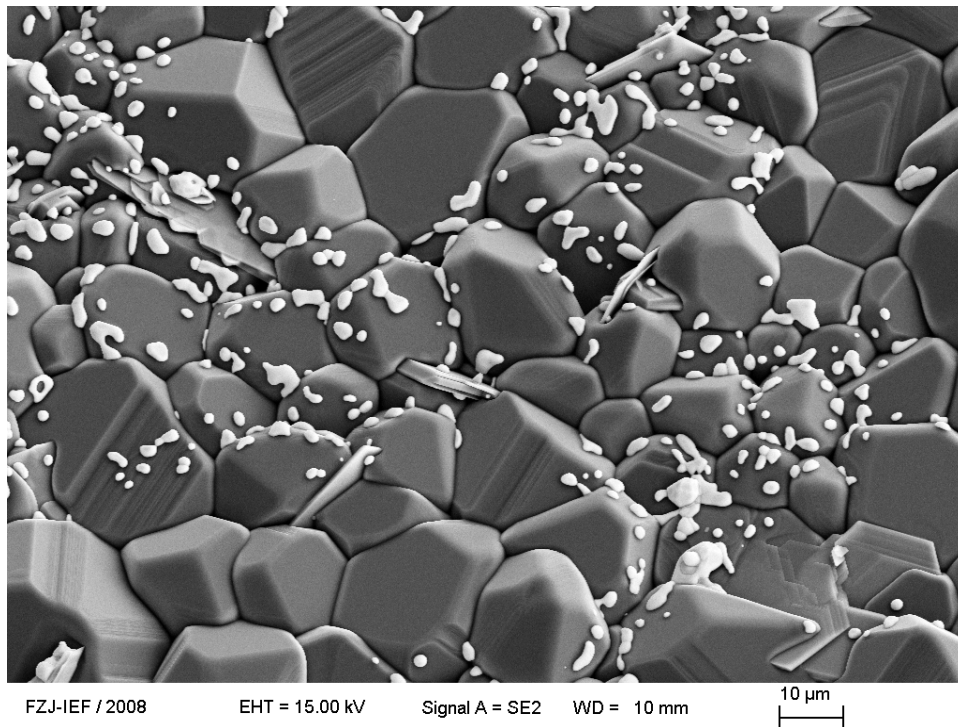


Abbildung 5.27: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B6 mit NaI -CeI₃-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,97$

Wie Abbildung 5.27 zeigt, bildete sich auch im heißen Abschnitt der Korrosionsampulle B6 eine Ceraluminat-Phase, welche sich auch im kalten Abschnitt (1200 °C) gebildet hatte. Diese Übereinstimmung in der Phasenbildung und Korrosionsintensität zwischen kaltem und heißem Abschnitt ist im Überblick über die untersuchten Korrosionsampullen selten und wird nur vermehrt bei NaI-CeI₃-Mischungen gefunden.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse aller vier Abschnitte der Auslagerungsampulle B6 sind in Tabelle 9.11 im Anhang aufgelistet.

Die Korrosionsampulle B7 wurde mit einer NaI-CeI₃-Mischung mit einem Molenbruch des Natriumjodids von 0,94 befüllt. Die Oberflächenveränderung der Innenplatte aus dem kalten Abschnitt (1200 °C) dieser Ampulle ist in etwa so groß wie die des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B6, wobei von der dortigen Ceraluminatbildung abgesehen werden muss.

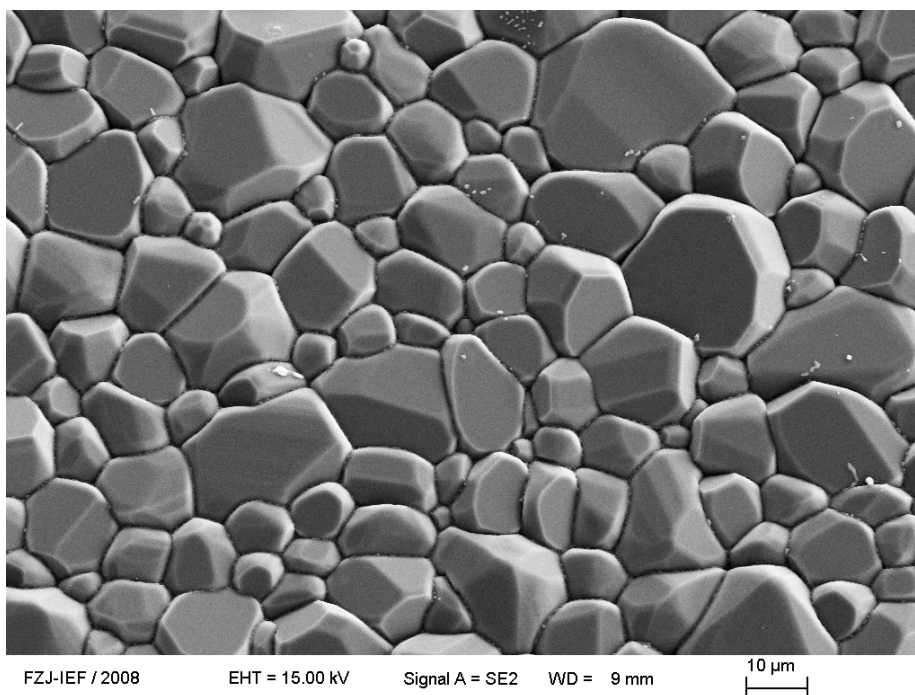


Abbildung 5.28: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200 °C) der Ampulle B7 mit NaI-CeI₃-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,94$

Diese Übereinstimmung wird bei der vergleichenden Betrachtung von Abbildung 5.28, welche den kalten Abschnitt der Ampulle B7 zeigt, und Abbildung 5.27, welche den heißen Abschnitt der Ampulle B6 darstellt, deutlich. Die Unterschiede bei der Korrosionsampulle B7 zwischen der eingefüllten Zusammensetzung und der bei der chemischen Analyse gefundenen sind so groß, dass es schwierig zu sagen ist, welche der Zusammensetzungen für die Oberflächenveränderungen des Aluminiumoxides verantwortlich ist. Die Ergebnisse der chemischen Analyse aller vier Abschnitte der Auslagerungsampulle B7 sind in Tabelle 9.12 im Anhang aufgelistet.

Dennoch lassen sich auf Basis der Oberflächenanalysen einige allgemeine Aussagen über die Auswirkungen von Natriumreichen NaI-CeI₃-Mischungen auf die Korrosion von Aluminiumoxid treffen. Die Bildung von scheinbar aufliegenden Aluminiumoxidkristallen, wie sie auch in Abbildung 5.29 zu erkennen sind, ist ein Phänomen, das im Rahmen dieser Arbeit nur bei den Ampullen mit NaI-CeI₃-Mischung beobachtet werden konnte.

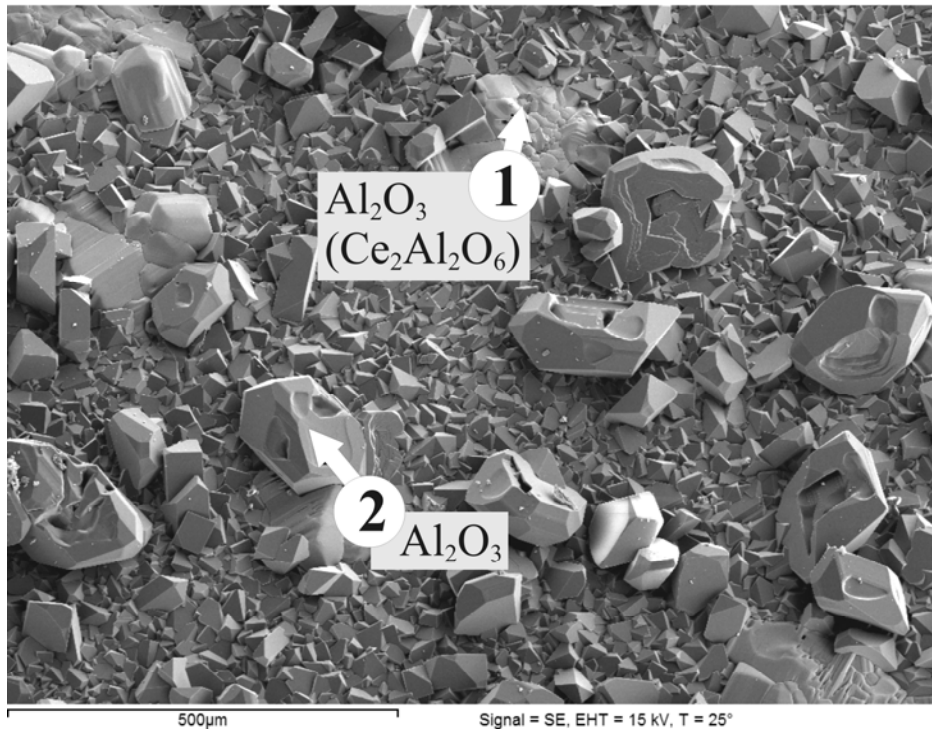


Abbildung 5.29: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B7 mit NaI-CeI₃-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,94$

Eine große Ansammlung der aufliegenden Kristalle ist in Abbildung 5.24 zu erkennen, die den kalten Abschnitt der Gradientenampulle B5 zeigt. In Abbildung 5.29 ist ein aufliegender Kristall mit dem Punkt 2 gekennzeichnet und die REM-Analyse, welche in Abbildung 9.3 im Anhang dargestellt ist, beweist, dass es sich um einen reinen Aluminiumoxidkristall handelt. Außerdem ist für die NaI-CeI₃-Mischungen die Bildung von ceraluminathaltigen Phasen typisch, wobei die Menge an Ceraluminat in der Phase von der Zusammensetzung der Salzmischung abhängig ist. In Abbildung 5.29 ist mit dem Punkt 1 eine solche Mischphase gekennzeichnet, deren REM-Analyse in Abbildung 9.3 im Anhang dargestellt ist. Diese Mischphase enthält weit weniger Ceraluminat, als die in der Korrosionsampulle B6 gefundene; dafür enthält die Mischphase Aluminiumoxid.

5.3.2. Untersuchungen an CaI_2 - CeI_3 -Mischungen

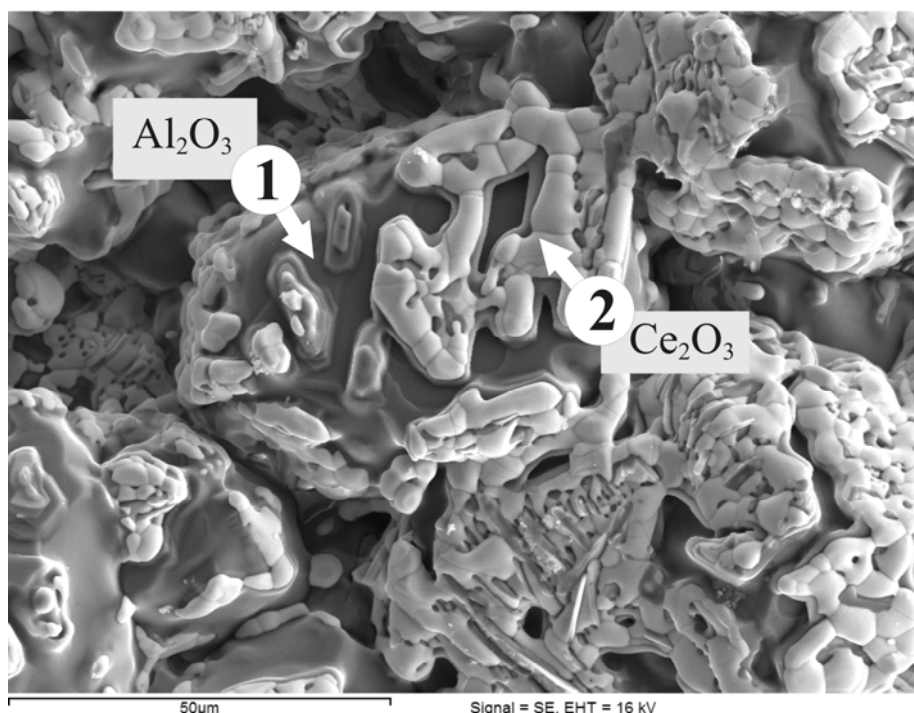


Abbildung 5.30: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400°C) der Ampulle B8 mit CeI_3 - CaI_2 -Mischung mit $x(\text{CaI}_2) = 0,94$

In dem REM-Bild 5.30 ist die Oberfläche der Innenplatte des heißen Abschnitts der Gradientenampulle B8 dargestellt. Diese beinhaltet eine CeI_3 - CaI_2 -Mischung mit einem Molenbruch an Calciumjodid von 0,94. Somit besitzt diese Ampulle von allen untersuchten Systemen, welche auch in Tabelle 5.5 aufgelistet sind, die geringste Menge an Cerjodid.

In Abbildung 5.30 ist eine tröpfchenförmige helle Phase auf den stark veränderten Aluminiumoxidskörnern zu erkennen. Die Phase, welche mit dem Punkt 2 gekennzeichnet ist, besteht aus reinem Ceroxid. Das Ergebnis der entsprechenden REM-Analyse ist in Abbildung 9.4 im Anhang dargestellt. Dieselbe Analyse zeigt, dass es sich bei den darunterliegenden Körnern um Aluminiumoxid handelt. Ein solches Korn ist mit dem Punkt 1 gekennzeichnet.

Die Ampulle B8 ist die einzige der hier untersuchten mit Ceroxid Bildung. Wegen der hohen Beständigkeit des Ceroxides sind bei der chemischen Analyse nur noch ganz geringe Mengen an Cer gefunden worden, denn die Lauge löst weder Aluminiumoxid noch Ceroxid in Analyse relevanten Mengen. Die entsprechenden Analyseergebnisse sind in Tabelle 9.13 im Anhang aufgelistet.

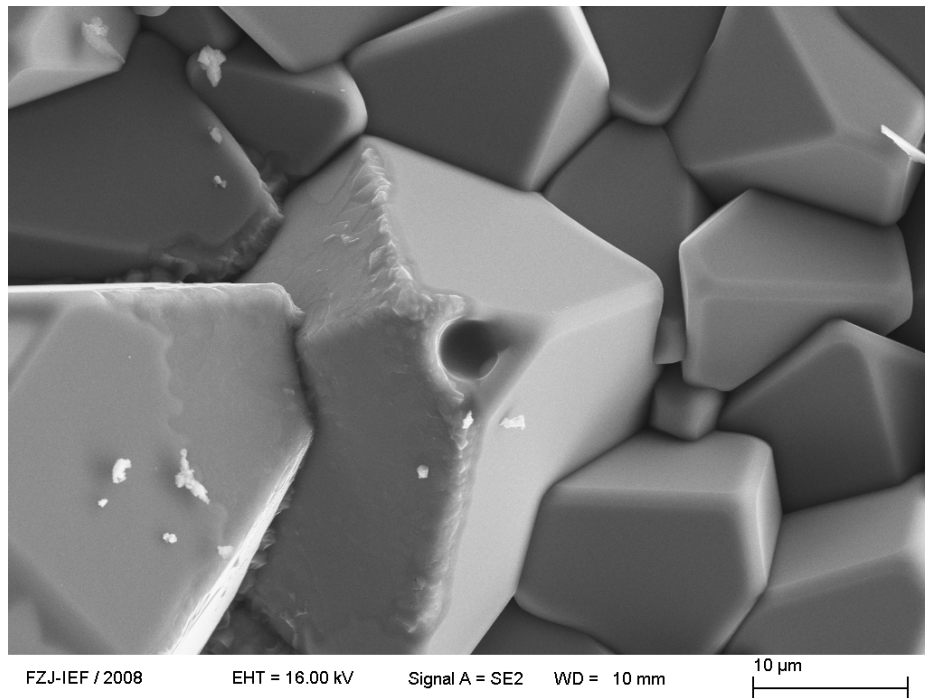


Abbildung 5.31: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle B8 mit CeI_3 - CaI_2 -Mischung mit $x(\text{CaI}_2) = 0,94$

Das Ceroxid bildet sich hier nur in den heißen Regionen, wobei auch im kalten Abschnitt deutliche Korrosion bzw. Kristallbildung auf den ursprünglichen Körnern stattgefunden hat. Dies ist in Abbildung 5.31 zu sehen, welche den kalten Abschnitt (1200 °C) der Gradientenampulle B8 zeigt.

In der Ampulle B9 konnte eine besonders große Menge des eingefüllten Salzes nach der Auslagerung von 670h Dauer in der Lauge nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der entsprechenden chemischen Analyse sind in Tabelle 9.14 aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass sich etwa 78% des gefundenen Salzes im kalten Abschnitt befanden und etwa 22% im heißen Bereich. Dieses Ergebnis der chemischen Analyse wird durch die Röntgenbilder der Ampulle bestätigt, welche in Abbildung 5.32 gestellt sind.



Abbildung 5.32: Röntgenbilder der Korrosionsampulle B9 in frontaler Sicht auf die innere Platte nach 330 Stunden

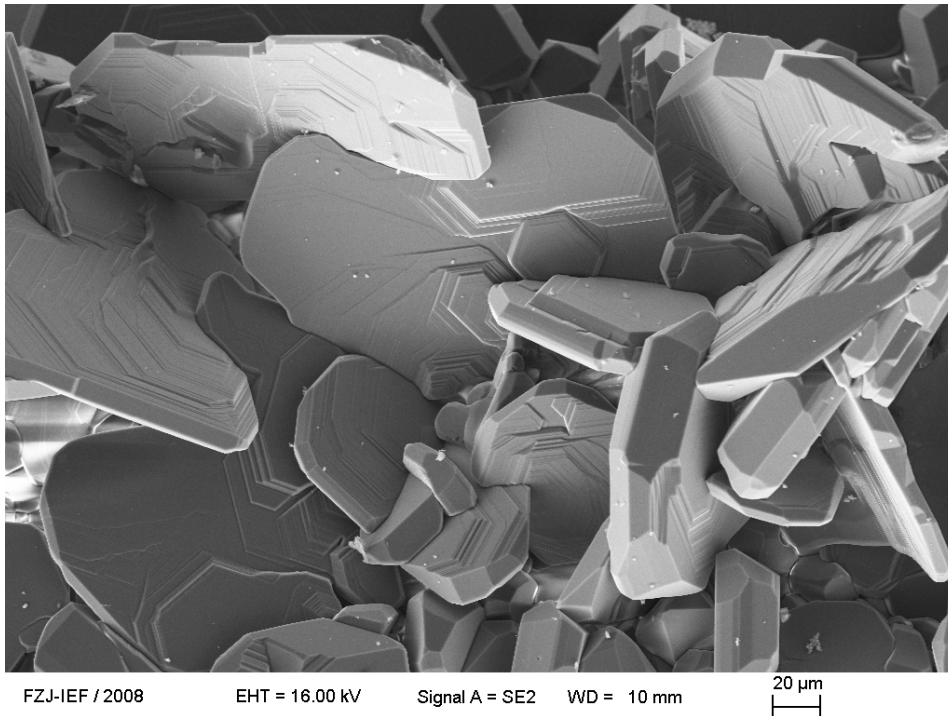


Abbildung 5.33: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400°C) der Ampulle B9 mit $\text{CeI}_3\text{-CaI}_2$ -Mischung mit $x(\text{CaI}_2) = 0,92$

Das für das Plattenwachstum innerhalb der Ampulle, welches in Abbildung 5.33 deutlich zu erkennen ist, notwendige Aluminiumoxid stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem kälteren Teil der Ampulle. Die in Abbildung 5.33 sichtbaren Kristallplatten gehen ineinander über und sind wahrscheinlich aus den Aluminiumoxidkörnern herausgewachsen.

Im kalten Abschnitt ist eine Vertiefung der Korngrenzen zu beobachten. Das entsprechende REM-Bild der Aluminiumoxidoberfläche ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Diese Vertiefung der Korngrenzen ist möglicherweise eine Vorstufe der leichten Kristallbildung, welche im kalten Abschnitt der Ampulle B7 beobachtet werden konnte und in Abbildung 5.28 dargestellt ist. Die Auslagerungsampulle B7 enthielt eine NaI-CeI_3 -Mischung mit einem Molenbruch des Natriumjodids von 0,94.

Bemerkenswert ist, dass für die drei hier betrachteten $\text{CeI}_3\text{-CaI}_2$ -Mischungen der Transport des Aluminiumoxides eher in Richtung der heißen Temperatur gerichtet ist, was für Aluminiumoxid ungewöhnlich ist.

Typisch für das Korrosionsverhalten von $\text{CaI}_2\text{-CeI}_3$ -Mischungen ist das ausgeprägte Plattenwachstum des PCA in den Innenraum der Auslagerungsampulle.

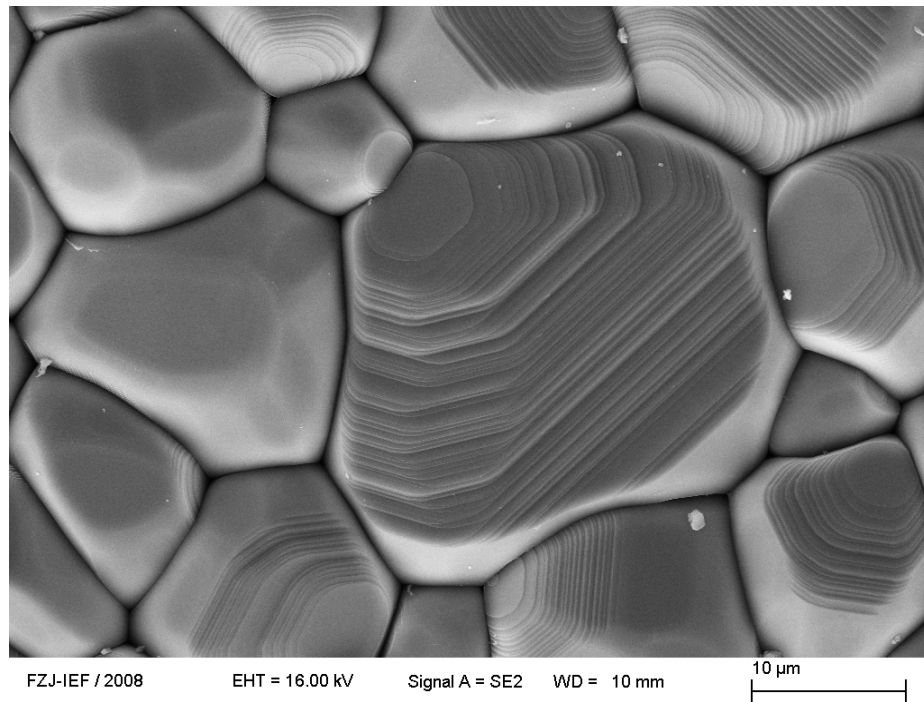


Abbildung 5.34: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle B9 mit CeI₃-CaI₂-Mischung mit $x(\text{CaI}_2) = 0,92$

5.3.3. Untersuchungen an NaI-CaI₂-Mischungen

Die relativen molaren Mengen der Gradientenampullen mit einer NaI-CaI₂-Mischung können Tabelle 5.4 entnommen werden. Die Korrosionsampulle B10, welche mit 75mol% NaI und 25% CaI₂ eine große Menge an Natriumjodid beinhaltet, zeigt für den Abschnitt mit der niedrigsten Temperatur (1200 °C) nur eine geringe Vertiefungen der Korngrenzen, was auf einen geringen Korrosionsangriff durch diese Mischung hindeutet (siehe Abbildung 5.35).

