

Untersuchung der spektrochemischen Anregung von Pulvermaterialien durch zeitauflösende Technik. I. Komplexe Beurteilung der Plasmatemperaturabänderungen

E. KRAKOVSKÁ und M. MATHERNY

*Lehrstuhl für Chemie der Fakultät für Hüttenkunde der Technischen Hochschule,
043 85 Košice*

Eingegangen am 3. August 1977

Es wurden die Abänderungen der Plasmatemperaturwerte im Verlaufe der Brennperiode im elektronisch gesteuerten Wechselstromabreißbogen verfolgt. Die Abänderungen der Temperaturwerte weisen einerseits eine deutliche Abhängigkeit vom spektrochemischen Charakter der thermometrischen Elemente auf, andererseits zeigen sie aber eine mäßigere Abhängigkeit von der Brennperiode und der Zündungszahl des Bogens.

The changes of the plasma temperature values in the course of the period of electronically directed A.C. arc were studied. The changes showed a remarkable dependence upon the spectrochemical character of the thermometric elements as well as a moderate dependence upon the burning period and the number of ignitions of the arc.

Было исследовано изменение температуры плазмы во время горения электронически управляемой дуги переменного тока. Оказалось, что имеется четкая зависимость температуры от спектрохимического характера термометрических элементов, а также менее ярко выраженная зависимость от периода горения и числа зажигания дуги.

Die vielseitigen Untersuchungen der spektrochemischen Anregungsprozesse der MgO-Matrix haben gezeigt [1—9], daß die offenen Fragen bei der klassischen spektrochemischen Aufnahmetechnik prinzipiell nur unvollkommen beantwortet werden können. Die Anwendung der zeitauflösenden spektroskopischen Technik hat in einigen Punkten [10—12] die Kenntnisse des diskutierten Problemkreises maßgebend erweitert. Deshalb wurde eine komplexe Untersuchung der Eigenschaften der Wechselstromabreißbogenanregung mittels der zeitauflösenden spektroskopischen Technik durchgeführt. In erster Linie wurden die Temperaturabänderungen im Plasma festgelegt. Diese Untersuchungen wurden aber auch durch die Verfolgung der Verdampfungsprozesse mittels der klassischen spektroskopischen Technik ergänzt.

Experimenteller Teil

Als Anregungsquelle wurde der elektronisch gesteuerte Generator BIG-100 [13, 14] verwendet, wobei die von *Plško* vorgeschlagene [15] Abänderung des Schaltschemas angewendet wird. Die allgemeinen und optischen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 veranschaulicht. Die Tabelle 2 faßt die Anregungsbedingungen zusammen. Schließlich sind in Tabelle 3 die angewendeten Spektrallinien, zusammen mit deren bedeutendsten Parametern [16] angegeben. Die Schemen der angewendeten Kombinationen der Brenn- und Ruheperioden sind auf Abb. 1 veranschaulicht.

Die MgO-Modellmatrix [10, 11] wurde entsprechend den Versuchsergebnissen [1—12] im Verhältniss 1 : 9 mit spektralreinem Graphitpulver SU-601 verdünnt. Für die erste Reihe der Experimente wurde zu dieser Mischung nur 0,6% Co_3O_4 beigemischt, aber in der zweiten Reihe der Experimente wurde nachträglich 6% ZnO beigemischt, u. zw. auf Kosten der Graphitzugabe.

Tabelle 1

Allgemeine und optische Versuchsbedingungen

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2 (Zeiss, Jena), $m = 2$; $D = 0,338 \cdot 10^{-6}$; einfacher Durchgang
Abbildungsart	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Abbildungsblende	3,20 mm bei konventionellen Spektren; 12,0 mm bei der Zeitauflösung
Zeitauflösung	rotierende Schlitzscheibe vor dem Spalt
Spaltbreite	0,04 mm
Elektrodenmaterial	Graphit, VEB Elektrokarbon, Topoľčany
Trägerelektrode	SU-304
Gegenelektrode	SU-201
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602
Emulsion	ORWO, WU-3
Entwickler	ORWO, F-43, 10 Minuten bei 20°C

Tabelle 2

Anregungsbedingungen

Anregungsart	elektronisch gesteuerter Wechselstromabreißbogen
Anregungsquelle	BIG-100
Zündungszahl pro Sekunde	50 und 25
Primärspannung	220 V
Primärintensität	5,2 A
Zündungspunkt	$\lambda/4$
Polarität der Trägerelektrode	+
Expositionszeit	90 Sekunden für die konventionellen Spektren; für 50 Zündungen pro Sekunde 3 Trägerelektroden pro 45 Sekunden; für 25 Zündungen pro Sekunde 3 Trägerelektroden pro 90 Sekunden

Tabelle 3

Verwendete Spektrallinien

Element	Wellenlänge λ , nm	Intensität im Cu-Bogen	Ionisationsenergie eV	Anregungsenergie eV
<i>A. Analytische Linien</i>				
Al I	308,22	3200	5,99	4,02
Ca II	315,89	200	6,11	7,05
Fe I	302,05	600	7,86	4,11
Mg I	278,30	360	7,65	7,18
Si I	288,16	2600	8,15	5,08
<i>B. Bezugslinie</i>				
Co I	304,40	160	7,88	4,07
<i>C. Linien der thermometrischen Elemente</i>				
Mg II	292,87	16	7,88	8,65
Mg II	279,08	130	7,88	8,86
Zn I	307,20	100	9,39	8,11
Zn I	307,60	260	9,39	4,03

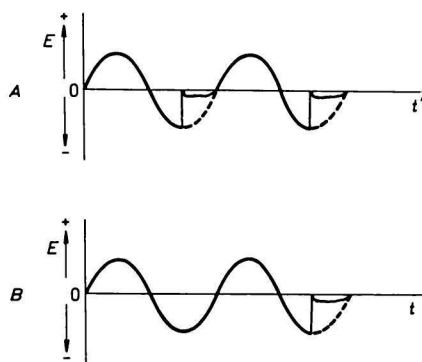