Der aus den Benetzungsexperimenten hervorgehende Kontaktwinkel der eingefüllten Mischung läge im heißen Abschnitt bei etwa 17° und im kalten Abschnitt bei etwa 26°. Die gefundene Mischung ergibt aus den Benetzungsexperimenten einen Kontaktwinkel im heißen Abschnitt von etwa 10,5° und im kalten Abschnitt bei etwa 38°. Beide Zusammensetzungen bestätigen somit eine Tropfenbildung in allen Temperaturabschnitten. Daraus ergibt sich, dass die geringe Korrosivität ausschließlich auf die geringe Reaktivität der Salzmischung zurückzuführen ist, da reaktive Dreiphasengrenzen grundsätzlich vorhanden sind.

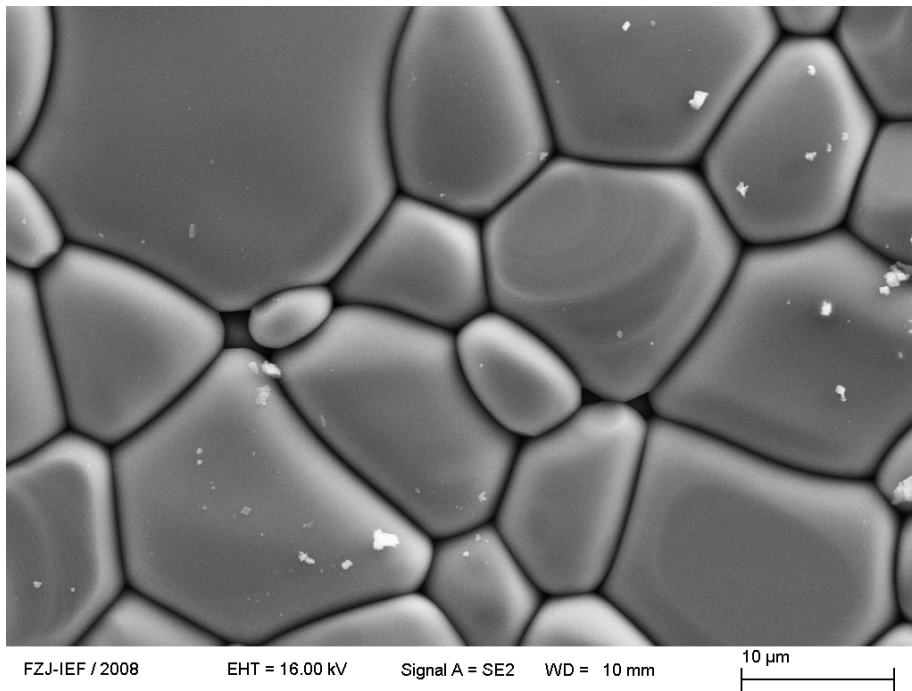


Abbildung 5.35: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200 °C) der Ampulle B10 mit NaI-CaI₂-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,75$

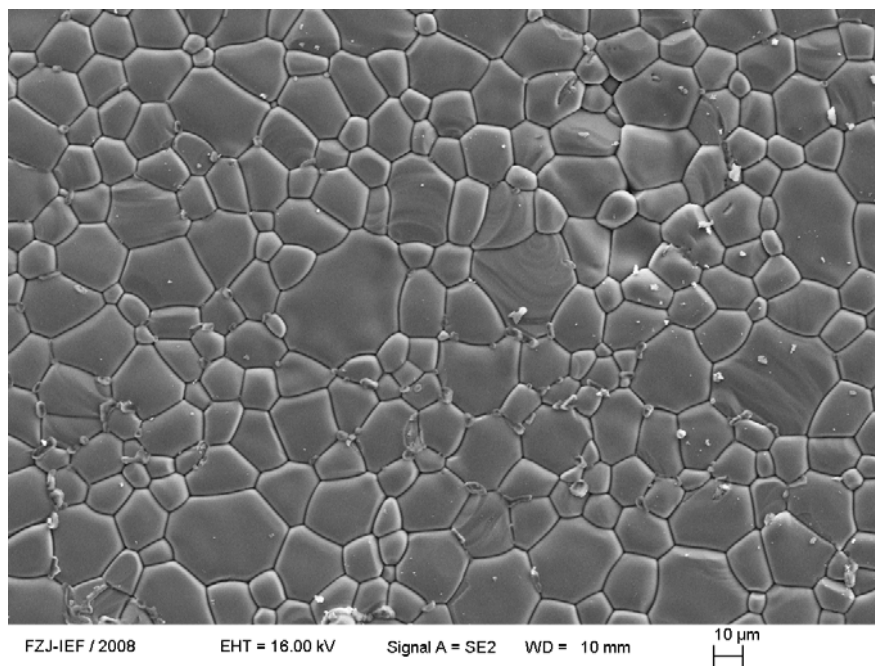


Abbildung 5.36: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B10 mit NaI-CaI₂-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,75$

Etwa 98% des Salzes befanden sich an der heißen Stelle der Ampulle. Hier wurde eine Menge an Aluminium von 4810 µg gefunden, also etwa 20mol% einer theoretischen NaI-CaI₂-AlI₃-Mischung. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 9.15 im Anhang aufgeführt.

Die Annahme von sehr geringer Korrosion aus dem kalten Abschnitt wird durch die Beobachtung gestützt, dass auch im Bereich von 1400 °C ebenfalls nur sehr geringe Veränderungen der Oberfläche zu erkennen sind (siehe Abbildung 5.36). In diesem Temperaturabschnitt wurden bei der chemischen Analyse nur geringe Mengen an Aluminium gefunden. Die genauen Mengen, welche bei der chemischen Analyse der Gradientenampulle B10 gefunden wurden, sind in Tabelle 9.15 aufgelistet.

Ein besonderes Korrosionsverhalten zeigt die Mischung B11. In Abbildung 5.37 ist die REM-Oberflächenanalyse des kalten Abschnittes dargestellt. Dieses Bild zeigt eine deutliche Veränderung der Körner. Die Körner scheinen sich in einem ersten Schritt zu einem scharfkantigem Kristall verändert zu haben und in einem zweiten Schritt scheinen diese Körner dann wieder etwas glatter geschliffen worden zu sein.

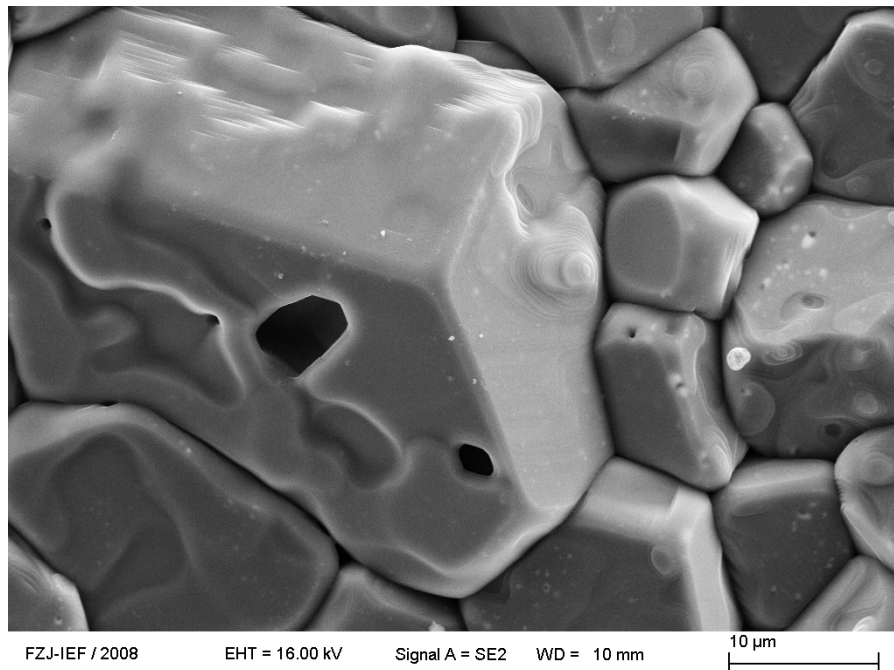


Abbildung 5.37: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200 °C) der Ampulle B11 mit NaI-CaI₂-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,5$

Eine solche Glättung, wie sie in Abbildung 5.37 zu erkennen ist, kann durch Bewegungen von Salztropfen hervorgerufen werden. Bei einem solchen Vorgang verdampft die flüchtigere Komponente des Tropfens auf der heißeren Seite und bewegt den ganzen Tropfen somit in diese Richtung. Dabei verringert sich die Konzentration an flüchtiger Komponente.

Die in Abschnitt 5.1.4 gezeigten Untersuchungen über das Benetzungsverhalten einer NaI-CaI₂-Mischung haben gezeigt, dass die Tropfen im Falle der Gradientenampulle B11, welche 50mol% NaI und 50mol% CaI₂ enthielt, besonders stabil sind. So kann aus den in Abbildung 5.13 dargestellten Ergebnissen geschlossen werden, dass die Tropfen dieser Mischung bei 1200 °C einen Kontaktwinkel von 45,2° haben. Dabei handelt es sich zwar gute Benetzung und es zeigt sich angesichts der hohen Temperatur, dass eine tropfenförmige Schmelze stabil gewesen wäre.

Die bei der chemischen Analyse des kalten Abschnitts der Ampulle B11 gefundene Menge an Aluminium, welche bei 700 µg lag, ist im Vergleich zu der Gradientenampulle B10, in der 4810 µg Aluminium gefunden wurden, eher klein. Die in der Gradientenampulle B11 gefundene Menge an Aluminium würde etwa 10mol% einer theoretischen NaI-CaI₂-AlI₃-Mischung entsprechen, dies deutet auf eine eher geringe Korrosion hin.

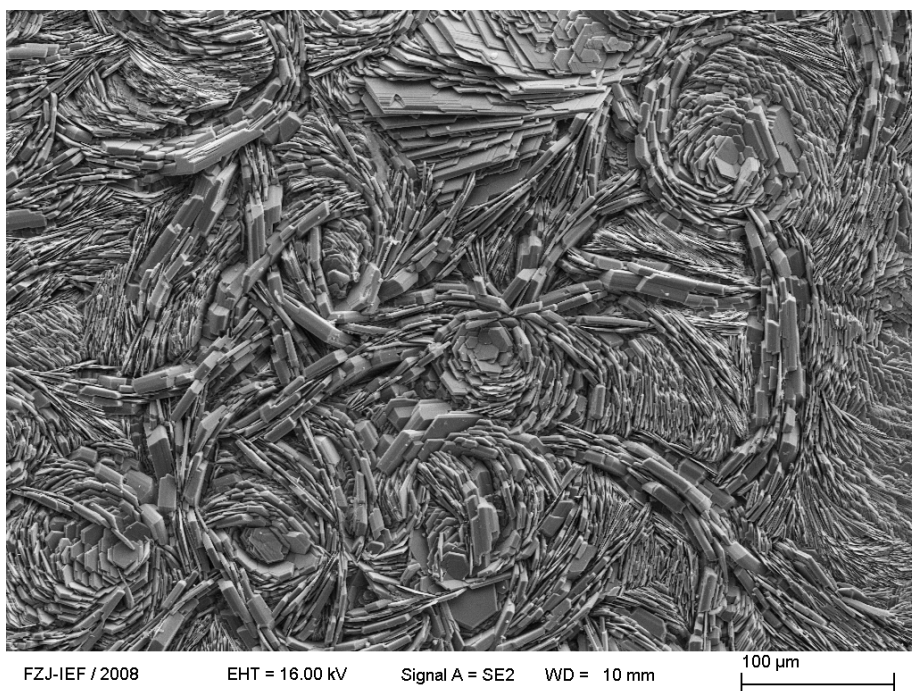


Abbildung 5.38: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle B11 mit einer NaI-CaI₂-Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,5$

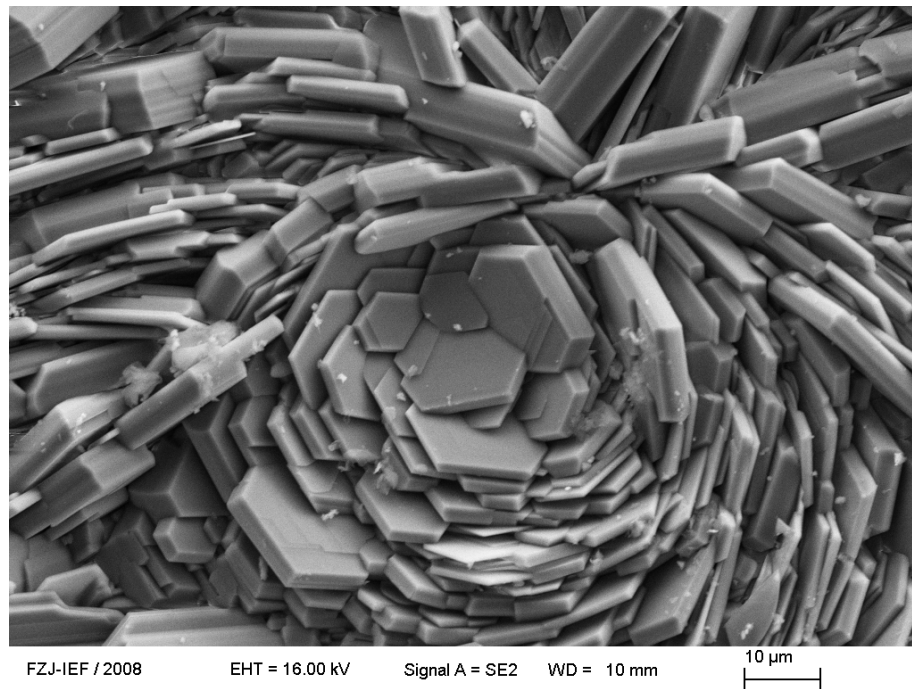


Abbildung 5.39: REM-Oberflächenbild einer Körnerstrudels aus der Gradientenampulle B11 nach 670h (1400 °C)

Die exakten Mengenangaben von allen drei Metallen sind für Ampulle B11 in Tabelle 9.16 aufgelistet. In Abbildung 5.38 ist zu erkennen, dass sich eine ganze Reihe dieser kreisförmigen Kornveränderungen gebildet haben und auch teilweise in einander übergehen. Eine genauere Darstellung eines solchen Wachstums ist in Abbildung 5.39 gezeigt.

Besonders in Abbildung 5.39 ist zu erkennen, dass diese Strudel um ein Zentrum gewachsen sind. Ein solches Zentrum ist wahrscheinlich ein Salztropfen gewesen, der sich an dieser Stelle während der Auslagerung befunden hat.

Der extrapolierte Kontaktwinkel der NaI-CaI₂-Mischung B11 liegt bei 41° und ist somit für diese Temperatur relativ groß und deutlich entfernt von der kompletten Benetzung, die bei reinem Natriumjodid oder auch reinem Cerjodid vorliegen würde. Das Korrosionsverhalten kann nur durch Tropfenbildung erklärt werden, da auch die gefundene Menge an Aluminium, welche in Tabelle 9.16 dargestellt ist, nicht auf eine solch starke Korrosion hindeutet.

Die Strudelbildung wurde auch in einer anderen Gradientenampulle gefunden. Dabei handelt es sich um die Korrosionsampulle B12, die ähnliche Effekte zeigt, wie die Mischung B11. In den Korrosionsampullen B11 und B12 wurden auch bei der chemischen Analyse große Mengen an Calciumjodid nachgewiesen.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Gradientenampulle B12 sind in Tabelle 9.17 aufgelistet. Außerdem zeigt die chemische Analyse, dass sich der Salzvorrat in gleichmäßiger Verteilung vom kalten Bereich bis zur Mitte der Ampulle erstreckte. Dieses Ergebnis der chemischen Analyse wird durch die drei Röntgenbilder der Korrosionsampulle B12 bestätigt, welche in Abbildung 5.40 dargestellt sind.

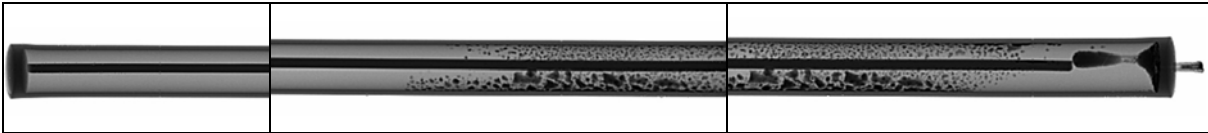


Abbildung 5.40: Röntgenbilder der Korrosionsampulle B12 in frontaler Sicht auf die innere Platte nach 670 Stunden

Im Gegensatz zu der Korrosionsampulle B11 wurde bei der Gradientenampulle B12 die Strudelbildung nur im 1400 °C - Temperaturabschnitt beobachtet. Wie die Abbildung 5.41 zeigt, wurde im niedrigeren Temperaturabschnitt (1200 °C) Aluminiumoxid abtransportiert, jedoch nicht genug, um das beobachtete starke Kristallwachstum im heißen Abschnitt erklären zu können.

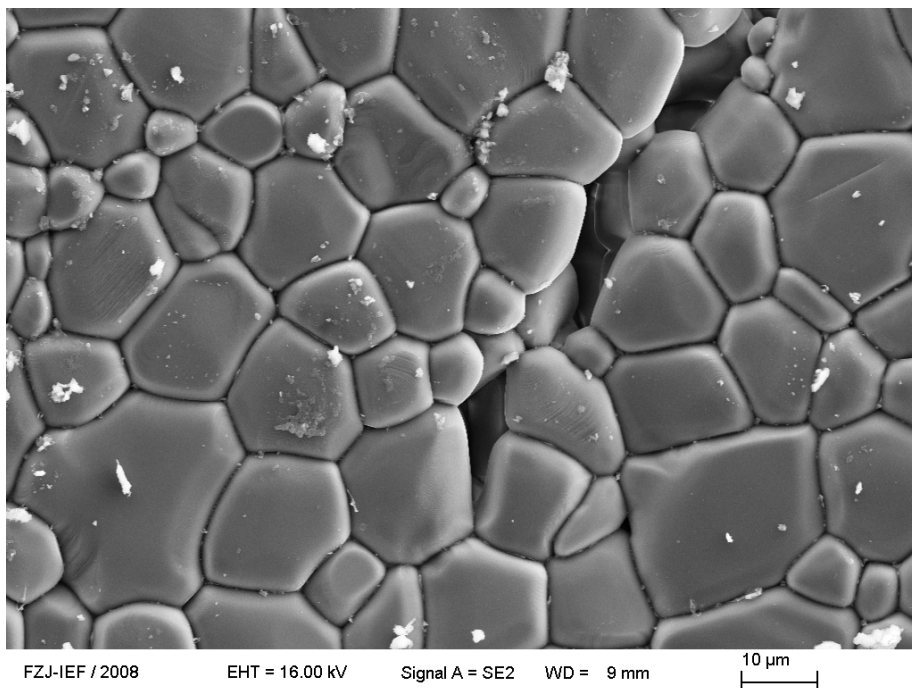


Abbildung 5.41: REM-Bild des heißen Abschnitts (1200 °C) der Ampulle B12 mit NaI .CaI₂ Mischung mit $x(\text{NaI}) = 0,25$

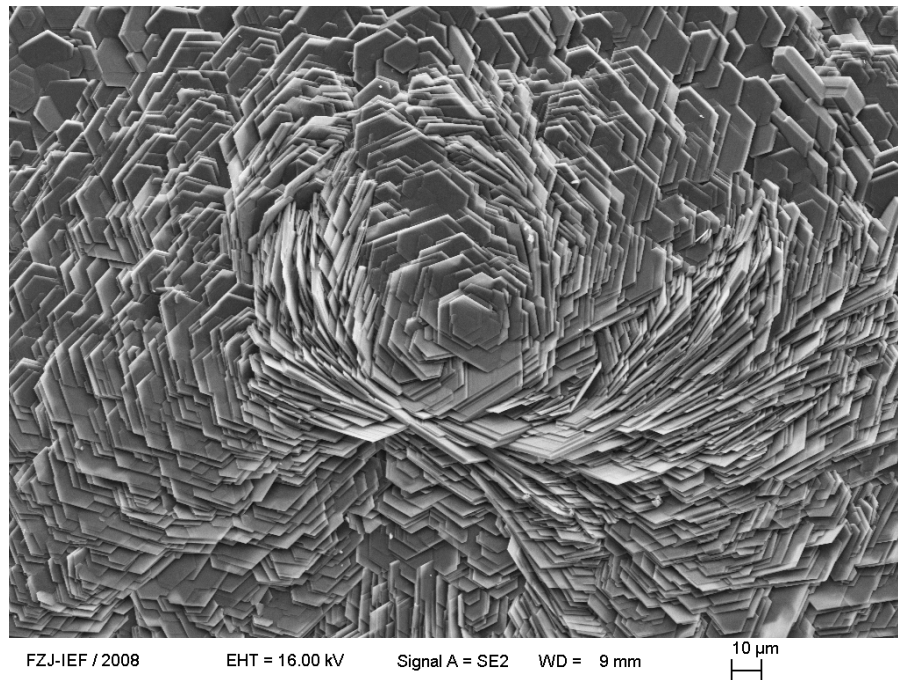


Abbildung 5.42: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400°C) der Ampulle B12 mit NaI-CaI₂-Mischung (1:3)

Auf Basis eines direkten Vergleiches zwischen Abbildung 5.41 und 5.42 kann davon ausgegangen werden, dass ein großer Teil des in Abbildung 5.42 zu erkennenden Kristallwachstums auf lokale Umlagerung zurückzuführen ist.

Der Abtransport im kalten Abschnitt ist bemerkenswert groß. Dies wird durch den daraus entstandenen Riss belegt, welcher in Abbildung 5.41 zu erkennen ist. Dieser von der Plattenoberfläche nach innen gerichtete Abtransport kann auf die große Gesamtmenge an Salz zurückgeführt werden, welche nach der Auslagerung in der Ampulle B12 nachgewiesen werden konnte. Das Aluminium war in der Ampulle verteilt, im kalten Abschnitt wurden 940 µg und im heißen 335 µg gefunden, was eine mittlere Gesamtmenge ist. Die Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B12 sind in Tabelle 9.17 im Anhang aufgelistet. Aus den gefundenen Mengen an Aluminium lässt sich die Vermutung ableiten, dass es sich bei den beobachteten Korrosionserscheinungen um Gasphasenreaktionen handelt, die auch das in die Höhe gerichtete Strudelwachstum erklären können, welches in Abbildung 5.42 dargestellt ist. Die aus den Kontaktwinklexperimenten hervorgehende Benetzung der eingefüllten Mischung wäre im heißen Abschnitt komplett und im kalten Abschnitt mit 9° praktisch ebenfalls komplett.

Für die zurückgefundene Zusammensetzung der Mischung lässt sich auf Basis der Benetzungsuntersuchungen ein Kontaktwinkel im heißen Abschnitt von etwa 18° und im kalten Abschnitt bei etwa 14° errechnen. Die nahezu komplette Benetzung der eingefüllten Mischung, die nicht genau zu detektierende Lage der Salzschnmelze und die sehr gute Benetzung der gefundenen Mischung deuten eine sehr gleichmäßige Verteilung des Salzes an.

Typisch für die Korrosion durch NaI-CaI₂-Mischungen ist das kreisförmige Plattenwachstum und die eher geringe Intensität.

5.3.4. Untersuchungen an ternären Salzmischungen

Die Gradientenampulle T1 wurde mit einer Mischung aus 71,25mol% NaI, 23,75mol% CaI₂ und 5mol% CeI₃ befüllt; somit handelt es sich um die Korrosionsampulle mit dem höchsten NaI-Anteil in einer ternären Mischung.

Bei der Oberflächenanalyse des heißen Abschnitts der Ampulle T1 wurden bei der Oberflächenanalyse mit dem REM zwei verschiedene Bereiche der Korrosion gefunden. Diese beiden Bereiche sind in Abbildung 5.43 zu erkennen.

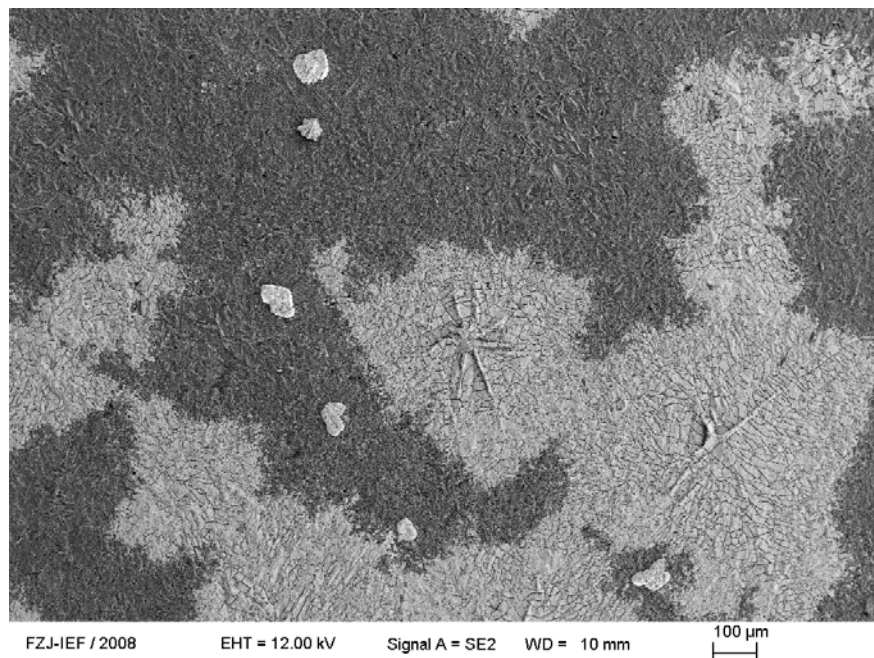


Abbildung 5.43: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400 °C) der Ampulle T1 mit einer NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (71,25:23,75:5)

Dabei haben zwei der hier gezeigten helleren Bereiche eine runde Form und ein nach oben gewachsenes Zentrum. Auf Basis dieser Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, dass sich dort Tropfen befanden. Diese Tropfen aus den hellen Bereichen von Abbildung 5.44 hatten wahrscheinlich einen hohen Calciumjodidanteil. Diese Tropfenstabilität von reinem Calciumjodid und Mischungen mit diesem Salz wurden im Unterkapitel 5.1 analysiert. Die Annahme einer Tropfenbildung wird auch durch die chemische Analyse unterstützt, da sich über 30% des gesamten gefundenen Salzes im heißen Abschnitt der Ampulle T1 befanden. Zudem lag der Calciumanteil bei 68,5% des gesamten Salzes in diesem Temperaturabschnitt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle T1

T1		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	1260	1330	1130	1600
	n [mol]	$4,670 \cdot 10^{-5}$	$4,929 \cdot 10^{-5}$	$4,188 \cdot 10^{-5}$	$5,930 \cdot 10^{-5}$
Natrium	n [µg]	275	99	53	58
	n [mol]	$1,196 \cdot 10^{-5}$	$4,306 \cdot 10^{-6}$	$2,305 \cdot 10^{-6}$	$2,523 \cdot 10^{-6}$
Calcium	n [µg]	2080	940	750	1360
	n [mol]	$5,190 \cdot 10^{-5}$	$2,345 \cdot 10^{-5}$	$1,871 \cdot 10^{-5}$	$3,393 \cdot 10^{-5}$
Cer	n [µg]	160	< 10	11	1830
	n [mol]	$1,142 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$7,850 \cdot 10^{-8}$	$1,306 \cdot 10^{-5}$

Die Tropfenbereiche aus Abbildung 5.43 erscheinen hell aufgrund der darauf gewachsenen festen Phasen, welche in Abbildung 5.44 genauer zu erkennen sind. Diese festen Phasen bestehen aus einer Calciumaluminat-Aluminiumoxid-Mischphase, wobei der Anteil an Al_2O_3 deutlich überwiegt. Die entsprechenden Ergebnisse der REM-Analyse sind in Abbildung 9.5 im Anhang dargestellt. Diese tropfenförmige, feste Phase hat sich auf den in Plattenform gewachsenen Aluminiumoxidkristallen gebildet. Dass es sich bei den darunterliegenden Kristallen um Aluminiumoxid handelt, wird in Punkt 3 aus Abbildung 5.44 deutlich, welcher nur Al_2O_3 zeigt.

Das deutlich zu erkennende Kristallwachstum ist zudem ein Hinweis auf die starke Korrosivität unter den hier vorherrschenden Bedingungen. Diese starke Korrosivität wird auch durch die hohe Menge an dem, in allen Bereichen der Gradientenampulle gefundenem, Aluminium bestätigt (siehe Tabelle 5.5). Die Gesamtmenge an gefundenem Aluminium in der Korrosionsampulle T1 lag bei 5320 µg.

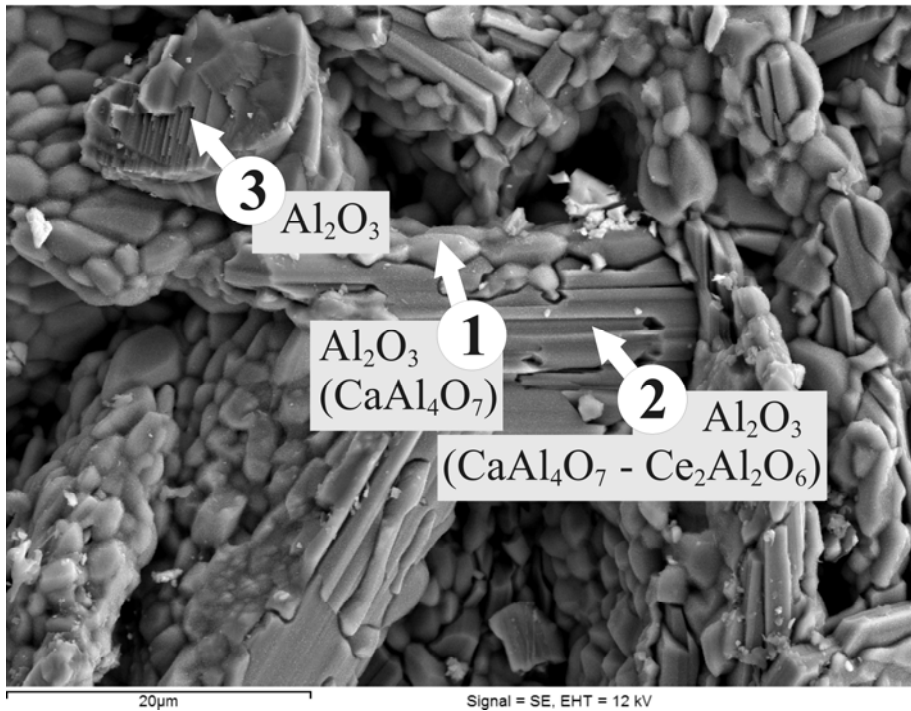


Abbildung 5.44: REM-Bild der hellen Bereiche aus Abbildung 5.44; 1400 °C in der Ampulle T1 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (71,25:23,25:5)

Zudem gibt es zwischen den untenliegenden Aluminiumoxidkristallen und der tropfenförmigen Mischphase einen Übergangsbereich. Ein solcher Bereich ist in Abbildung 5.44 mit dem Punkt 2 bezeichnet. Diese verfügt nur über einen ganz geringen Anteil an Cer und Calcium sowie einen großen Anteil an Aluminium sowie Sauerstoff. Daraus ergibt sich eine komplexe Mischphase, die zu großen Teilen aus Aluminiumoxid besteht und etwas Ceraluminat und Calciumaluminat enthält.

Das Plattenwachstum, welches auch für die unteren Schichten der hellen Bereiche aus Abbildung 5.43 angenommen wurde, wurde auch in den dunklen Bereichen gefunden. Das plattenförmige Kristallwachstum des Aluminiumoxides ist in Abbildung 5.45 noch deutlicher zu erkennen.

Dieses plattenförmige Kristallwachstum scheint somit in besonderem Zusammenhang mit der Calciumjodid-Cerjodid-Mischung zu stehen, bei der eine solche Plattenbildung auch schon in Abschnitt 5.3.2 beobachtet werden konnte. Daraus ergibt sich, dass es in alle Bereiche der Ampulle gelangt. Wohingegen die Tropfenbildung des Calciums an lokalen Stellen die Oberflächenveränderungen verstärkt bzw. beeinflusst.

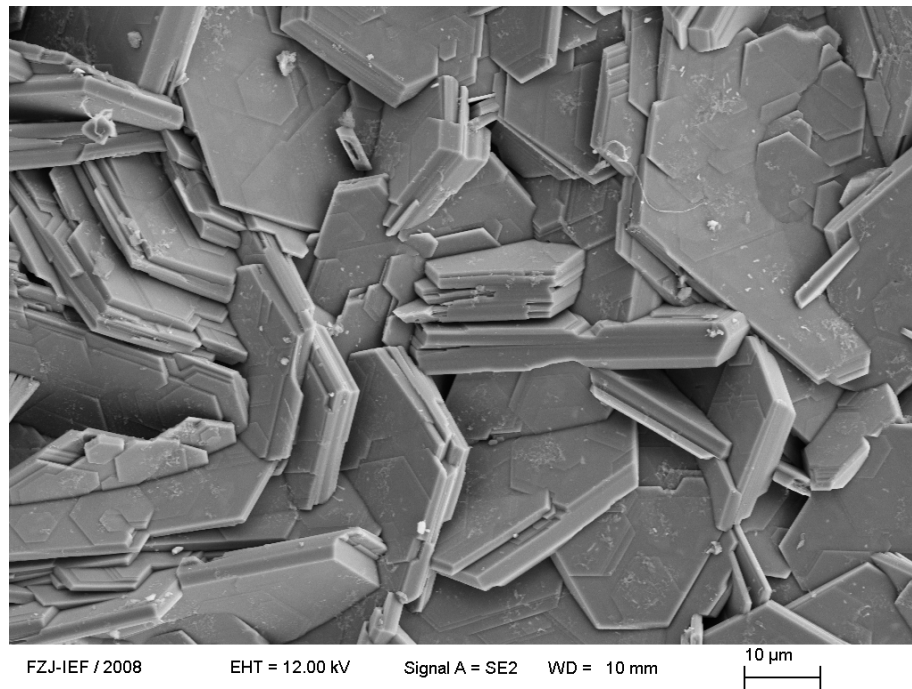


Abbildung 5.45: Vergrößerung der dunklen Bereiche aus Abbildung 5.44; 1400°C in der Ampulle T1 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (71,25:23,75:5)

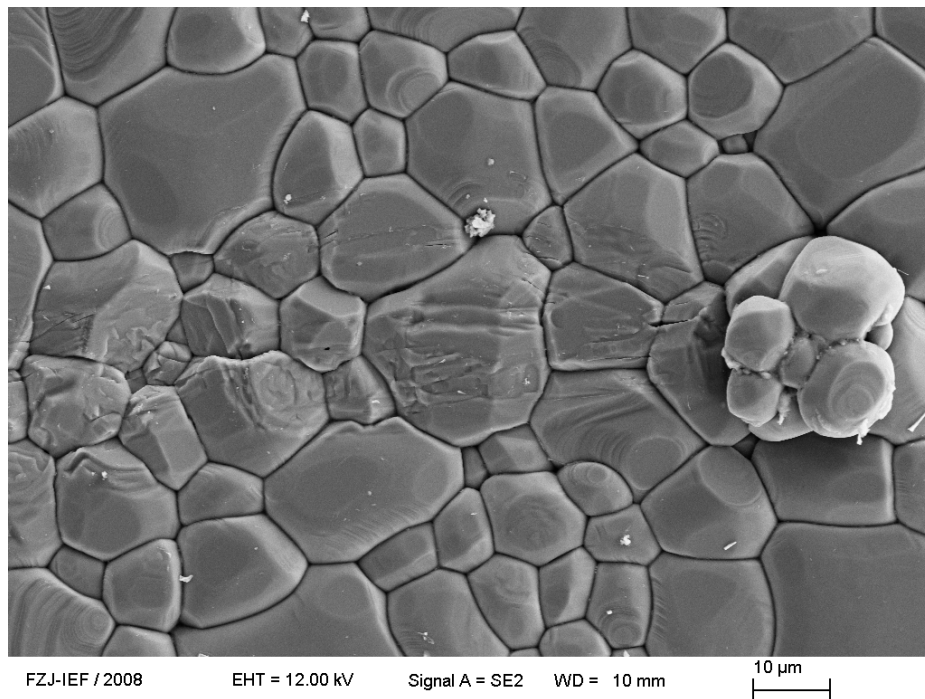


Abbildung 5.46: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle T1 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (71,25:23,75:5)

Das für das Plattenwachstum notwendige Material stammt jedoch nicht aus der kalten Region (1200 °C) der Gradientenampulle T1, da in diesem Abschnitt kein chemischer Transport von Al_2O_3 zu beobachten ist. Das entsprechende REM-Bild ist in Abbildung 5.46 dargestellt. Der nicht erkennbare Abtransport bedeutet, dass das Aluminiumoxid ganz lokal im heißen Bereich der Korrosionsampulle umgelagert wurde bzw. reagiert hat. Des Weiteren zeigt die chemische Analyse auch, dass sich der Salzvorrat in gleichmäßiger Verteilung über alle Bereiche bis hin zum heißen Abschnitt der Ampulle erstreckt. In jedem der vier Abschnitte von Ampulle T1 wurden, wie in Tabelle 5.6 aufgelistet, über 1100 μg Aluminium gefunden. Dieses Ergebnis der relativ gleichmäßigen Verteilung von Salz und Aluminium wird auch durch die drei Röntgenbilder der Ampulle T1 bestätigt, welche in Abbildung 5.47 dargestellt sind.



Abbildung 5.47: Röntgenbilder der Korrosionsampulle T1 in seitlicher Sicht auf die innere Platte nach 330 Stunden

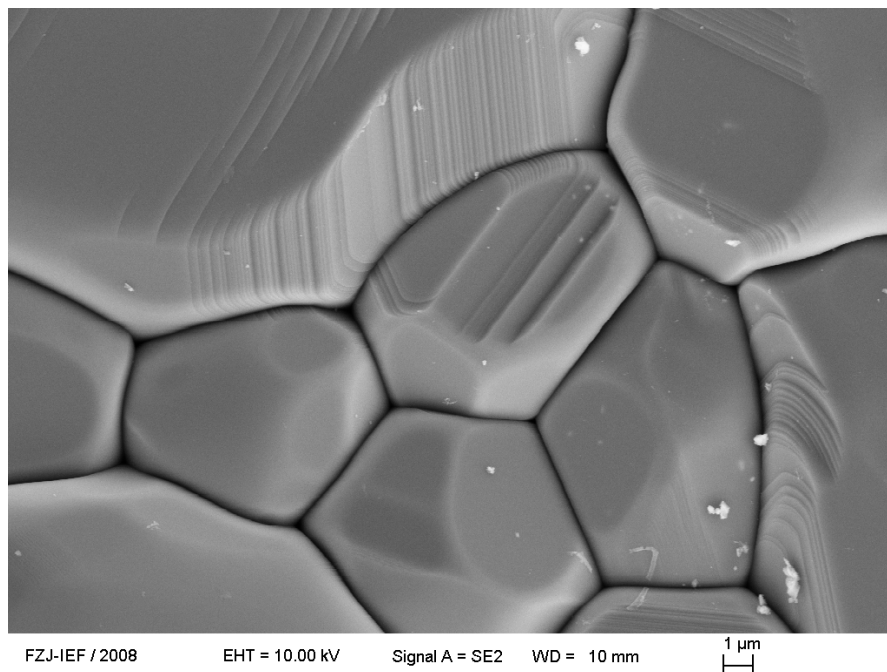


Abbildung 5.48: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle T2 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9,5:9,5:1)

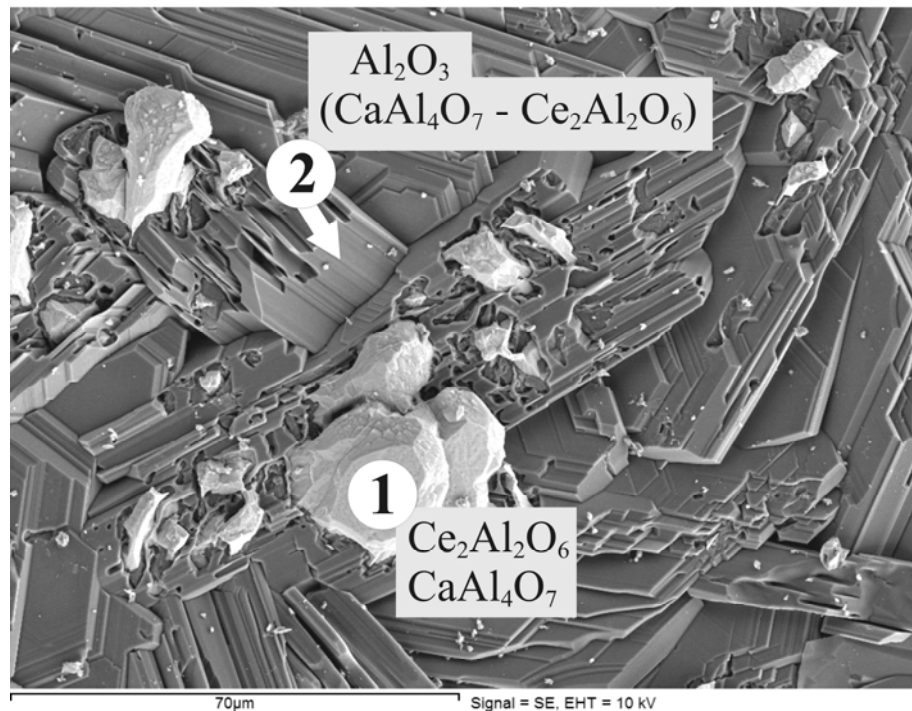


Abbildung 5.49: REM-Bild des heißen Bereichs (1400°C) von Ampulle T2 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9,5:9,5:1)

Die Gradientenampulle T2 zeigt, wie auch Ampulle T1, eine nur minimale Korrosion im kalten Temperaturabschnitt, dies ist auch in Abbildung 5.48 zu erkennen. Dahingegen ist die Veränderung der PCA-Oberfläche im heißen Abschnitt besonders deutlich im direkten Vergleich zu erkennen. Der heiße Abschnitt von Ampulle T2 ist in Abbildung 5.49 dargestellt.

Die Kristalle, welche in Abbildung 5.49 mit dem Punkt 2 gekennzeichnet sind, bestehen aus einer Mischphase, die hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht zusammen mit etwas Cer und Calcium.

Das plattenartige Kristallwachstum ist bei der Mischung T2 gegenüber T1 weniger ausgebildet. Darüber hinaus ist in die Al₂O₃-Kristalle hinein eine andere Phase gewachsen, die in Abbildung 5.49 mit dem Punkt 1 gekennzeichnet ist. Das Ergebnis der REM-Analyse ist in Abbildung 9.6 im Anhang dargestellt und zeigt Aluminium, Sauerstoff, Cer sowie Calcium. Die hellen unregelmäßigen Körner, welche in Abbildung 5.50 noch genauer zu erkennen sind, bestehen somit wahrscheinlich aus einer Ceraluminat-Calciumaluminat-Mischphase.

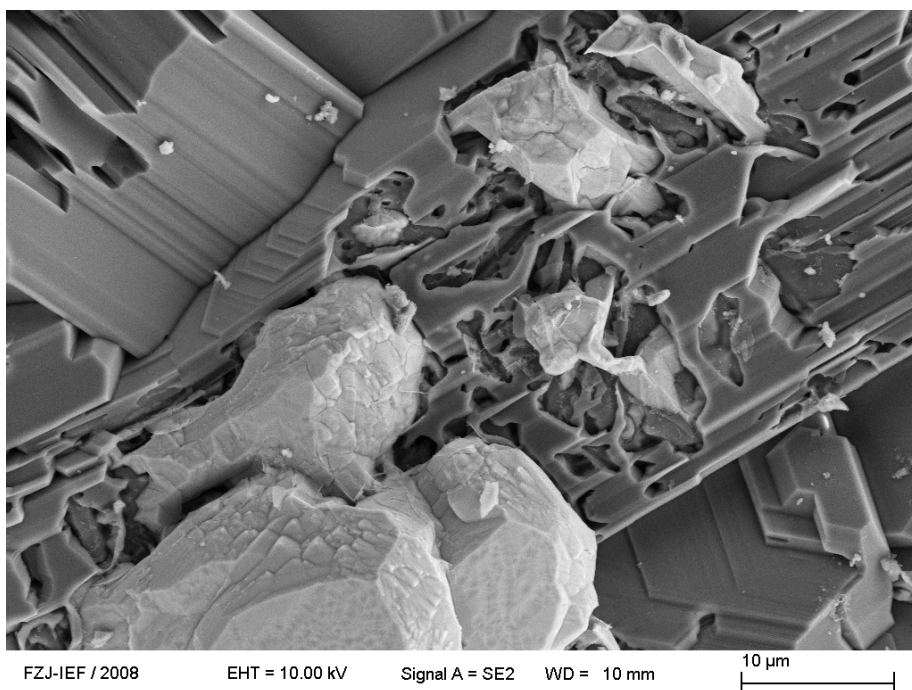


Abbildung 5.50: REM-Bild des heißen Bereichs (1400°C) von Ampulle T2 mit Ceraluminatkörnern

Wie in Abbildung 5.50 zu erkennen, sind die hellen unregelmäßigen Körner in die Al_2O_3 -Kristallen hineingewachsen und haben dabei das, für die Metallaluminat-Bildung nötige, Aluminiumoxid aus den sie umgebenden Al_2O_3 -Kristallen herausgelöst. Damit lässt sich auch der Spalt zwischen den Mischphasen-Körnern und den Aluminiumoxidkristallen erklären.

Bei diesen Kristallen handelt es sich möglicherweise nicht um reine Aluminiumoxidkristalle, sondern nur um erheblich Al_2O_3 -reichere Mischkristalle, da die REM-Analyse für den Punkt 2 aus Abbildung 5.49 stets geringe Mengen an Cer und Calcium nachgewiesen hat.

Die etwas geringere Korrosivität der Mischung T2 gegenüber der Mischung T1 wird nicht nur durch das geringere Plattenwachstum, welches in Abbildung 5.49 (T2) gegenüber Abbildung 5.45 (T1) zu erkennen ist, bestätigt, sondern auch durch die geringeren Mengen an Aluminium, welche bei der chemischen Analyse gefunden wurden. Die Ergebnisse der chemischen Analysen aller vier Abschnitte der Korrosionsampulle T2 sind in Tabelle 9.20 aufgelistet.

Die Gesamtmenge an Aluminium in der Korrosionsampulle T2 lag bei 1575 µg und beträgt somit nur etwa ein Drittel der Menge in Ampulle T1. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Tabellen 5.6 und 9.18.

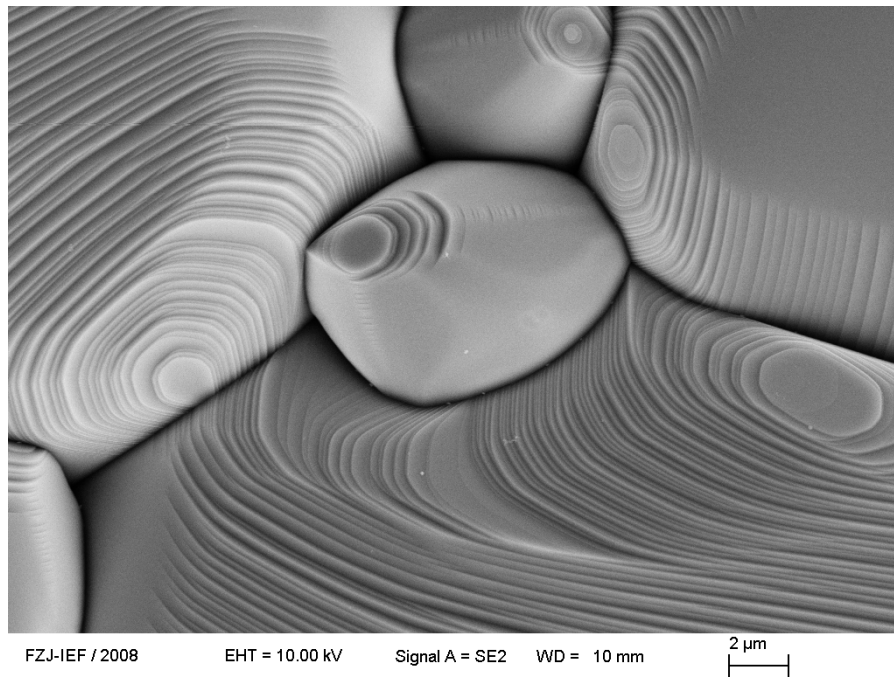


Abbildung 5.51: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200 °C) der Ampulle T3 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9:9:1)

Bei den Mischungen T2 und T3 ist das Verhältnis von Natriumjodid zu Calciumjodid eins zu eins. Dennoch ist die Oberflächenveränderung in der Ampulle T3 erheblich geringer. Zwar kann im kalten Abschnitt, welcher in Abbildung 5.51 dargestellt ist, eine Vertiefung der Korngrenzen beobachtet werden; welche wiederum mit einem Kristallwachstum des Aluminiumjodids in Richtung Ampulleninneren einhergeht.

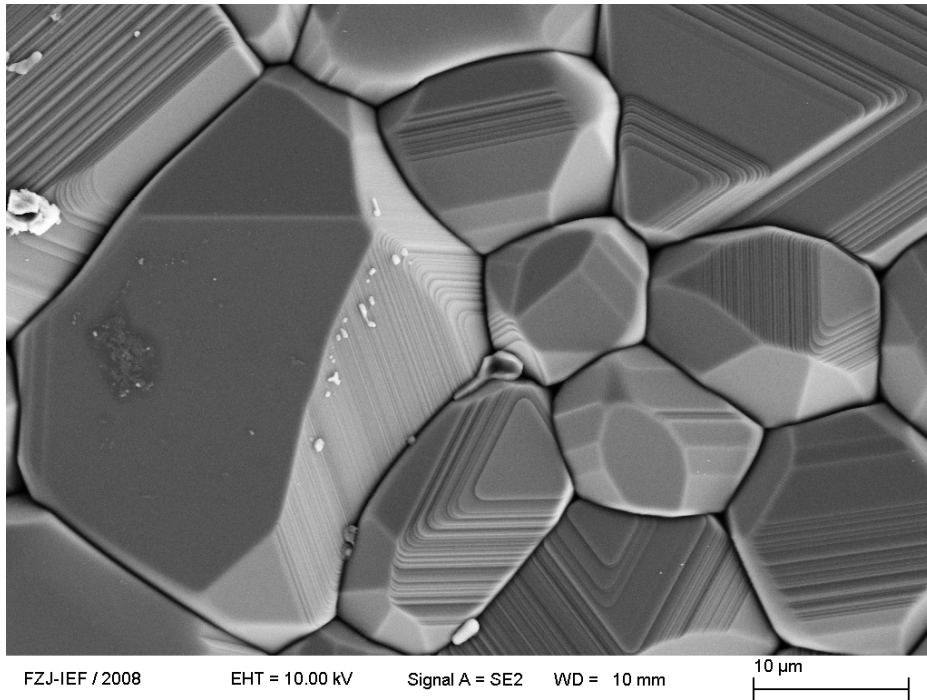


Abbildung 5.52: REM-Bild des heißen Abschnitts (1400°C) der Ampulle T3 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9:9:1)

Dieses Wachstum ist in Abbildung 5.52 zu erkennen. Dennoch ist die Korrosivität dieser Mischung deutlich geringer als die der Mischung T2. Dies wird auch durch die extrem geringe Menge des bei der chemischen Analyse gefundenen Aluminiums bestätigt, welche in allen Abschnitten unter 20 µg beträgt und in Tabelle 9.19 aufgelistet ist.

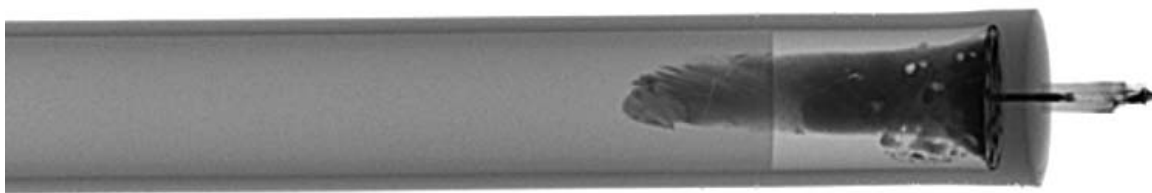


Abbildung 5.53: Zerstörungsfreie Röntgenstrukturanalyse des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle T3 nach 670h

Auf Basis der chemischen Analyse aus Tabelle 9.19 und der Ergebnisse der zerstörungsfreien Röntgenanalyse, welche in Abschnitt 4.2.3 näher beschrieben und in Abbildung 5.53 für die Ampulle T3 dargestellt ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich in Ampulle T3 eine Salzquelle gebildet hat, welche aus einer homogenen flüssigen Phase bestand. Im kalten Abschnitt wurden 99,9% des Salzes der Ampulle bei der chemischen Analyse gefunden. Diese große Salzquelle, die auch im Röntgenbild in Abbildung 5.53 zu sehen ist, hat im Vergleich zu der sonst vorkommenden Tropfenbildung eine relativ kleine Dreiphasengrenze. Aus der kleinen Dreiphasengrenze ergibt sich, dass in der Ampulle T3 der Bereich erhöhter Reaktivität relativ klein war und somit nur geringe Mengen, des für den chemischen Transport nötigen Aluminiumjodids gebildet werden konnten. Im Gegensatz dazu zeigte die zerstörungsfreie Röntgenanalyse von anderen Ampullen wie etwa T2, welche in Abbildung 4.7 in Abschnitt 4.2.3 dargestellt ist, eine deutliche Tropfenbildung.

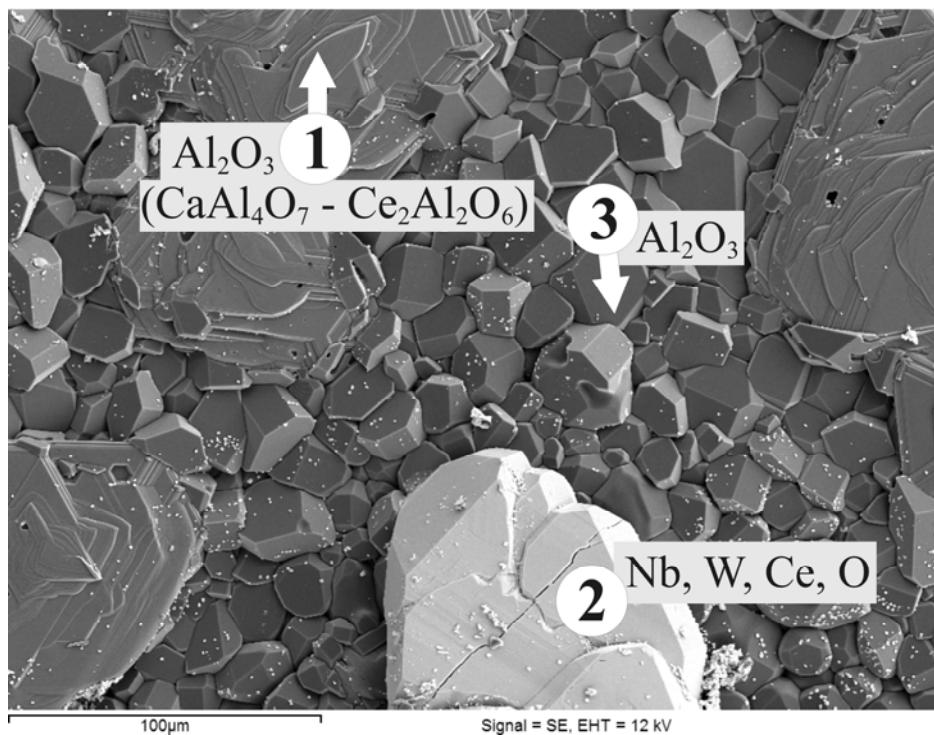


Abbildung 5.54: REM-Bild des kalten Bereichs (1200°C) von Ampulle T4 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (~ 2:7:1)

Im kalten Abschnitt der Ampulle T4 wurden drei Bereiche gefunden, welche in Abbildung 5.54 mit den Punkten 1 bis 3 gekennzeichnet sind. Die Ergebnisse der REM-Analysen dieser drei Punkte sind in Abbildung 9.7 im Anhang dargestellt. Daraus ergibt sich, dass sich an Punkt 1 eine Phase aus Aluminium und Sauerstoff sowie geringerer Mengen an Cer und Calcium gebildet hat. Aus diesem Ergebnis lässt sich die Existenz einer Mischphase, welche hauptsächlich aus Aluminiumoxid und aus Ceraluminat sowie Calciumaluminat besteht, erkennen.

Da dieser schichtförmig angeordnete Bereich von Punkt 1 in Abbildung 5.54 über ein sichtbares und erhöhtes Zentrum verfügt, kann davon ausgegangen werden, dass hier ein Tropfen mit einer Schmelze, an der Cerjodid und Calciumjodid beteiligt waren, existierte.

An dem Punkt 2 aus Abbildung 5.54 wurden verschiedene Metalle unter anderem Niob und Wolfram nachgewiesen. Daraus ergibt sich, dass hier etwas von dem Verschlussmaterial der Korrosionsampulle T4 in den inneren Bereich gelangt ist und zu dieser Verunreinigung geführt hat. Diese können aber den chemischen Transport von Al_2O_3 nicht in signifikanter Weise beeinflussen.

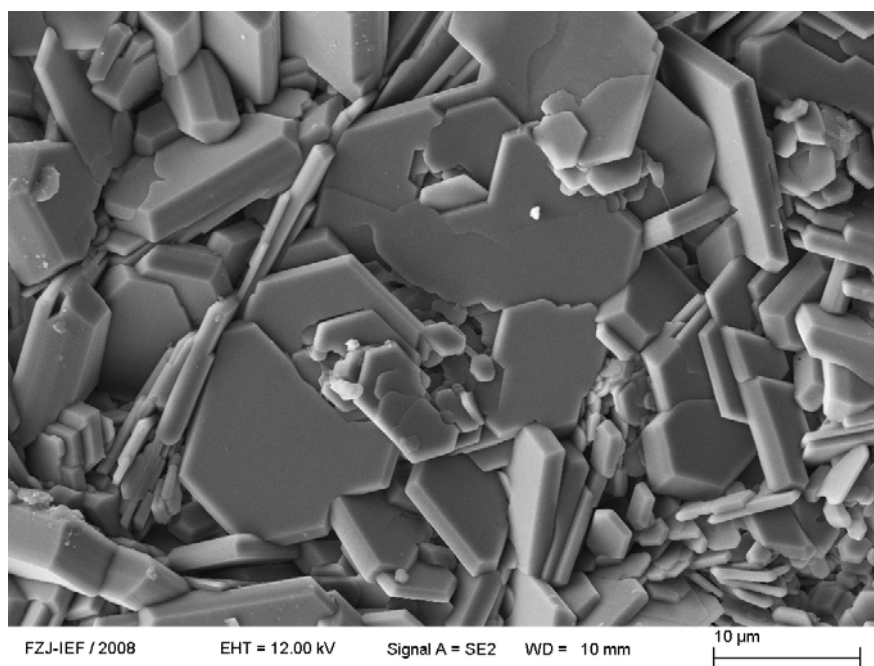


Abbildung 5.55: REM-Bild des heißen Bereichs (1400 °C) von Ampulle T4 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (~ 2:7:1)

Der Punkt 3 in Abbildung 5.54 zeigt reines Aluminiumoxid, woraus sich ergibt, dass dieser Bereich nur einer geringen Veränderung unterlag. Diese Veränderung zeigt sich durch die deutlich scharfkantigere Form der ansonsten sehr runden PCA-Körner, welche auch in der Referenzampulle M0 aus Abbildung 5.22 entsprechend zu erkennen sind.

Dieselbe Phase wie in Punkt 1 aus Abbildung 5.54 wurde an mehreren Stellen des heißen Abschnitts der Ampulle T4 gefunden. Im heißen Abschnitt ist jedoch ein stärkeres Kristallwachstum zu beobachten, welches auch in Abbildung 5.55 dargestellt ist. Dieses kann auf die höhere Temperatur zurückgeführt werden.

Die chemische Analyse fand nur eine geringe Menge an Aluminium im kalten Bereich der Ampulle T4. Die entsprechenden Ergebnisse sind der Tabelle 9.20 im Anhang aufgelistet.

5.3.3. Simulationen zu den Auslagerungsversuchen

Sowohl für die eingefüllte als auch für die bei der chemischen Analyse gefundene Zusammensetzung aller in Tabelle 5.1 aufgeführten Gradientenampullen wurden vergleichende Simulationen mit dem SimuSage Programm durchgeführt, welches in Unterkapitel 4.3 näher beschrieben ist. Dabei wurde das Gesamtvolumen der Gradientenampullen ($28,5 \text{ cm}^3$) verwendet, sowie die beiden extremen Temperaturen (1200 °C bzw. 1400 °C) für die Temperaturen der Quellen- und Senkenseite. Bei diesen Simulationen wird die relative Menge an transportiertem Aluminiumoxid einer entsprechend geringeren oder stärkeren Korrosion zugeordnet. Die Simulationsergebnisse aller Auslagerungsampullen sind in Tabelle 5.6 sowohl für die eingefüllten als auch für die gefundenen Mischungen aufgelistet.

Diese Simulationen ergaben einen ähnlichen chemischen Transport des Aluminiumoxides für die eingefüllte Mischung der Ampulle B5 und die gefundene Mischung T4. Dieser Hinweis auf eine ähnliche Korrosivität der B5 und T4 Mischungen wird auch durch die entsprechenden REM-Bilder in den Abbildung 5.24 (B5) und 5.54 (T4) aus den kalten Abschnitten der Ampullen bestätigt.

Die höchste Transportrate an Al_2O_3 zeigt die Simulation mit der bei der chemischen Analyse von Ampulle B6 gefundenen Mischung, welche in Tabelle 9.11 dargestellt ist. Aus diesem Grund sind Tabelle 5.7 alle Transportraten auch relativ zu dieser Transportmenge von Al_2O_3 dargestellt.

Tabelle 5.7: Simulationsergebnisse zum chemischen Transport in allen Gradientenampullen

		Transportiertes Al ₂ O ₃ Berechnet Relativ zu B6 gef. [10 ⁻⁸ mol] [mol]	
M0	eingefüllt	0,0	0,0
	gefunden	1,71	0,24
T1	eingefüllt	4,30	0,61
	gefunden	5,33	0,75
T2	eingefüllt	4,78	0,67
	gefunden	4,81	0,68
T3	eingefüllt	5,77	0,81
	gefunden	6,18	0,87
T4	eingefüllt	5,83	0,82
	gefunden	4,81	0,68
B5	eingefüllt	4,11	0,58
	gefunden	6,13	0,86
B6	eingefüllt	4,57	0,64
	gefunden	7,10	1,00
B7	eingefüllt	5,54	0,78
	gefunden	0,004	0,00
B8	eingefüllt	5,08	0,72
	gefunden	2,85	0,40
B9	eingefüllt	5,58	0,79
	gefunden	5,15	0,72
B10	eingefüllt	0,122	0,02
	gefunden	2,11	0,30
B11	eingefüllt	0,255	0,04
	gefunden	1,43	0,20
B12	eingefüllt	0,716	0,10
	gefunden	1,47	0,21

So liegt etwa die Transportrate von Al₂O₃, die durch die gefundene Mischung aus der Gradientenampulle B5 hervorgerufen wird, bei 86% der Rate von B6 ebenfalls mit gefundener Mischung. Die Korrosionssimulation hat für die eingefüllte Mischung der Gradientenampulle B6 eine ähnliche Transportrate des Aluminiumoxides ergeben wie für die ursprüngliche Mischung der Ampulle B5. Dies ist im Vergleich zu den übrigen untersuchten Proben eine mittlere Rate. Auch die REM-Bilder aus den Abbildungen 5.25 (B5) und 5.27 (B6) zeigen eine ähnliche Korrosivität beider Mischungen.

Tabelle 5.8: Simulationsergebnisse zur Bildung von Ceraluminat

	Ce₂Al₂O₆
	[10 ⁻¹⁴ mol]
T1	0,435
T2	0,603
T4	0,417
B6	1,224

Zudem konnte mit der eingefüllten Mischung in Ampulle B6 die Bildung von $1,22 \cdot 10^{-14}$ mol Ce₂Al₂O₆ sowohl berechnet als auch durch die REM-Analyse bestätigt werden. Die Simulationsergebnisse zur Bildung von Ceraluminat sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

Dieser hohen Übereinstimmung zwischen der Simulation der eingefüllten Mischungen B6 und den Auslagerungsergebnissen gegenüber können die Simulationsergebnisse mit den, bei der chemischen Analyse gefundenen Mischungen, welche eine sehr hohe Korrosivität beschrieben, nicht bestätigt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Zusammensetzung erst spät in der 670 stündigen Auslagerungsphase geändert hat und somit der Einfluss auf die Korrosion nicht groß war.

Lediglich für die Ampulle B7 liegt das Simulationsergebnis mit der gefundenen Mischung näher an denen der Oberflächenanalyse als das Ergebnis der eingefüllten Mischung. Die Zusammensetzung der, bei der chemischen Analyse von der Auslagerungsampulle B7 gefundenen, Mischung ist in Tabelle 9.12 im Anhang dargestellt.

Die berechnete Korrosivität des Systems B8 liegt im Mittelfeld aller hier betrachteten Korrosionsmischungen. Dies gilt sowohl für die ursprünglich eingefüllte als auch für die gefundene Mischung.

Das Modell zeigt eine stärkere Korrosivität für die Mischung B9 als für die Mischung B8. Dies kann auf die größere Menge des sehr korrosiv wirkenden Cerjodids zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtung des ausgeprägten plattenförmigen Kristallwachstums in Richtung des Ampulleninneren im heißen Abschnitt der Gradientenampullen B8 (siehe Abbildung 5.31) bzw. B9 (siehe Abbildung 5.33) bestätigt.

Die sowohl die Simulation der eingefüllten auch sie der gefundenen Mischung aus Ampulle B10 weisen auf eine eher geringe Korrosivität hin, die auch durch die REM-Untersuchungen untermauert wird, welche in Abbildung 5.35 dargestellt sind.

Für die Auslagerungsampulle B11 wurden nur geringfügige Korrosionsangriffe berechnet; dies konnte durch die REM-Bilder nicht bestätigt werden. Besonders in Abbildung 5.40, welches den heißen Abschnitt aus Ampulle B11 zeigt, ist ein kreisförmiges Plattenwachstum zu erkennen. Dieses Plattenwachstum kann auf die Existenz von Tropfen an diesen Stellen zurückgeführt werden, deren besonderer Einfluss von dem Simulationsprogramm nicht berechnet werden kann.

Aber die ähnliche Korrosion in den Ampullen B11 und B12 sowie deren vergleichbar geringe Transportraten aus den Simulationen machen deutlich, dass es sich hier um einen strukturellen Mangel des Programms handelt.

Sowohl die Simulationen aus Tabelle 5.6 als auch die Auslagerungsexperimente der ternären Mischungen aus Abschnitt 5.3.2 zeigen eine hohe Übereinstimmung untereinander.

Zudem ist in Abbildung 5.49, welche den heißen Abschnitt von Ampulle T2 zeigt, die Bildung von Ceraluminat deutlich zu erkennen. Die entsprechende Simulation berechnet die Bildung von $6,03 \cdot 10^{-15}$ mol $\text{Ce}_2\text{Al}_2\text{O}_6$. Diese Bildungsmenge ist geringer als die, welche für die Ampulle B6 berechnet wurde, aber größer als die Bildungsmengen welche für die Ampullen T1 und T2 berechnet wurden. Die Simulationsergebnisse zur Bildung von Ceraluminat sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Dieser Unterschied in den Bildungsmengen kann auch durch einen Vergleich der REM-Bilder 5.44 (T1) und 5.54 (T4) mit der Abbildung 5.49, welche den heißen Abschnitt der Auslagerungsampulle T4 zeigt, bestätigt werden.

5.4. *Transportsimulationen unter lampenverwandten Bedingungen*

Aufgrund der großen Übereinstimmung zwischen den in Abschnitten 5.3.3 beschriebenen Simulationen und den in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 dargestellten Ergebnissen der Auslagerungsexperimente wurden umfassendere Modellrechnungen für binäre und ternäre Mischungen mit Natriumjodid und Cerjodid durchgeführt. Dies dient vor allem dazu allgemeine Trends des durch die Salzmischungen hervorgerufenen Korrosionseffekts und dessen Auswirkungen abschätzen zu können.

Bei den Simulationen wurde das in Unterkapitel 3.4 beschriebene Programm mit den folgenden Parametern verwendet. Als Volumen wurde auch hier das Volumen der Auslagerungsampullen verwendet, welches bei $28,5\text{cm}^3$ liegt. Auch die beiden extremen Temperaturen der Korrosionsuntersuchungen wurden in Form der Senkentemperatur von 1200°C und der Quelltemperatur von 1400°C erneut verwendet. Dabei wurde die Ampulle für die Rechnungen in zwei Abschnitte, welche als Quelle und Senke bezeichnet werden, unterteilt.

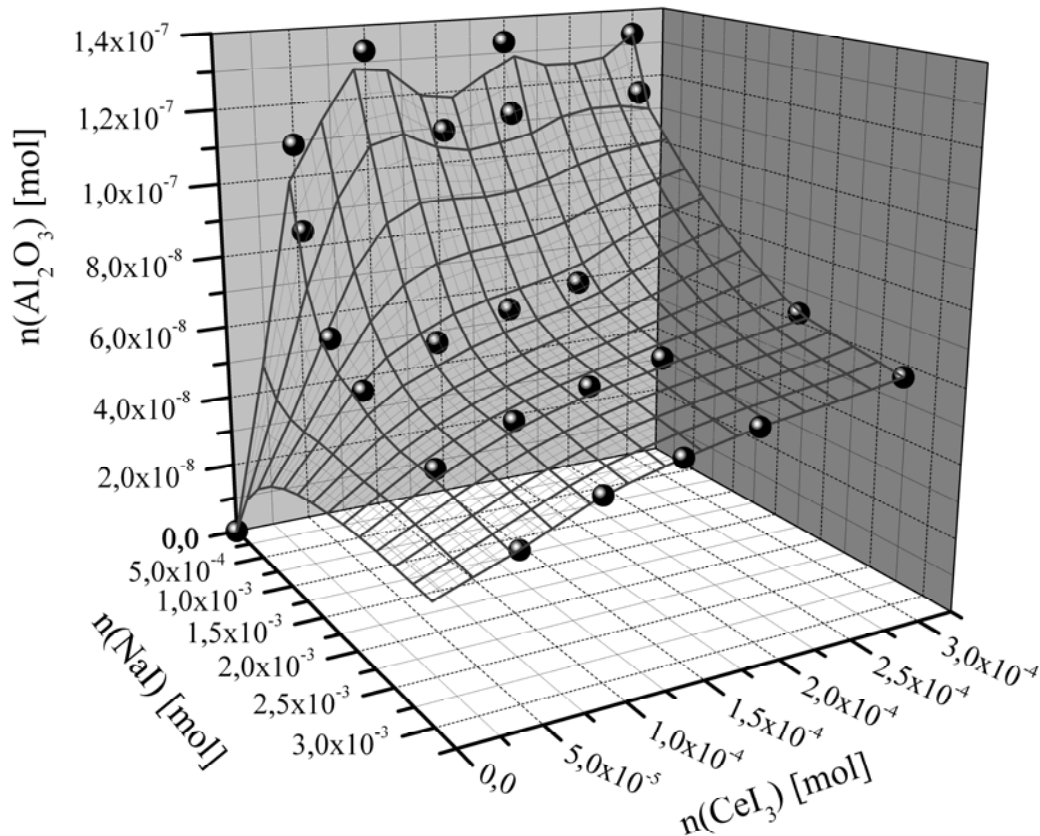


Abbildung 5.56: Matrix einer Al_2O_3 -Transportsimulation mit NaI-CeI₃-Mischung;
 $V=28,5\text{cm}^3$, $T_{\text{Senke}}=1200^\circ\text{C}$, $T_{\text{Quelle}}=1400^\circ\text{C}$

In Abbildung 5.56 sind die Ergebnisse von 23 Transportberechnungen in Form einer Matrix dargestellt. Dabei stellt jeder der Punkte ein Ergebnis einer eigenständigen Simulationsrechnung dar. Bei diesen Transportergebnissen wurde eine binäre Salzmischung aus Natriumjodid und Cerjodid zugrunde gelegt.

Die für die Berechnungen verwendeten Mengen reichten beim Natriumjodid von 0 bis $3 \cdot 10^{-3}$ mol und beim Cerjodid von 0 bis $3 \cdot 10^{-4}$ mol. Bei der Betrachtung von Abbildung 5.56 fällt auf, dass die Menge an transportiertem Aluminiumoxid tendenziell mit zunehmender Menge an eingesetztem Cerjodid steigt, wohingegen das Natriumjodid bei höherer Konzentration dem chemischen Transport entgegenzuwirken scheint. Diese Abschwächung der Transportrate durch Natriumjodid kann aber auch auf die Verdünnung des stark korrosiven Cerjodids zurückgeführt werden.

Die Abschwächung äußert sich darin, dass die Menge an transportiertem Aluminiumoxid mit steigender Menge an eingesetztem Natriumjodid tendenziell sinkt. In Abwesenheit einer Salzschnmelze findet kein chemischer Transport statt. Auch dies ist in Abbildung 5.56 zu erkennen.

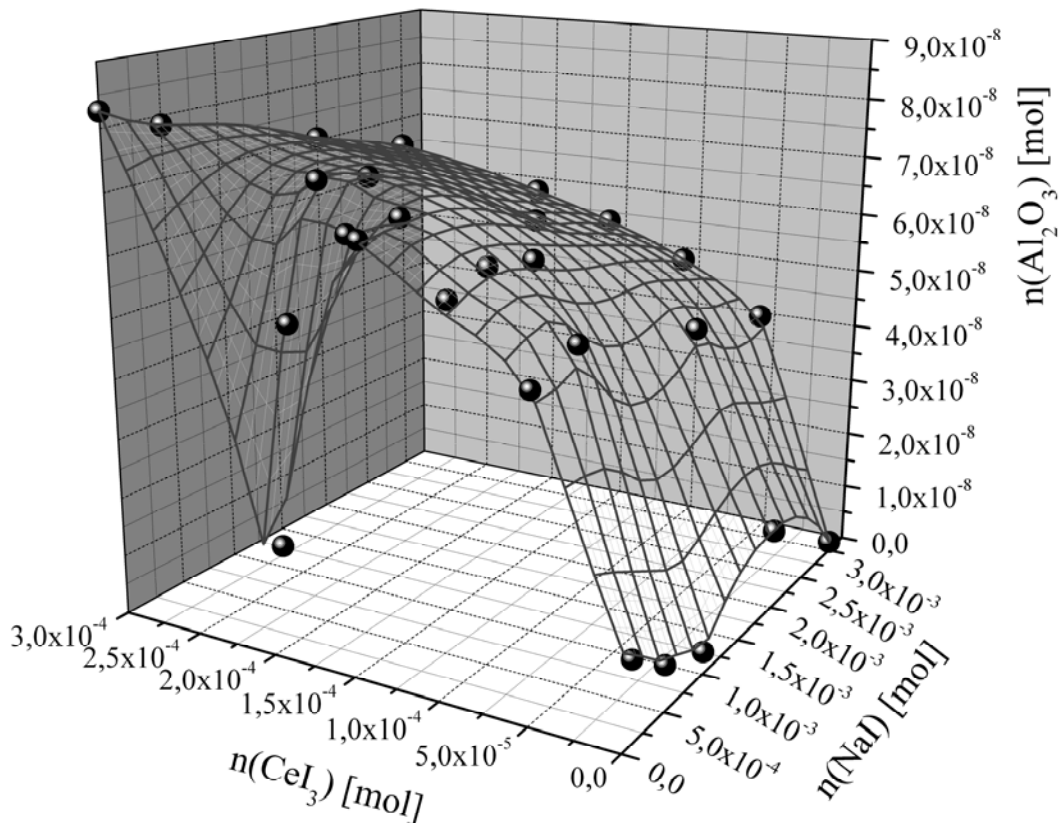


Abbildung 5.57: Matrix einer Al_2O_3 -Transportsimulation mit NaI- CaI_2 - CeI_3 -Mischung;
 $V=28,5\text{cm}^3$, $T_{\text{Senke}}=1200^\circ\text{C}$, $T_{\text{Quelle}}=1400^\circ\text{C}$, $n(\text{CaI}_2)=0,0008\text{mol}$; Aufge-
tragen nach Einfüllmengen

- Ergebnisse -

Die Komplexität der Transportphänomene nimmt mit steigender Anzahl an beteiligten Komponenten zu. Um dies zu verdeutlichen wurden, aufbauend auf den in Abbildung 5.56 dargestellten Ergebnissen, 26 Simulationen mit einer ternären Mischung durchgeführt. Diese Mischung beinhaltete ebenfalls Natriumjodid und Cerjodid in dem gleichen molaren Bereich wie bei den Simulationen aus Abbildung 5.56. Zusätzlich wurde der Mischung $8 \cdot 10^{-4}$ mol an Calciumjodid hinzugefügt. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 5.57 dargestellt. Sie zeigen ein lokales Minimum bei $1 \cdot 10^{-4}$ mol NaI und $2 \cdot 10^{-4}$ mol CeI_3 . Abgesehen von diesem lokalen Minimum sind die Tendenzen, welche in Abbildung 5.57 dargestellt sind, die gleichen wie in Abbildung 5.56.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Ampullensimulation mit verschiedenen ternären Mischungen

CaI_2 (l) [mol]	NaI (l) [mol]	CeI_3 (l) [mol]	Al_2O_3 (s) [mol]
$7,977 \cdot 10^{-4}$	$9,816 \cdot 10^{-5}$	0,0	$1,319 \cdot 10^{-8}$
$7,977 \cdot 10^{-4}$	0,0	$4,518 \cdot 10^{-5}$	$5,069 \cdot 10^{-8}$
$7,980 \cdot 10^{-4}$	0,0	$1,382 \cdot 10^{-4}$	$6,881 \cdot 10^{-8}$
$7,981 \cdot 10^{-4}$	$9,713 \cdot 10^{-5}$	$9,152 \cdot 10^{-5}$	$6,073 \cdot 10^{-8}$
$7,982 \cdot 10^{-4}$	$9,686 \cdot 10^{-5}$	$1,384 \cdot 10^{-4}$	$6,735 \cdot 10^{-8}$
$7,982 \cdot 10^{-4}$	0,0	$2,795 \cdot 10^{-4}$	$8,249 \cdot 10^{-8}$
$7,982 \cdot 10^{-4}$	$9,670 \cdot 10^{-5}$	$1,868 \cdot 10^{-4}$	$1,018 \cdot 10^{-8}$
$7,985 \cdot 10^{-4}$	$1,925 \cdot 10^{-4}$	$1,850 \cdot 10^{-4}$	$7,212 \cdot 10^{-8}$
$7,987 \cdot 10^{-4}$	$4,857 \cdot 10^{-4}$	0,0	$7,544 \cdot 10^{-8}$
$7,989 \cdot 10^{-4}$	$4,830 \cdot 10^{-4}$	$4,305 \cdot 10^{-5}$	$5,356 \cdot 10^{-8}$
$7,989 \cdot 10^{-4}$	$4,812 \cdot 10^{-4}$	$8,858 \cdot 10^{-5}$	$6,296 \cdot 10^{-8}$
$7,989 \cdot 10^{-4}$	$4,799 \cdot 10^{-4}$	$1,351 \cdot 10^{-4}$	$6,861 \cdot 10^{-8}$
$7,990 \cdot 10^{-4}$	$4,789 \cdot 10^{-4}$	$1,821 \cdot 10^{-4}$	$7,266 \cdot 10^{-8}$
$7,990 \cdot 10^{-4}$	$4,778 \cdot 10^{-4}$	$2,773 \cdot 10^{-4}$	$7,848 \cdot 10^{-8}$
$7,994 \cdot 10^{-4}$	$9,689 \cdot 10^{-4}$	0,0	$3,769 \cdot 10^{-9}$
$7,994 \cdot 10^{-4}$	$9,633 \cdot 10^{-4}$	$8,754 \cdot 10^{-5}$	$6,113 \cdot 10^{-8}$
$7,994 \cdot 10^{-4}$	$9,602 \cdot 10^{-4}$	$1,802 \cdot 10^{-4}$	$7,094 \cdot 10^{-8}$
$7,997 \cdot 10^{-4}$	$1,939 \cdot 10^{-3}$	$1,356 \cdot 10^{-4}$	$6,032 \cdot 10^{-8}$
$7,997 \cdot 10^{-4}$	$1,936 \cdot 10^{-3}$	$2,769 \cdot 10^{-4}$	$7,026 \cdot 10^{-8}$
$7,997 \cdot 10^{-4}$	$1,943 \cdot 10^{-3}$	$4,390 \cdot 10^{-5}$	$4,566 \cdot 10^{-8}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,928 \cdot 10^{-3}$	$1,382 \cdot 10^{-4}$	$5,498 \cdot 10^{-8}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,927 \cdot 10^{-3}$	$1,853 \cdot 10^{-4}$	$5,898 \cdot 10^{-8}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,925 \cdot 10^{-3}$	$2,804 \cdot 10^{-4}$	$6,476 \cdot 10^{-8}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,933 \cdot 10^{-3}$	0,0	$1,629 \cdot 10^{-9}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,931 \cdot 10^{-3}$	$4,512 \cdot 10^{-5}$	$4,125 \cdot 10^{-8}$
$7,998 \cdot 10^{-4}$	$2,929 \cdot 10^{-3}$	$9,141 \cdot 10^{-5}$	$4,959 \cdot 10^{-8}$

Das bedeutet, dass auch bei einer ternären Mischung mit Calciumjodid eine steigende Menge an eingesetztem Cerjodid einen höheren chemischen Transport zur Folge hat. Eine steigende Menge an Natriumjodid senkt hingegen den Transport von Aluminiumoxid. Die Gesamtmenge an eingegebenem Calciumjodid hat sich bei den verschiedenen Simulationen nicht geändert, jedoch die Menge an Calciumjodid in der Schmelze.

So lässt sich in Tabelle 5.9 erkennen, dass die Menge an flüssigem CaI_2 zwischen $7,977 \cdot 10^{-4}$ mol und $7,998 \cdot 10^{-4}$ mol liegt. In Tabelle 5.9 sind ebenfalls die in der Schmelze gefundenen Mengen der anderen beiden Salze angegeben.

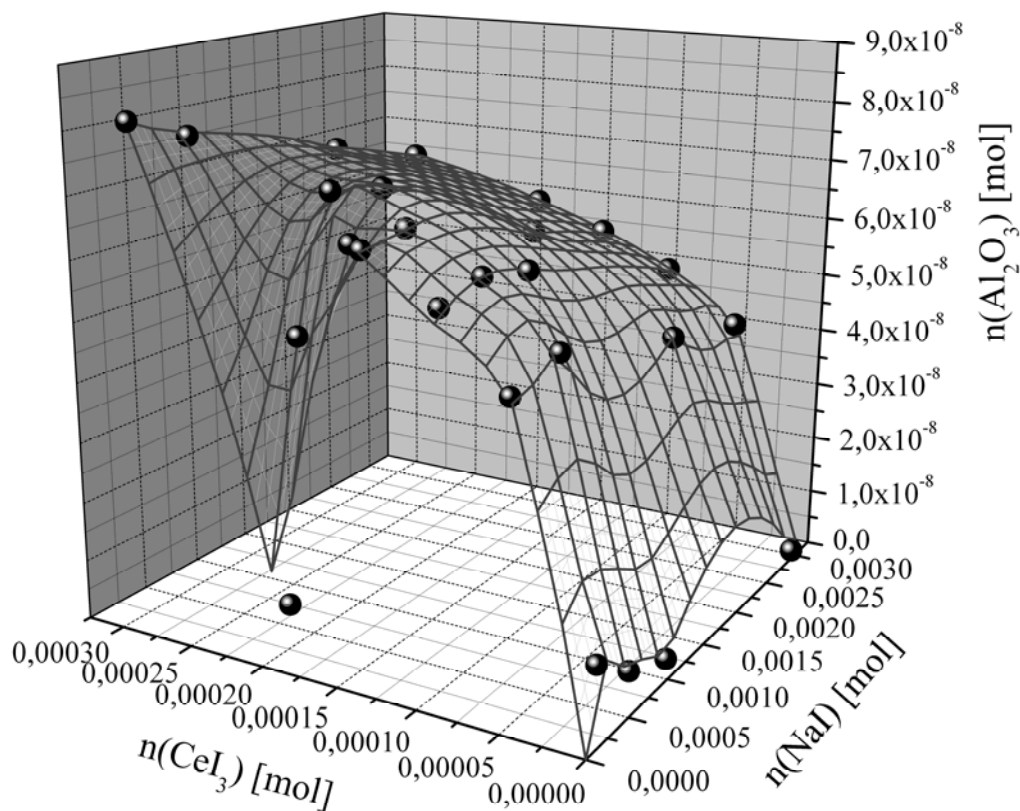


Abbildung 5.58: Matrix einer Al_2O_3 -Transportsimulation mit NaI - CaI_2 - CeI_3 -Mischung; $V=28,5\text{cm}^3$, $T_{\text{Senke}}=1200^\circ\text{C}$, $T_{\text{Quelle}}=1400^\circ\text{C}$, $n(\text{CaI}_2)=0,0008\text{mol}$; Aufgetragen nach NaI bzw. CeI_3 Menge in der Schmelze

- Ergebnisse -

Auf Basis der in Tabelle 5.9 dargestellten Daten ist in Abbildung 5.58 die Menge an transportiertem Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze dargestellt, wobei die Schwankungen des Calciumjodids in der Matrix nicht dargestellt werden konnten. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass es für eine Datenbank mit deren Hilfe Lampen simuliert werden sollen sehr wichtig ist sowohl die thermodynamischen Daten der Gasphasenmoleküle und -Komplexe bekannt sind als auch die Mischungsdaten möglicher Schmelzen.

6. Diskussion

Die durchgeführten Randwinkelmessungen haben sich als besonders vorteilhaftes Verfahren zur Ermittlung der Benetzungseigenschaften lampenrelevanter Salze erwiesen.

Durch die Anwendung einer speziellen Ausgleichsfunktion konnten erstmals verschiedene Salze und Salzmischungen untereinander vergleichbar gemacht werden. Diese Funktion vereinheitlicht den Referenzpunkt eines Salzes auf dessen Schmelztemperatur.

Durch Anwendung dieser Funktion können die Fehlerbereiche und Abweichungen der ermittelten Größen unabhängig vom Material miteinander verglichen werden. So lag die Standardabweichung des theoretischen Schmelzpunktkontaktwinkels von Indiumjodid auf Platten aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) bei 1,1%; die von Calciumjodid bei 2,3%. Hierbei wurde zur Untersuchung PCA verwendet, wie es in Bezug auf Korngröße, Nebenphasen und dergleichen auch in Hochenergie-Entladungslampen zum Einsatz kommt.

Bei den zur qualitativen Einordnung der Messungen durchgeführten Vergleichsmessungen kam statt PCA Kohlenstoff zum Einsatz. Da dieses Plattenmaterial erheblich besser erforscht ist als PCA, können viele Einflüsse ausgeschlossen werden, so dass die ermittelten Abweichungen hier eher systematischer Natur sind.

Die Angabe über die Streuung von Calciumjodid auf Kohlenstoff basiert auf einer Kombination aus zwei Messungen mit zwei verschiedenen Benetzungsampullen, wobei die Standardabweichung des Schmelzpunktkontaktwinkels bei 0,17% bzw. 0,19% lag. Aus den beiden Messungen wurde ein nach der Anzahl der Punkte gewichtetes Mittel bestimmt. Bei diesem gewichteten Mittel zeigt sich, dass dessen Standardabweichung mit 0,7% deutlich kleiner ist, als die Streuung der Messwerte auf PCA-Platten. Eine Messung von Indiumjodid bestätigte diese Einschätzung.

Dies zeigt die gute Reproduzierbarkeit des angewandten Messverfahrens, die sich zusätzlich durch die Messung des gleichen Systems in derselben Benetzungsampulle mit Kohlenstoffplatte bestätigen lässt. Eine derartige Messung kann auf PCA nicht wiederholt werden, da sich die Tropfen beim Erstarren zu fest an der Platte haften.

Die Beobachtungen der Messungen auf Kohlenstoffplatten weisen darauf hin, dass die größere Streuung der Messungen auf unpoliertem PCA mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss der Körner zurückgeführt werden kann.

Zum Einen können die Korngrenzen, welche kleine Vertiefungen in der Platte darstellen, dazu führen, dass der Winkel eines Tropfens früher kleiner wird, da sie sein Rand in die Vertiefung fließt. Zum Anderen können die Körner eine Art Barriere bilden, die den Tropfen an der weiteren Ausbreitung hindert. Neben diesen materialspezifischen Fehlern sind als systematische Fehler die horizontale Ausrichtung der Platte gegenüber der Kamera und mögliche Verunreinigungen in den Ampullen zu berücksichtigen.

Andere Studien an lampenrelevanten Metalljodiden gehen von einem Fehler von 5° bzw. 20% aus [52]. Die verschiedenen Messungen haben gezeigt, dass die Abweichung durch die Verbesserungen am Messverfahren auf etwa 4% für reine Salze und etwa 8% für Salzmis- schungen reduziert werden kann.

Die für die Bestimmung des Kontaktwinkels hergestellten Tropfenaufnahmen können über diesen Anwendungsbereich hinaus auch dazu verwendet werden diverse thermodynamische Größen zu bestimmen. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Dichte der verwendeten Salze. Im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Verfahrens die Oberflächenspannung sowie die Adhäsionsarbeit von Indiumjodid und Calciumjodid ermittelt.

Der Einfluss der Gravitation auf die Tropfenform von Indiumjodid wurde genutzt um zu bestätigen, dass dieses Verfahren unabhängig vom verwendeten Plattenmaterial ist. Somit können sowohl die Kontaktwinkelbilder von Kohlenstoffplatten, als auch die von PCA- Platten verwendet werden, um die Oberflächenspannung eines Salzes zu ermitteln. Da es sich hierbei um ein Bilderkennungsverfahren handelt, hat die Qualität der Kontaktwinkel- aufnahmen einen starken Einfluss auf die Genauigkeit des Ergebnisses. Die Standardabweichung der Oberflächenspannung von Indiumjodid lag bei 18%.

Insbesondere das konkurrierende Eigenleuchten von Tropfen, Plattenmaterial und der umge- benden Ampulle führt zu einer schwankenden Bildqualität.

Die Ergebnisse aus der Oberflächenspannung von Calciumjodid wurden mit der Literatur [46] verglichen. Trotz der extremen Streuung von 102% stimmte die Ausgleichsgerade mit den Literaturwerten überein.

Aufgrund dieser Übereinstimmung wurde am Beispiel des Calciumjodids gezeigt, dass die ermittelte Oberflächenspannung auch zur Berechnung der Oberflächenenergie zwischen Tropfen und Platte sowie zur Ermittlung der Adhäsionsarbeit genutzt werden kann.

Das Messverfahren zur Kontaktwinkelbestimmung kann für vielfältige Messungen im Bereich der Oberflächenanalyse genutzt werden.

So hat die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Magnesiumjodid und Manganjodid gezeigt, dass diese sich in Bezug auf den Schmelzpunktkontaktwinkel nur um $0,6^\circ$ also etwa 2% unterscheiden. Sie stimmen somit im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander überein. Auch ein Vergleich der Schmelzpunkt-, Siedepunkt- und Sublimationsenthalpien dieser Salze ergab ebenfalls eine deutliche Übereinstimmung. Dies legt die Annahme nahe, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen thermodynamischen Größen und dem Benetzungsverhalten gibt. Der Nachweis eines solchen Zusammenhangs würde einen großen Fortschritt in der Entwicklung neuer Lampen darstellen.

In Hochenergie-Entladungslampen existieren, wie in Unterkapitel 3.3 beschrieben, große Temperaturunterschiede. Daher darf nicht nur der theoretische Schmelzpunktkontaktwinkel betrachtet werden, sondern es muss auch die Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltens berücksichtigt werden. Um in einem späteren Stadium die Bildung von Tropfen in den verschiedenen Regionen der HID-Lampe simulieren zu können, ist die Kenntnis des Temperaturgradienten unerlässlich.

Dies wird am Beispiel des in HID-Lampen verbreiteten Natriumjodids deutlich. Natriumjodid beginnt an seinem Schmelzpunkt (660°C) mit einem Kontaktwinkel von 44° , was einer guten Benetzung entspricht, und geht bei 770°C in komplette Benetzung über. Die Bildung von stabilen Natriumjodidtropfen, die über eine Dreiphasengrenze verfügen, ist also nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich möglich.

In HID-Lampen bilden sich einige unter lampenrelevanten Bedingungen flüchtige Salze, deren Einflüsse auf die Salzschmelze für eine realistische Simulation ebenfalls untersucht werden müssen. Zunächst wurden jedoch nur binäre Mischungen aus einer Hauptkomponente (NaI , CaI_2) und einer Nebenkompente (AlI_3 , HgI_2) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass bereits kleine Mengen einer zweiten Komponente, wie etwa Aluminiumjodid, das Benetzungsverhalten der Hauptkomponente zum Beispiel Natriumjodid stark beeinflussen. So verdoppelte sich der Schmelzpunktkontaktwinkel nahezu auf 78° und der Temperaturgradient nahm gegenüber reinem Natriumjodid um 85% auf $-0,35^\circ/\text{C}$ ab. Um ein besseres Verständnis für die Mischungseffekte in Bezug auf das Benetzungsverhalten zu erlangen wurde eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Mischungszusammensetzungen durchgeführt.

Bei dieser Versuchsreihe wurde festgestellt, dass sich die Abhängigkeit zwischen Kontaktwinkel und Zusammensetzung durch ein Polynom 2. Grades beschreiben lässt, hierbei deckt sich das Maximum des Kontaktwinkels mit dem eutektischen Punkt der Mischung.

Um dem Ziel eines thermodynamischen Zusammenhanges zwischen Benetzung und bekannten Größen näher zu kommen wurde, ausgehend von einer Kombination der YOUNG-LAPLACE-Gleichung mit der BUTLER-Gleichung, eine neue Gleichung (5.23) erarbeitet. Diese Gleichung stellt erstmals einen Zusammenhang zwischen der GIBBS-Exzess-Energie einer Mischung sowie dem Kontaktwinkel der reinen Komponenten und dem Kontaktwinkel der entsprechenden Mischung her.

Da die GIBBS-Exzess-Energie einer Mischung nicht durch die Oberflächenrauigkeit des Plattenmaterials beeinflusst wird, wurde für eine weitere Analyse dieser Gleichung die Oberflächenrauigkeit des PCA aus den dafür vorgesehenen Experimenten herausgerechnet. Zu diesem Zweck wurde eine komplexe Mischung aus lampenrelevanten Metalljodiden sowohl auf den bereits gut untersuchten unpolierten PCA-Platten als auch auf polierten PCA-Platten untersucht.

Dabei konnte ermittelt werden, dass die Benetzung von lampenrelevanten Salzmischungen auf unpolierten PCA-Platten schlechter ist als auf polierten. Dies bedeutet, dass die im Allgemeinen gute Benetzung der hier untersuchten lampenrelevanten Salze und Salzmischungen nicht nur von der großen bzw. zueinander passenden Anziehungskraft zwischen PCA und Salz, sondern auch von der geringen Oberflächenspannung der Metalljodide herrührt. Das schlechte Benetzungsverhalten kann auf die unterschiedlichen Bindungsarten im PCA (polare Molekülbindung) und in den Salztropfen (Ionenbindung) zurückgeführt werden.

Aus Basis der gemessenen Kontaktwinkel der komplexen Salzmischung konnte zusammen mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen WENZEL-Methode die Rauigkeit des unpolierten PCA auf 0,853 berechnet werde.

Aus der WENZEL-Methode konnte anschließend ein Verfahren entwickelt werden, um aus des NaI-CeI₃- und NaI-CaI₂-Messergebnissen die Oberflächenrauigkeit des PCA herauszurechnen. Diese Ergebnisse konnten nun für eine genauere Analyse der Gleichung 5.23 genutzt werden. Aus den NaI-CeI₃-Messergebnissen wurde die in der Gleichung enthaltene Konstante bestimmt. Die nähere Analyse wurde mit den NaI-CaI₂-Benetzungsergebnissen durchgeführt. Auf Basis dieser Analysen kann festgehalten werden, dass es unerlässlich ist die Kontaktwinkel der reinen Komponenten mit einzurechnen.

Zudem ist die Genauigkeit dieses Verfahrens immerhin genau genug, um die Benetzung lampenrelevanter Salzmischungen abschätzen zu können. Dies hat zur Folge, dass es bei einer neuen Generation von Lampensimulation möglich sein wird, die Form der Salzschnmelze in Bezug auf komplette, gute oder schwache Benetzung mit in die Betrachtung einzubeziehen. Dass die Form der Salzschnmelze eine wichtige Rolle bei der Einschätzung der Korrosivität einer Mischung spielt konnte auch anhand der durchgeführten Auslagerungsexperimente untermauert werden.

So ist zum Beispiel die Intensität der Korrosion bzw. der Umlagerung des Aluminiumoxides, die durch eine NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9:9:1) hervorgerufen wird, deutlich geringer als durch vergleichende Simulationen vorhergesagt wurde.

Dieser Unterschied zwischen den Auslagerungsexperimenten, die in speziell zu diesem Zweck angefertigten 26 cm langen PCA-Ampullen durchgeführt wurden, und dem zur Berechnung von chemischem Transport entwickelten Simulationsprogramm muss auf die Salzschnmelze der Mischung zurückgeführt werden. Zerstörungsfreie Röntgen-Analysen der Ampulle haben gezeigt, dass sich nur eine Salzschnmelze gebildet hatte, die gegenüber einer unbestimmten Zahl von Tropfen eine deutlich kleinere Dreiphasengrenze besitzt. Diese reaktive Dreiphasengrenze ist jedoch für die Bildung des beim chemischen Transport von Al₂O₃ notwendigen Aluminiumjodids erforderlich.

Auch einige weitere Korrosionseffekte, die bei diesen Auslagerungsexperimenten beobachtet wurden, können nur auf die Existenz von Tropfen an bestimmten Stellen der Ampulle zurückgeführt werden. So hatten sich in der heißen Zone (1400 °C) einer Auslagerungsampulle, die mit 71,25 mol% NaI, 23,75 mol% CaI₂ und 5 mol% CeI₃ befüllt wurde, zwei Regionen gebildet, die in den REM-Bildern als hellere und dunklere Bereiche erschienen. Die plattenförmige Kristallstruktur des Aluminiumoxides aus den dunkleren Bereichen konnte auf die normale Gasphasenkorrosion zurückgeführt werden. [50] Die helleren Bereiche legten schon aufgrund ihrer Form eine Tropfenbildung nahe. Zudem hatte sich in diesen Bereichen eine sonst seltene Calciumaluminat-Aluminiumoxid-Mischphase gebildet.

Noch genauer konnte der Einfluss der Tropfenbildung für die Korrosionsampullen mit binärer Mischung ermittelt werden. So zeigen die durchgeführten Analysen an einer Korrosionsampulle mit NaI-CaI₂-Mischung (1:1), dass dort an vielen Stellen ein strudelförmiges Kristallwachstum zu beobachten war. Diese Strudel sind wahrscheinlich um ein Zentrum gewachsen, welches aus einem Salztropfen bestand.

Aus den Kontaktwinkelmessungen, die an dieser Mischung umfassend durchgeführt wurden, konnte der Kontaktwinkel der NaI-CaI₂-Mischung in dieser Auslagerungsampulle extrapoliert werden. Er liegt etwa bei 41° und ist somit für diese hohe Temperatur (1400 °C) relativ groß.

Ein besonderes Problem der Auslagerungsexperimente ist, dass die Ampullen in einigen Fällen über die 670 Stunden nicht vollständig dicht sind. Um das Risiko zu minimieren, das eintretender Sauerstoff das Resultat verfälscht, wurden die Experimente in einem Argonstrom durchgeführt. Zudem können die Untersuchungen mit anderen Resultaten verglichen werden. So wurde in einer Auslagerungsampulle, die mit einer NaI-CeI₃-Mischung der Zusammensetzung $x_{\text{NaI}} = 0,94$, im heißen Temperaturabschnitt (1400 °C) eine Zusammensetzung von $x_{\text{NaI}} = 0,77$ und im kalten Abschnitt (1200 °C) eine Zusammensetzung von $x_{\text{NaI}} = 0,84$ gefunden. Die REM-Analyse der Auslagerungsampulle hat die Bildung von einer Ceraluminat-Phase in bestimmten Bereichen der kalten Zone ermittelt. Solche Bereiche können erneut auf Tropfenbildung zurückgeführt werden, allerdings zeigen die Benetzungsexperimente, dass die Salzschnmelze bei der eingefüllten Mischung der kompletten Benetzung unterliegen würde. Der Kontaktwinkel der gefundenen Mischung aus diesem Abschnitt liegt mit 13° im Bereich der sehr guten Benetzung. Aus diesem Vergleich ergibt sich, dass die Zusammensetzungsverschiebung zu einem frühen Zeitpunkt der Auslagerung stattgefunden hat. Somit sollte hier auch für weitere Betrachtungen die gefundene Mischung zum Vergleich herangezogen werden.

Insgesamt ist die Übereinstimmung in der Phasenbildung und Korrosionsintensität zwischen den verschiedenen Temperaturabschnitten im Vergleich mit anderen Korrosionsuntersuchungen bei NaI-CeI₃-Mischungen besonders hoch.

Aber nicht nur die Benetzungsmessungen wurde mit den Auslagerungsergebnissen verglichen, sondern auch die Auslagerungsmessungen mit den Simulationsergebnissen. Die Simulationen wurden auf Basis des kooperativen Transportmodells angefertigt, wobei das Gesamtvolumen der Auslagerungsampullen, die beiden extremen Temperaturen (1200 °C, 1400 °C) und die eingefüllte Salzmischung als Parameter verwendet wurden.

Bei diesen vergleichenden Simulationen konnte abgesehen von einigen Tropfeneffekten, die nicht in die Berechnung mit eingegangen sind, eine hohe Übereinstimmung festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden darüber hinaus weitere Simulationen durchgeführt um die allgemeinen Trends in der Korrosivität von NaI-CeI₃-Mischungen mit und ohne zusätzliches Calciumjodid in der Schmelze ermitteln zu können.

Dabei wurde, wie erwartet, festgestellt, dass die Korrosivität mit einer größeren Menge an Cerjodid steigt und mit einer steigenden Menge an Natriumjodid fällt. Hierbei wird es sich jedoch um einen Verdünnungseffekt des Cerjodids durch das Natriumjodid handeln. Zusätzlich dazu konnte bei der NaI-CeI₃-CaI₂-Mischung ein lokales Minimum in der Menge an transportiertem Aluminiumoxid ermittelt werden, welches das errechenbare Maß für die Korrosion darstellt.

Die Lokalisation derartige Minima stellt ein zentrales Ziel der Lampensimulation dar. Diese Korrosivitätsminima sind von besonderer Bedeutung für die Lampenindustrie, um die notwendigen Untersuchungen an neuen Lampentypen auf solche Bereiche konzentrieren zu können.

Auf Basis einer Kombination der Ergebnisse der Benetzungsuntersuchungen und der Simulationen, die hier mit einem SimuSage Programm ausgeführt wurden, können in Zukunft genauere Modulationen von HID-Lampen erstellt werden. Die neue Gleichung (5.23) ermöglicht eine Abschätzung des Benetzungsgrades einer Mischung, wenn der Kontaktwinkel der reinen Salze sowie die GIBBS-Exzess-Energie bekannt sind.

Die gleichen thermodynamischen Datenbanken, welche zur Berechnung des Benetzungsgrades einer Salzmischung genutzt werden, können auch für das SimuSage Programm verwendet werden. Mit diesem SimuSage Programm kann das thermodynamische Gleichgewicht in der Lampe berechnet werden, wobei spezielle Datenbanken, die seltene lampenspezifische Spezies enthalten, verwendet werden können. Dies gilt nicht nur für einen Punkt in der Lampe sondern es kann eine Vielzahl von Punkten berechnet werden. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Punkten können durch ein Programm wie Fluent [51] berechnet werden.

Fluent ist ein Programm zur Simulation von Strömungs- und Wärmeübertragung. Somit könnte eine Kombination aus Benetzungsberechnung, Gleichgewichtskalkulation und Strömungssimulation nicht nur den chemischen Transport bestimmen, sondern die gesamte HID-Lampe in einem Modell wiedergeben. Eine solche Kombination könnte zahlreiche Entwicklungsschritte einsparen und somit die Innovation neuer energiesparender Lampen beschleunigen.

7. Zusammenfassung

Bei Hochenergie-Entladungslampen mit einem Brenner aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) wird in Abhängigkeit von den Komponenten sowie der Zusammensetzung der eingefüllten Salzmischung, ein Korrosionsangriff auf das Wandmaterial beobachtet, was zur Umlagerung führen kann. Die Intensität dieser Umlagerungseffekte hängt wesentlich von den Benetzungseigenschaften der Salzschnmelze ab. Ziel dieser Arbeit war ein Beitrag zum besseren Verständnis dieser Phänomene.

Zunächst wurden daher einige reine lampenrelevante Metalljodide mit Hilfe eines Randwinkelmeßstandes auf ihre Benetzungseigenschaften in Kontakt mit dem in Lampen verwendeten PCA untersucht. Zudem wurden Indiumjodid- und Calciumjodidtropfen auf Kohlenstoffplatten untersucht, um die Benetzung der verschiedenen Salze in einem größeren Zusammenhang einordnen zu können.

Die Messungen wurden in eigens dafür entwickelten Glasampullen, in denen eine wasserfreie Argonatmosphäre herrscht, durchgeführt. Die Untersuchungen an reinen Salzen ergaben, dass deren Benetzung in den meisten Fällen gut ist und aufgrund der Temperaturabhängigkeit ihrer Benetzung bei höheren Temperaturen in komplette Benetzung übergeht. Dies entspricht einem Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Platte von nahezu 0° .

Die Untersuchungen binärer Salzmischungen mit einer unter lampenrelevanten Bedingungen flüchtigeren Komponente verifizierten außerdem, daß die Zumischung einer zweiten Komponente auch in geringen Mengen eine deutliche Verschlechterung der Benetzung der Hauptkomponente zur Folge hat.

Ausgehend davon konnte aus einer Kombination der YOUNG-LAPLACE-Gleichung mit der BUTLER-Gleichung eine Gleichung abgeleitet werden, die einen Zusammenhang zwischen der GIBBS-Exzess-Energie einer Mischung sowie dem Kontaktwinkel der reinen Komponenten und dem Kontaktwinkel der entsprechenden Mischung herstellt. Um die in dieser Gleichung enthaltene Konstante bestimmen zu können musste zunächst aus den Benetzungsexperimenten die Oberflächenrauigkeit des PCA herausgerechnet werden. Anschließend wurde auf Basis der Benetzungsergebnisse der Mischungen NaI-CeI₃ sowie NaI-CaI₂ die Konstante so bestimmt, dass die Benetzung lampenrelevanter Salzmischungen auf Basis dieser Gleichung in Zukunft abgeschätzt werden kann.

Die Kontaktwinkelbilder von reinem Indiumjodid und reinem Calciumjodid konnten auch genutzt werden, um auf Basis der von der Gravitation hervorgerufenen Deformation der Tropfen hin zum Ellipsoiden die Oberflächenspannung zu ermitteln. Dabei wurde bestätigt, dass dieses Verfahren grundsätzlich unabhängig vom Plattenmaterial ist. Auch zeigte ein Vergleich der Oberflächenspannungsergebnisse von Calciumjodid mit der Literatur eine gute Übereinstimmung.

Ausgehend von den Oberflächenspannungen von InI und CaI_2 konnten auch die Adhäsionsarbeiten zwischen diesen Salzen und den jeweiligen Plattenmaterialien Kohlenstoff und PCA berechnet werden. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Berechnungen auch die Oberflächenenergie zwischen Kohlenstoff und flüssigem CaI_2 bestimmt.

Die Intensität der Korrosion, die durch die Mischungen NaI-CeI_3 und NaI-CaI_2 hervorgerufen wird, wurde mit Hilfe von Auslagerungsexperimenten ermittelt. Die Ampullen aus PCA wurden in einem Temperaturgradienten von 1200 °C bis 1400 °C 670 Stunden ausgelagert. Zunächst wurde eine Referenzampulle untersucht, die ohne Salz ausgelagert wurde. Dabei wurde festgestellt, daß ohne Salzschnmelze kein korrosiver Angriff stattfindet.

In den Auslagerungsampullen mit NaI-CeI_3 -Mischung zeigten sich vermehrt auf der eigentlichen PCA-Platte scheinbar aufliegende also herausragende Aluminiumoxidkristalle. Zudem kam es bei diesen Ampullen häufig und in verschiedenen Temperaturabschnitten zu einer Ceraluminat-Bildung. Typisch für die Korrosion durch NaI-CaI_2 -Mischungen ist das kreisförmige Plattenwachstum und die eher geringe Intensität der hervorgerufenen Veränderung. Auch die dritte sich ergebende binäre Mischung wurde untersucht, dabei zeigte sich, dass $\text{CaI}_2\text{-CeI}_3$ -Mischungen ein ausgeprägtes Plattenwachstum hervorrufen können.

Auch die sich ergebende ternäre Mischung wurde untersucht. In diesen Ampullen konnten verschiedene Zonen gefunden werden, deren Unterschiede sich durch Tropfenbildung erklären lassen. Zudem zeigten sie eine vermehrte Ceraluminat-Mischphasenbildung.

Sowohl die Ceraliminat-Bildung als auch die Korrosivität wurde in vielen Fällen durch eine vergleichende Simulation bestätigt, die mit einem SimuSage Programm zur Berechnung des chemischen Transportes von Al_2O_3 durchgeführt werden konnten. Aufgrund dieser großen Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurden darüber hinaus umfassende Simulationen durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der Menge an Cerjodid, Natriumjodid und Korrosivität der Mischung herstellen.

Aus diesen Simulationen und der neuen Gleichung können in Zukunft Lampenmodulationen angefertigt werden, in denen die Korrosivität und die Form der Schmelze berechnet werden.

8. Literatur

- [1] Kauer E., Die Glühlampe - Ein Wegbereiter des technischen Zeitalters, Philips - Unsere Forschung in Deutschland, **4**, 14-16 (1989)
- [2] Zeissniß C. H., Beleuchtungstechnik für den Elektrofachmann, Hüthig, Heidelberg, (1989)
- [3] Ranish J. M. und Struck C. W., High Temperature Lamp Chemistry, The electrochemical Society, Pennington (1993)
- [4] Boynton R. M., Fargo L., und Collins B. L., Categorical colour rendering of four common light sources, *Colour research and application*, **15**, 222-230, (1990)
- [5] Hisdal B., Calorimetric evaluation of daylight simulator sources, *Color Research and Application*, **20**, 168-172 (1995)
- [6] Ings S. und Kober H., Das Auge. Meisterstück der Evolution, Hoffmann und Campe, Berlin (2008)
- [7] Markus T., Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide, *Dissertationsschrift, RWTH-Aachen* (2005)
- [8] Möllenhoff M., Grundlegende Untersuchungen zur Korrosion von Al_2O_3 durch Metallhalogenidschmelzen und zur Thermochemie korrespondierender Korrosionsphasen, *Dissertationsschrift, RWTH-Aachen* (2005)
- [9] Petersen S., Hack K., Monheim P. und Pickartz U., SimuSage - the component library for rapid process modelling and its applications, *Int. J. Mat. Res.*, **98**(10), 946-953 (2007)
- [10] Atkins P. W., Physikalische Chemie, VCH, **2**, Weinheim (1996)
- [11] Orear J., Physik, Fachbuchverlag Leipzig, **1**, Leipzig (1982)
- [12] Wedler G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, **4**, Erlangen (1997)
- [13] Speiser R., Poirier D. R. und Yeum K., Surface tension of binary liquid alloys, *Scripta Metallurgica*, **21**, 687-692 (1987)
- [14] Tanaka T., Hack K, Iida T und Hara S, Application of Thermodynamic Databases to the Evaluation of Surface Tensions of Molten Alloys, Salt Mixtures and Oxide mixtures, *Z. Metallkd.*, **87**(5), 380-389 (1996)
- [15] Tanaka T. und Hara S., Thermodynamics of surface tensions of molten salt, *Electrochemistry*, **67**(6), 573-580 (1999)

- [16] Tanaka T., Hara S., Ogawa M. und Ueda T., Thermodynamic Evalutation of the Surface Tension of Molten Salt Mixtures in Common Ion Alkali-Halide Systems, *Z. Matllkd.*, **89**(5), 368-345 (1998)
- [17] Tanaka T., Hack K. und Hara S., Use of Thermodynamic Data to Determine Surface Tension and Viscosity of Metallic Alloys, *Mrs. Bulletin*, **32**, 1-7 (1999)
- [18] Yeum K. S., Speiser R. und Poirier, Estimation of the Surface Tension of Binary Liquid Alloys, *Metallurgical Transactions*, **20**(B), 693-704 (1989)
- [19] Meschede D., Gerthsen Physik, Springer, Berlin (2002)
- [20] Die Lotuseffektseite von Wikipedia: <http://de.wikipedia.org/wiki/Lotuseffekt> (12.11.2008)
- [21] de Gennes P.-G., Brochard-Wyart und Quéré D., Capillarity and Wetting Phenomena, Springer, New York (2004)
- [22] Kappen T., *J. Phys.D: Appl.Phys.* **38**, 3033-3039 (2005)
- [23] Meyer G., Naumann D. und Wesemann L., *Inorganic Chemistry Highlights*, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [24] Hilpert K., Karwath T., Markus T., Niemann U. und Singheiser L., *Proc. 6th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (MS-6)* (Shanghai, China), 140-145 (2001)
- [25] Ohnesorge M., Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie quecksilberfreier Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischem Brenner, *Dissertationsschrift, RWTH-Aachen* (2004)
- [26] Markus T., Hilpert K. und Singheiser L., *Thermodynamic Investigation of the Vaporization of Solid Poly Crystalline Alumina With Knudsen Effusion Mass Spectrometry* (USA: High Temperature Corrosion and Materials Chemistry V), (2005)
- [27] Schäfer H., Chemische Transportreaktionen, *Monographien zu "Angewandte Chemie" and Chemie Ingenieur Technik*, **76**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr (1962)
- [28] Gruehn R. und Schweizer H. J., *Angew. Chem.* **95**, 80-93 (1983)
- [29] Gruehn R. und Glaum R., Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern, *Angew. Chem.*, **112**, 706-731 (2000)
- [30] van Erk W., *Transport Processes In Metal Halide Gas Discharge Lamps*, *High Temperature Materials Chemistry Proceedings Part I*, 267-276 (2000)
- [31] Ottmann T. und Widmayer P., *Programmierung mit PASCAL*, Teubner Studienskripten, Stuttgart (1982)

- [32] Bryant E. M., Bowman R. S. und Buckley J. S., Wetting alteration of mica surfaces with polyethoxylated amine surfactants, *J. of Petr. Sc. and Eng.*, **52**, 244-252 (2006)
- [33] Heyse P., Dams R., Paulussen S., Houthoofd K., Jansen K., Jacobws P. A. und Sels B. F., Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure as a Tool to Deposit Versatile Organic Coatings at Moderate Power Input, *Plasma Process. Polym.*, **4**, 145-157 (2007)
- [34] Leupold W., *Mathematik - ein Studienbuch für Ingenieure*, Fachbuchverlag Leipzig, Köln (1994)
- [35] Chen J.-F., Xiao W.-J., Li D., Yang Y.-Y. und He Z.-H., Superhydrophobicity of LaMnO_3 Coatings with Hierarchical Microstructures, *Chin. Phys. Lett.*, **25**(2), 747-751 (2008)
- [36] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, Ben Mahfoud R, Melançon J, Pelton A D, Eriksson G, Hack K, und Petersen S, *Calphad*, **26**(2), 189-228 (2002)
- [37] Hooker J. D., Kilbride I. P. und Randle V., Properties of rare earth oxide doped translucent polycrystalline alumina, *J. of Mat. Proc. Tech.*, **118**, 256-260 (2001)
- [38] Hirata T., Ota S. und Morimoto T., Influence of impurities of Al_2O_3 ceramics on hot corrosion resistance against molten salt, *J. of the Europ. Ceramic Soc.* (2002)
- [39] Bougiouri V., Voytovych R., Dezellus O. und Eustatholoulos N., Wetting and reactivity in Ni-Si/C system: experiments versus model predictions, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2016-2023 (2007)
- [40] Mortensen H, Kusano Y, Leipold F, Rozlosnik N, Kingshott P, Goutianos S, Sorensen B F, Stenum B und Bindlev H, Modification of Glassy Carbon Surfaces by Atmospheric Pressure Cold Plasma Torch, *Jap. J. of App. Physics*, **45**(10B), 8506-8511 (2006)
- [41] Pauly F., Schröder G. und Reisgen, U., Neue Möglichkeiten der Durchstrahlungstechnik, *VDI-Z Integrierte Produktion*, **145**(6), 61-64 (2003)
- [42] Nölte J, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [43] Holleman A F und Wiberg N, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **102**, Walter de Gruyter, Berlin (2007)
- [44] Boef G., Bruins Slot H., Wessel H. und van Spronsen J. W., *Z. Anorg. Chem.*, **353**(1-2), 99 (1967)
- [45] Good R. J., Girifalco L. A. und Kraus G., A theory for the estimation of interfacial energies II, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1318-1421 (1958)

- [46] Eslami H, Corresponding-states correlation for the surface tension of molten salts, *High Tempartures - High Pressures*, **33**, 245-251 (2001)
- [47] Abrahamson J. The surface energies of graphite, *Carbon*, **11**, 337-362 (1973)
- [48] Gmelin L, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, **8**, Weinheim (1968)
- [49] Qiao Z, Yan L, Cao Z und Xie Y, Surface tension prediction of high-temperature melts, *J. of Alloys and Compounds*, **325**, 180-189 (2001)
- [50] Markus T., Niemann U. und Hilpert K., High temperature gas phase chemistry fort he development of advanced ceramic discharge lamps, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **66**, 372-375 (2004)
- [51] Das Fluent Programm Version 6.3: <http://www.fluent.com/software/fluent/index.htm> (3.12.2008)
- [52] Brook L. R., The wettability of sapphire, polycrystalline alumina, and quartz by molten metal halide salts, Poster Presentation: *11th International Conference on High Temperature Materials Chemistry* (Mai 2003)

9. Anhang

9.1. Erläuterungen

Tabelle 9.1: Bedeutung der verwendeten Abkürzungen

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
ges	Gesamt
HID	high-intensity discharge (Hoch-Energie-Entladung)
ICP	inductively coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
LG	liquid-gas (flüssig-gasförmig)
PCA	polycrystalline aluminium oxide (polykristallines Aluminiumoxid)
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
res	Resultierend
SG	Solid-gas (fest-gasförmig)
SL	solid-liquid (fest-flüssig)
SP	Schmelzpunkt
Subl.	Sublimation
VP	Siedepunkt

Tabelle 9.2: Bedeutung der verwendeten griechischen Buchstaben

<u>Buchstabe</u>	<u>Bedeutung</u>
ρ	Dichte
θ_Y	Kontaktwinkel nach Young
θ_W	Kontaktwinkel nach Wenzel
γ_{lg}	flüssig-gasförmig Oberflächenspannung
γ_{sg}	fest-gasförmig Oberflächenenergie
γ_{sl}	fest-flüssig Oberflächenenergie
θ	Kontaktwinkel

Tabelle 9.3: Bedeutung der verwendeten lateinischen Buchstaben

Buchstabe	Bedeutung
A	Fläche
b	Achsenabschnitt einer linearen Funktion
E _P	Potentielle Energie
F _B	Relativer Distanzfaktor der Komponente B
f	Fugazität
g	Erdbeschleunigung ($9,8064 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)
G	GIBBSSche Enthalpie
H	Enthalpie
h	Distanz zwischen Axialpunkt und Nullniveau
K _F	Empirische Konstante (-122 J)
m	Steigung einer linearen Funktion
p	Druck
R	Gaskonstante ($8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R ₁ , R ₂	Hauptkrümmungsradien
r	Rauhigkeit
T	Temperatur
T _Q	Quellentemperatur
T _S	Senkentemperatur
V	Volumen
W _{slg}	Adhäsionsarbeit
z	Virtuelle Verschiebung in radialer Richtung

9.2. Tabellen

Tabelle 9.4: Mit FactSage [36] berechnete Dampfdrücke verschiedener flüssiger Salze bei 1 bar für drei verschiedene Temperaturen

	700 °C	800°C	900°C
NaI	$4,53 \cdot 10^{-4}$ bar	$2,85 \cdot 10^{-3}$ bar	$1,28 \cdot 10^{-2}$ bar
CaI ₂		$1,36 \cdot 10^{-5}$ bar	$1,14 \cdot 10^{-4}$ bar
MgI ₂	$1,68 \cdot 10^{-2}$ bar	$1,03 \cdot 10^{-1}$ bar	$3,35 \cdot 10^{-1}$ bar
InI	$3,79 \cdot 10^{-1}$ bar	$4,76 \cdot 10^{-1}$ bar	$4,87 \cdot 10^{-1}$ bar
MnI ₂	$5,44 \cdot 10^{-3}$ bar	$3,14 \cdot 10^{-2}$ bar	$1,28 \cdot 10^{-1}$ bar
CeI ₃		$2,27 \cdot 10^{-4}$ bar	$2,24 \cdot 10^{-3}$ bar

Tabelle 9.5: Gemessene Kontaktwinkel von reinem NaI auf unpoliertem PCA vs. Temperatur

Temperatur [°C]	Kontaktwinkel [°]
660	53,3
670	40,3
680	33,4
690	25,8
700	26
710	22,2
720	20,7
730	19,3
740	18,9
750	16,6
770	5,5

Tabelle 9.6: Simulierte Gasphasenzusammensetzung einer kommerziellen HID-Lampe;
1200°C Senkentemperatur, 1300°C Quellentemperatur, 0,275cm³ Gesamtvolumen, $3,42 \cdot 10^{-5}$ mol NaI, $2,41 \cdot 10^{-6}$ mol TII, $3,68 \cdot 10^{-6}$ mol DyI₃

	n [mol]	X	f [bar]		n [mol]	x	f [bar]
Hg	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$8,77 \cdot 10^{-1}$	13,2	Al ₂ O	$7,18 \cdot 10^{-16}$	$2,12 \cdot 10^{-11}$	$3,20 \cdot 10^{-10}$
TII	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$6,98 \cdot 10^{-2}$	1,05	Dy ₃ I ₉	$1,43 \cdot 10^{-16}$	$4,24 \cdot 10^{-12}$	$6,39 \cdot 10^{-11}$
AlI ₃	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-1}$	DyI	$8,22 \cdot 10^{-18}$	$2,43 \cdot 10^{-13}$	$3,66 \cdot 10^{-12}$
NaI	$6,03 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$	Na ₂	$4,10 \cdot 10^{-18}$	$1,21 \cdot 10^{-13}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$
Hg ₂	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$4,05 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-2}$	Tl ₂	$1,20 \cdot 10^{-18}$	$3,55 \cdot 10^{-14}$	$5,36 \cdot 10^{-13}$
Na ₂ I ₂	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	HgO	$1,11 \cdot 10^{-18}$	$3,29 \cdot 10^{-14}$	$4,96 \cdot 10^{-13}$
AlI ₂	$8,16 \cdot 10^{-8}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	DyOI	$6,13 \cdot 10^{-19}$	$1,81 \cdot 10^{-14}$	$2,73 \cdot 10^{-13}$
I	$7,21 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$	Hg ₂ I ₂	$2,99 \cdot 10^{-19}$	$8,84 \cdot 10^{-15}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$
NaTII ₂	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	AlOI ₂	$2,13 \cdot 10^{-19}$	$6,29 \cdot 10^{-15}$	$9,48 \cdot 10^{-14}$
HgI ₂	$2,16 \cdot 10^{-8}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-3}$	AlO	$3,85 \cdot 10^{-20}$	$1,14 \cdot 10^{-15}$	$1,71 \cdot 10^{-14}$
AlI	$1,95 \cdot 10^{-8}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$	Dy	$2,86 \cdot 10^{-21}$	$8,43 \cdot 10^{-17}$	$1,27 \cdot 10^{-15}$
NaDyI ₄	$9,54 \cdot 10^{-9}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	Al ₂	$3,88 \cdot 10^{-22}$	$1,15 \cdot 10^{-17}$	$1,73 \cdot 10^{-16}$
Na ₃ I ₃	$6,31 \cdot 10^{-9}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	Al ₂ O ₂	$3,02 \cdot 10^{-22}$	$8,91 \cdot 10^{-18}$	$1,34 \cdot 10^{-16}$
NaAlI ₄	$2,55 \cdot 10^{-9}$	$7,54 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	Tl ₂ O	$2,89 \cdot 10^{-22}$	$8,53 \cdot 10^{-18}$	$1,29 \cdot 10^{-16}$
I ₂	$1,93 \cdot 10^{-9}$	$5,70 \cdot 10^{-5}$	$8,60 \cdot 10^{-4}$	IO	$7,21 \cdot 10^{-23}$	$2,13 \cdot 10^{-18}$	$3,21 \cdot 10^{-17}$
HgI	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$6,69 \cdot 10^{-4}$	DyO	$4,28 \cdot 10^{-23}$	$1,26 \cdot 10^{-18}$	$1,91 \cdot 10^{-17}$
DyI ₃	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$	TlO	$1,22 \cdot 10^{-23}$	$3,61 \cdot 10^{-19}$	$5,45 \cdot 10^{-18}$
Tl ₂ I ₂	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$6,78 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	O	$5,71 \cdot 10^{-24}$	$1,69 \cdot 10^{-10}$	$2,55 \cdot 10^{-18}$
DyTII ₄	$1,99 \cdot 10^{-10}$	$5,88 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-5}$	I ₂ O (g ₂)	$1,15 \cdot 10^{-24}$	$3,40 \cdot 10^{-20}$	$5,14 \cdot 10^{-19}$
Tl	$1,89 \cdot 10^{-10}$	$5,59 \cdot 10^{-6}$	$8,43 \cdot 10^{-5}$	NaO	$6,15 \cdot 10^{-25}$	$1,82 \cdot 10^{-20}$	$2,74 \cdot 10^{-19}$
Na ₂ DyI ₅	$1,63 \cdot 10^{-10}$	$4,83 \cdot 10^{-6}$	$7,28 \cdot 10^{-5}$	TlOI	$1,43 \cdot 10^{-25}$	$4,24 \cdot 10^{-21}$	$6,39 \cdot 10^{-20}$
TII ₂	$8,27 \cdot 10^{-11}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$3,68 \cdot 10^{-5}$	I ₂ O (g)	$2,70 \cdot 10^{-26}$	$7,98 \cdot 10^{-22}$	$1,20 \cdot 10^{-20}$
Na ₂ AlI ₅	$6,16 \cdot 10^{-11}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	Na ₂ O	$9,61 \cdot 10^{-28}$	$2,84 \cdot 10^{-23}$	$4,28 \cdot 10^{-22}$
Al ₂ I ₆	$3,17 \cdot 10^{-11}$	$9,36 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	O ₂	$1,89 \cdot 10^{-30}$	$5,58 \cdot 10^{-26}$	$8,42 \cdot 10^{-25}$
Na	$1,52 \cdot 10^{-11}$	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$6,79 \cdot 10^{-6}$	AlO ₂	$7,95 \cdot 10^{-31}$	$2,35 \cdot 10^{-26}$	$3,54 \cdot 10^{-25}$
DyI ₂	$5,47 \cdot 10^{-12}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	Al ₂ O ₃	$8,65 \cdot 10^{-33}$	$2,56 \cdot 10^{-28}$	$3,85 \cdot 10^{-27}$
Dy ₂ I ₆	$1,90 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-8}$	$8,47 \cdot 10^{-7}$	O ₂ I (g)	$5,53 \cdot 10^{-37}$	$1,63 \cdot 10^{-32}$	$2,46 \cdot 10^{-31}$
AlOI	$1,94 \cdot 10^{-13}$	$5,72 \cdot 10^{-9}$	$8,63 \cdot 10^{-8}$	O ₂ I (g ₂)	$2,91 \cdot 10^{-39}$	$8,59 \cdot 10^{-35}$	$1,29 \cdot 10^{-33}$
TII ₃	$1,66 \cdot 10^{-14}$	$4,90 \cdot 10^{-10}$	$7,39 \cdot 10^{-9}$	O ₃	$4,52 \cdot 10^{-51}$	$1,33 \cdot 10^{-46}$	$2,01 \cdot 10^{-45}$
Al	$9,29 \cdot 10^{-15}$	$2,74 \cdot 10^{-10}$	$4,14 \cdot 10^{-9}$	IO ₃	$8,29 \cdot 10^{-59}$	$2,45 \cdot 10^{-54}$	$3,69 \cdot 10^{-53}$

Tabelle 9.7: Gemessene Kontaktwinkel einer NaI-HgI₂-Mischung ($x_{\text{NaI}} = 0,95$) auf unpoliertem PCA vs. Temperatur

<u>Temperatur</u>	<u>Kontaktwinkel</u>
[°C]	[°]
660	98,6
670	98,6
680	98,6
690	97,8
700	98,8
710	98,3
720	87,4
730	79,7
740	79,7
750	79,5
760	73,4
770	69,2
780	68,9
790	69,0
800	66,5
810	64,9
820	58,2
830	57,2
840	53,8
850	49,3
860	49,6
870	49,3

Tabelle 9.8: Gemessene Kontaktwinkel, deren Kosinus, die zugehörige Oberflächenspannung, deren Fehler, sowie die Oberflächenenergie zwischen flüssigem Calciumjodid und festem Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur

T [°C]	θ_{C, CaI_2} [°]	$\cos(\theta)$	$\gamma_{lg}(CaI_2)$ [mN/m]	$\Delta\gamma$ [mN/m]	$\gamma_{C, CaI_2(l)}$ [mN/m]	T [°C]	θ_{C, CaI_2} [°]	$\cos(\theta)$	$\gamma_{lg}(CaI_2)$ [mN/m]	$\Delta\gamma$ [mN/m]	$\gamma_{C, CaI_2(l)}$ [mN/m]
790	53	0,602	81,84	94,7	69,7	905	54,6	0,579	81,38	95,8	71,9
795	55,3	0,569	81,82	94,7	72,4	910	52	0,616	81,36	95,8	68,9
800	52,6	0,607	81,8	94,8	69,3	915	55,3	0,569	81,34	95,9	72,7
805	55,3	0,569	81,78	94,8	72,4	920	51,8	0,618	81,32	95,9	68,7
810	52,9	0,603	81,76	94,9	69,7	925	55	0,574	81,3	96,0	72,4
815	55,5	0,566	81,74	94,9	72,7	930	51,8	0,618	81,28	96,0	68,7
820	53,4	0,596	81,72	95,0	70,3	935	54,8	0,576	81,26	96,1	72,2
825	55,5	0,566	81,7	95,0	72,7	940	52	0,616	81,24	96,1	69,0
830	53,3	0,598	81,68	95,1	70,2	945	54,7	0,578	81,22	96,2	72,1
835	55	0,574	81,66	95,1	72,2	950	51,8	0,618	81,2	96,2	68,8
840	53	0,602	81,64	95,2	69,9	955	55,1	0,572	81,18	96,3	72,6
845	55,2	0,571	81,62	95,2	72,4	960	51,9	0,617	81,16	96,3	68,9
850	53,1	0,600	81,6	95,3	70,0	965	55	0,574	81,14	96,4	72,5
855	55,2	0,571	81,58	95,3	72,4	970	51,4	0,624	81,12	96,4	68,4
860	52,6	0,607	81,56	95,4	69,5	975	55	0,574	81,1	96,5	72,5
865	55	0,574	81,54	95,4	72,2	980	52,2	0,613	81,08	96,5	69,3
870	52,3	0,612	81,52	95,5	69,1	985	54,8	0,576	81,06	96,6	72,3
875	55,2	0,571	81,5	95,5	72,5	990	52,3	0,612	81,04	96,6	69,4
880	52,1	0,614	81,48	95,5	68,9	995	54,7	0,578	81,02	96,7	72,2
885	54,7	0,578	81,46	95,6	71,9	1000	51,8	0,618	81	96,7	68,9
890	51,7	0,620	81,44	95,6	68,5	1010	51,7	0,620	80,96	96,8	68,8
895	55	0,574	81,42	95,7	72,3	1020	51,6	0,621	80,92	96,9	68,7
900	51,9	0,617	81,4	95,7	68,8						

Tabelle 9.9: Gradient und Achsenabschnitt der Ausgleichsfunktionen der NaI-CaI₂-Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch sowie der berechnete Schmelzpunkt

x(NaI)	m	Δm	b	Δb	T _{SP}
	[°/°C]	[°/°C]	[°]	[°]	[°C]
1	-0,344	0,045	43	3	660
0,9	-0,047	0,007	30,3	1,2	622
0,8	-0,034	0,005	54,3	1,2	577
0,6	-0,093	0,01	69,0	1,9	520
0,5	-0,021	0,002	70,4	0,4	578
0,4	-0,071	0,004	77,62	1	631
0,3	-0,017	0,003	29,1	0,6	678
0,2	-0,126	0,012	58	2	721
0,1	-0,074	0,004	36,7	0,6	755
0	-0,054	0,008	44	1	779

Tabelle 9.10: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B5

B5		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [μg]	113	12	12	62
	n [mol]	$4,188 \cdot 10^{-6}$	$4,447 \cdot 10^{-7}$	$4,447 \cdot 10^{-7}$	$2,298 \cdot 10^{-6}$
Natrium	n [μg]	15600	150	< 10	< 10
	n [mol]	$6,786 \cdot 10^{-4}$	$6,525 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Cer	n [μg]	9600	310	114	420
	n [mol]	$6,851 \cdot 10^{-5}$	$2,212 \cdot 10^{-6}$	$8,136 \cdot 10^{-7}$	$2,997 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9.11: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B6

B6		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [μg]	50	< 10	< 10	44
	n [mol]	$1,853 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$1,631 \cdot 10^{-6}$
Natrium	n [μg]	39900	5940	4200	5820
	n [mol]	$1,736 \cdot 10^{-3}$	$2,584 \cdot 10^{-4}$	$1,827 \cdot 10^{-4}$	$2,532 \cdot 10^{-4}$
Cer	n [μg]	39600	7350	6180	10600
	n [mol]	$2,826 \cdot 10^{-4}$	$5,246 \cdot 10^{-5}$	$4,411 \cdot 10^{-5}$	$7,565 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 9.12: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B7

B7		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	12	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	4,447E-07	< 1E-7	< 1E-7	< 1E-7
Natrium	n [µg]	82	20	21	25
	n [mol]	3,567E-06	8,700E-07	9,134E-07	1,087E-06
Cer	n [µg]	< 10	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	< 1E-7	< 1E-7	< 1E-7	< 1E-7

Tabelle 9.13: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B8

B8		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	2550	54	33	13
	n [mol]	$9,451 \cdot 10^{-5}$	$2,001 \cdot 10^{-6}$	$1,223 \cdot 10^{-6}$	$4,818 \cdot 10^{-7}$
Calcium	n [µg]	3550	100	27	25
	n [mol]	$8,857 \cdot 10^{-5}$	$2,495 \cdot 10^{-6}$	$6,737 \cdot 10^{-7}$	$6,238 \cdot 10^{-7}$
Cer	n [µg]	145	30	15	97
	n [mol]	$1,035 \cdot 10^{-6}$	$2,141 \cdot 10^{-7}$	$1,071 \cdot 10^{-7}$	$6,923 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.14: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B9

B9		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	1520	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Calcium	n [µg]	47100	68	12	13200
	n [mol]	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-7}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$
Cer	n [µg]	10300	67	24	3000
	n [mol]	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$4,78 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 9.15: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B10

B10		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	4810	< 10	14	24
	n [mol]	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$	$8,89 \cdot 10^{-7}$
Calcium	n [µg]	16300	53	13	26
	n [mol]	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-7}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$
Natrium	n [µg]	7400	250	< 10	< 10
	n [mol]	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.16: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B11

B11		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	700	10	245	164
	n [mol]	$2,59 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$	$9,08 \cdot 10^{-6}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$
Calcium	n [µg]	6060	10	170	77
	n [mol]	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$
Natrium	n [µg]	2050	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	$8,92 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.17: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle B12

B12		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	940	< 10	28	335
	n [mol]	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
Calcium	n [µg]	30000	31200	825	760
	n [mol]	$7,49 \cdot 10^{-4}$	$7,78 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Natrium	n [µg]	725	550	15	11
	n [mol]	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.18: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle T2

T2		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	560	50	155	810
	n [mol]	$2,075 \cdot 10^{-5}$	$1,853 \cdot 10^{-6}$	$5,745 \cdot 10^{-6}$	$3,002 \cdot 10^{-5}$
Natrium	n [µg]	7950	7500	5280	8230
	n [mol]	$3,458 \cdot 10^{-4}$	$3,262 \cdot 10^{-4}$	$2,297 \cdot 10^{-4}$	$3,580 \cdot 10^{-4}$
Calcium	n [µg]	3440	7310	3370	4650
	n [mol]	$8,583 \cdot 10^{-5}$	$1,824 \cdot 10^{-4}$	$8,408 \cdot 10^{-5}$	$1,160 \cdot 10^{-4}$
Cer	n [µg]	510	130	80	1190
	n [mol]	$3,640 \cdot 10^{-6}$	$9,278 \cdot 10^{-7}$	$5,709 \cdot 10^{-7}$	$8,493 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9.19: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle T3

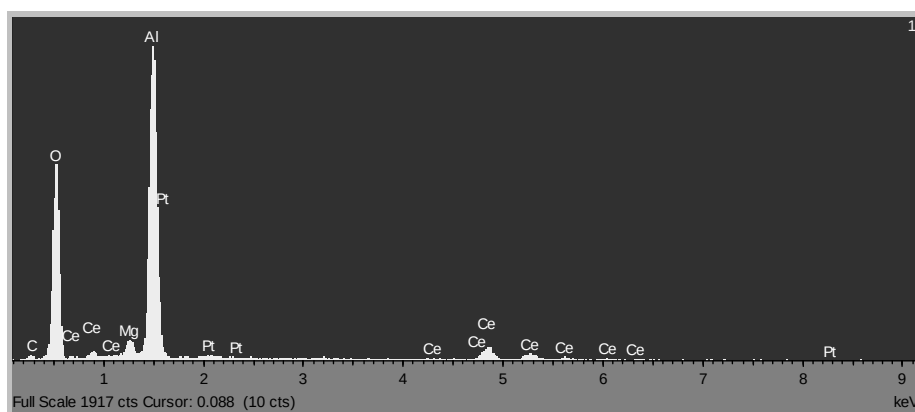
T3		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	< 10	13	11	< 10
	n [mol]	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$4,818 \cdot 10^{-7}$	$4,077 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Natrium	n [µg]	7760	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	$3,375 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Calcium	n [µg]	46800	12	8	6
	n [mol]	$1,168 \cdot 10^{-3}$	$2,994 \cdot 10^{-7}$	$1,996 \cdot 10^{-7}$	$1,497 \cdot 10^{-7}$
Cer	n [µg]	20000	10	19	14
	n [mol]	$1,427 \cdot 10^{-4}$	$7,137 \cdot 10^{-8}$	$1,356 \cdot 10^{-7}$	$9,991 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 9.20: Ergebnisse der chemischen Analyse von Ampulle T4

T4		Temperaturzone			
Metall	Menge	1200°C	1267°C	1333°C	1400°C
Aluminium	n [µg]	755	< 10	< 10	< 10
	n [mol]	$2,798 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Natrium	n [µg]	1240	6851	770	615
	n [mol]	$5,394 \cdot 10^{-5}$	$2,980 \cdot 10^{-4}$	$3,349 \cdot 10^{-5}$	$2,675 \cdot 10^{-5}$
Calcium	n [µg]	11300	3462	11800	1110
	n [mol]	$2,819 \cdot 10^{-4}$	$8,638 \cdot 10^{-5}$	$2,944 \cdot 10^{-4}$	$2,769 \cdot 10^{-5}$
Cer	n [µg]	990	51	970	990
	n [mol]	$7,065 \cdot 10^{-6}$	$3,640 \cdot 10^{-7}$	$6,923 \cdot 10^{-6}$	$7,065 \cdot 10^{-6}$

9.3. Abbildungen

Punkt 1:



Punkt 2:

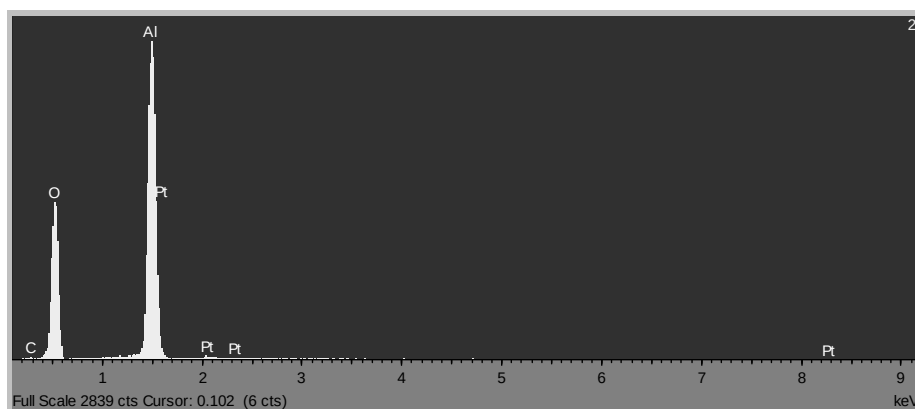
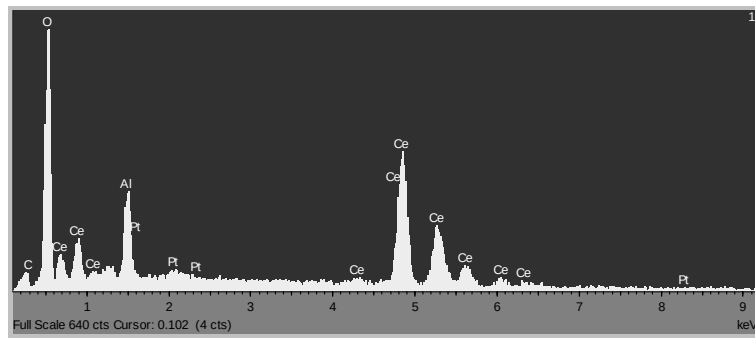
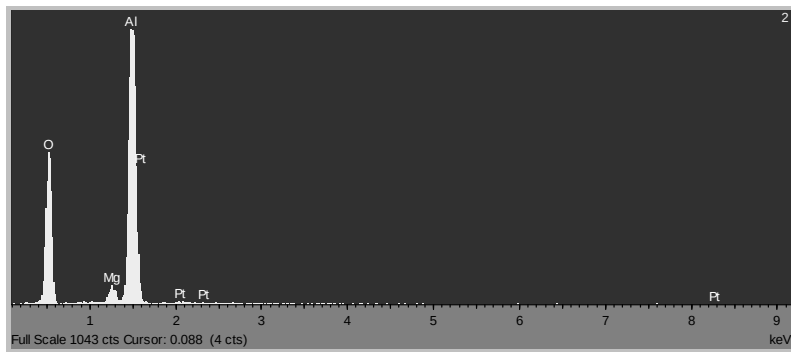


Abbildung 9.1: REM-Bild Analyse der Abbildung 5.26, welche den heißen Abschnitt (1400°C) der Ampulle B5 mit NaI-CeI₃-Mischung ($x_{\text{NaI}} = 0,98$) zeigt

Punkt 1:



Punkt 2:



Punkt 3:

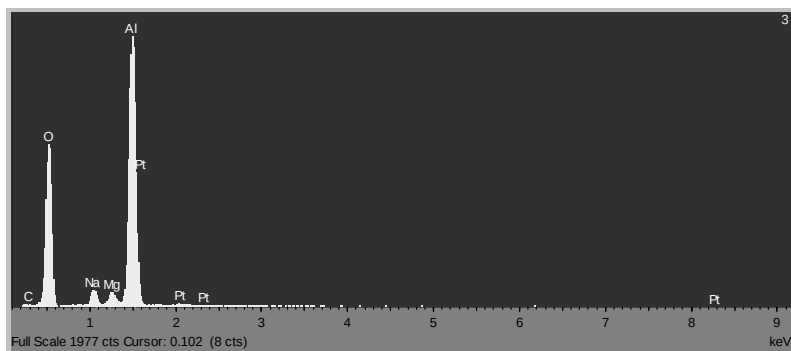
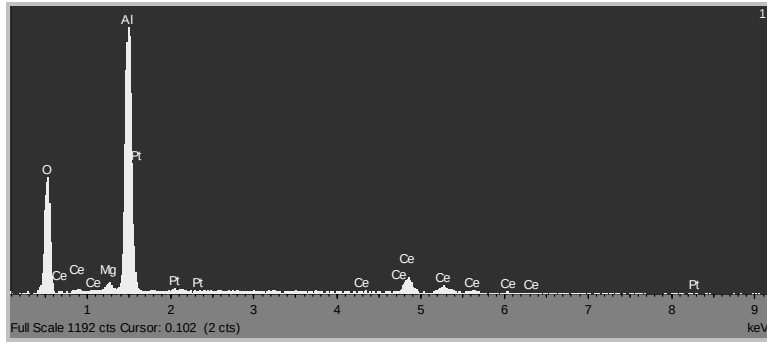


Abbildung 9.2: REM-Bild Analyse der Abbildung 5.27, welche den kalten Abschnitt (1200 °C) der Ampulle B6 mit NaI-CeI₃-Mischung ($x_{\text{NaI}} = 0,97$) zeigt

- Anhang -

Punkt 1:



Punkt 2:

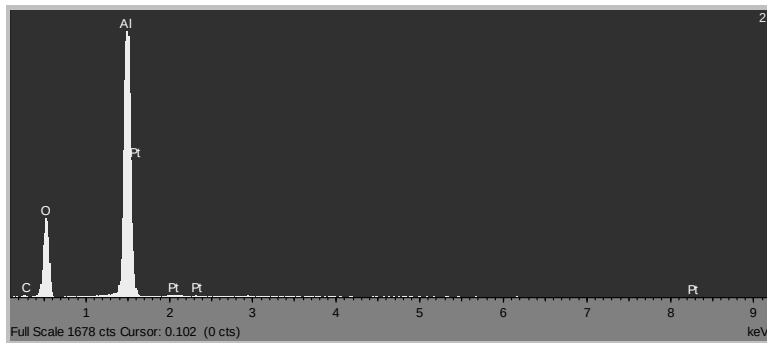
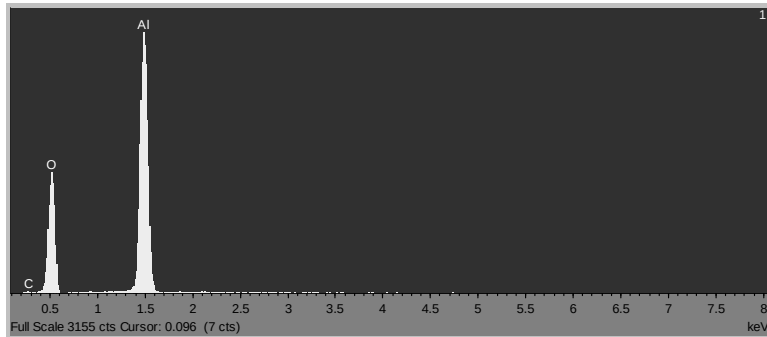


Abbildung 9.3: REM-Bild Analyse der Abbildung 5.29, welche den heißen Abschnitt (1400 °C) der Ampulle B7 mit NaI-CeI₃-Mischung ($x_{\text{NaI}} = 0,94$) zeigt

Punkt 1:



Punkt 2:

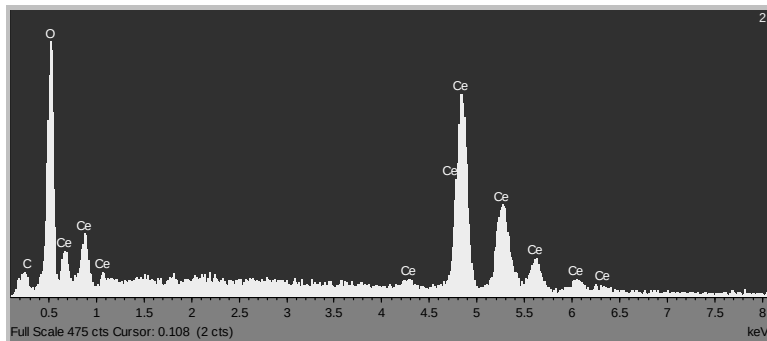
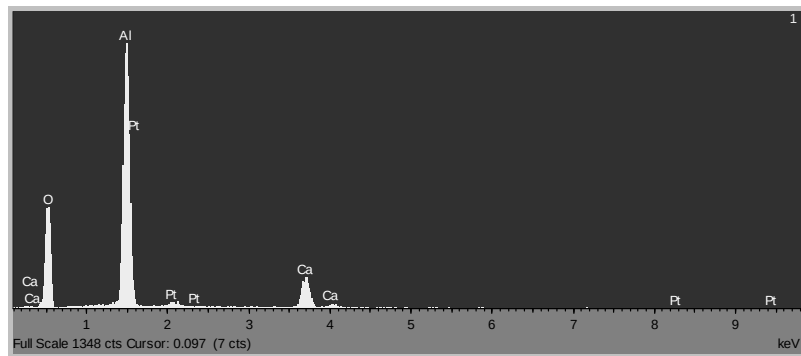
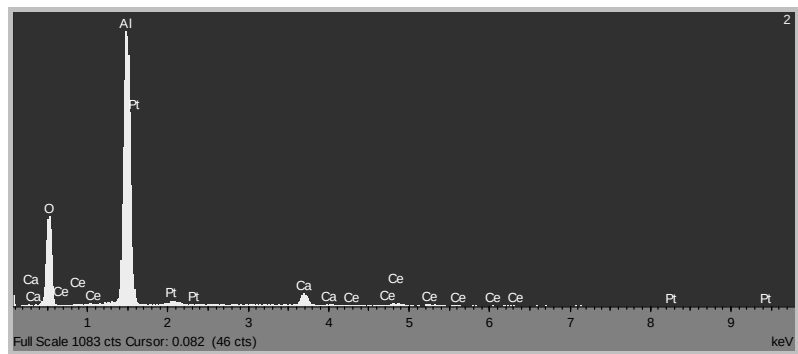


Abbildung 9.4: REM-Bild des kalten Abschnitts (1200°C) der Ampulle B8 aus Abbildung 5.31 mit CeI₃-CaI₂-Mischung mit $x(\text{CaI}_2) = 0,94$

Punkt 1:



Punkt 2:



Punkt 3:

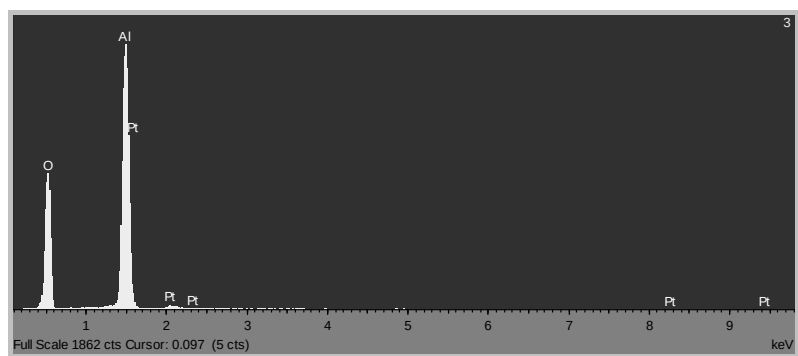
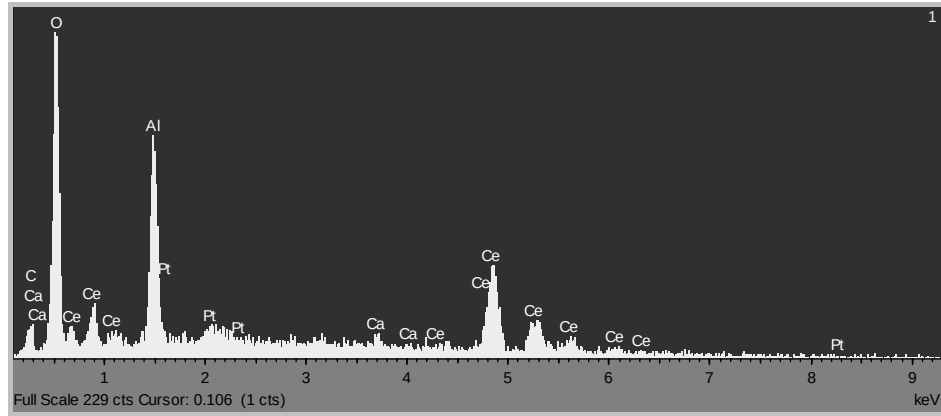


Abbildung 9.5: REM-Bild Analyse der Abbildung 5.44, welche des heißen Abschnitt (1400 °C) der Ampulle T1 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (71,25:23,75:5) zeigt

Punkt 1:



Punkt 2:

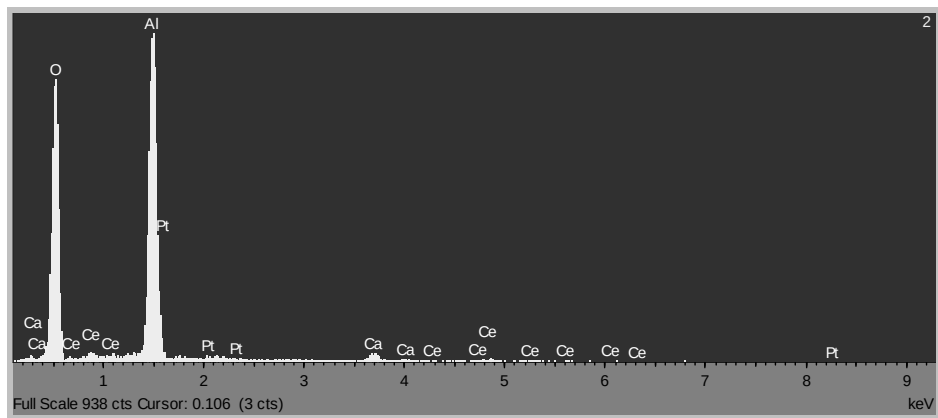
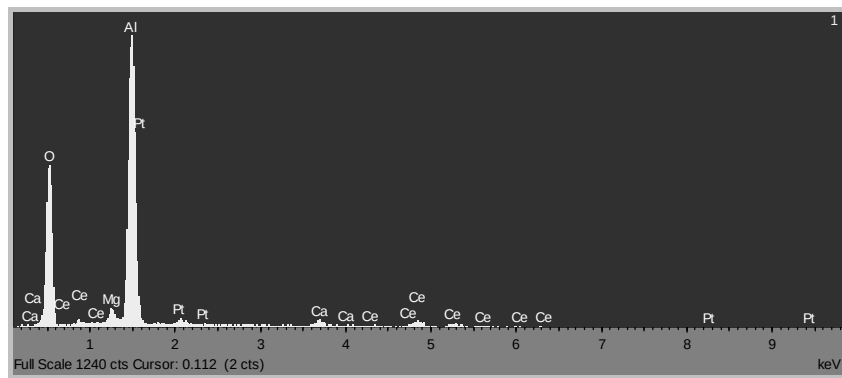
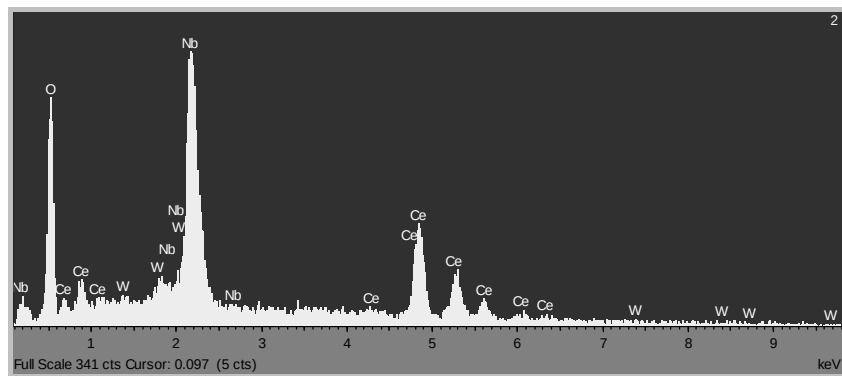


Abbildung 9.6: REM-Analyse des Bildes 5.49 vom kalten Abschnitt (1200 °C) der Gradientenampulle T2 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (9,5:9,5:1)

Punkt 1:



Punkt 2:



Punkt 3:

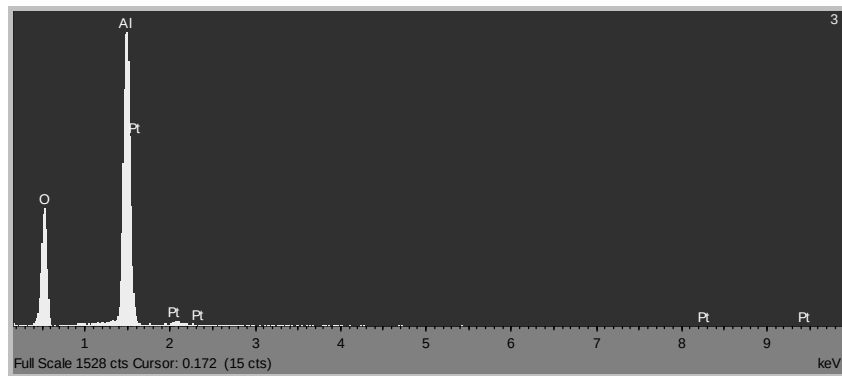


Abbildung 9.7: REM-Analyse des Bildes 5.54 vom kalten Abschnitt (1200°C) der Ampulle T4 mit NaI-CaI₂-CeI₃-Mischung (~ 2:7:1)

9.4. Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Hilfe von zahlreichen Personen entstanden, denen ich im folgenden für ihre Unterstützung danken möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser für die Möglichkeit bedanken, an dem von ihm geleiteten Institut für Energieforschung (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich zu promovieren. Diese Dissertation wurde in besonderem Maße durch die Unterstützung meines Betreuers Dr.-Ing. T. Markus ermöglicht. Mein Dank gilt zudem Univ.-Prof. Dr. rer. nat. U. Deiters, der meinen akademische Weg bis zur Promotion maßgeblich von unterstützte.

Ferner möchte ich mich bei Dr. E. Wessel für die rasche und umfassende Analyse der Auslagerungsproben sowie die Anfertigung der Bilder bedanken. Außerdem danke ich H. Lippert für die zuverlässige chemische Analyse der Auslagerungsproben. Weiterer Dank gilt U. Lesten für die Anfertigung der zerstörungsfreien Röntgenbilder und M. Felden für die bildliche Dokumentation in der Phase der Ampullenentwicklung.

Bei P. Joecken bedanke ich mich für die Bereitstellung von IT, welche für Simulationen geeignet ist.

Für die finanzielle und wissenschaftliche Unterstützung der Arbeit möchte ich meinen Dank der Forschungsgruppe „Advanced Development Lighting (ADL)“ der Firma Philips mit Sitz in Eindhoven aussprechen. Besonders bedanke ich mich in diesem Zusammenhang bei Dr. T. G. M. M. Kappen für die Betreuung meines promotionsunterstützenden Praktikums und der filigranen Anfertigung der Benetzungsampullen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. U. Niemann für die wissenschaftliche Unterstützung der Zwischenveröffentlichungen.

Besonders möchte ich mich bei W. Fischer für die Anfertigung von Spezialwerkzeug, A. Rogge für die produktive Verkürzung des Programmkodes sowie A. Fischer für diverse sprachliche Korrekturen bedanken.

Abschließend danke ich auch allen ungenannten Kollegen und Freunden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

9.5. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Sarah Christine Fischer
Geburtsdatum:	27.10.1981
Geburtsort:	Bonn
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

08/1988-06/1992	Katholische Grundschule in Niederkassel
07/1992-05/2001	Städt. Kopernikus-Gymnasium in Niederkassel

Studium:

10/2001-12/2003	Chemievordiplom an der Universität zu Köln
12/2003-12/2005	Chemiediplom an der Universität zu Köln; Diplomarbeit: „Ein neuer Algorithmus zur Berechnung der kritischen Punkte von Mischungen“

Tätigkeiten:

02/2005-03/2005	Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln; Analyse und Anpassung eines dip-coating Verfahrens
03/2006-03/2009	Doktorandin mit dem Thema: „Korrosion von PCA durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften“ am Institut für Energieforschung, Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2), Forschungszentrum Jülich
03/2007-06/2007	Promotionsunterstützendes Praktikum bei Philips Lighting (ADL), Philips Eindhoven mit dem Thema: „Dokumentation der Tropfenbildung in neuen HID-Lampen“
Seit 04/2009	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Energieforschung, Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2), Forschungszentrum Jülich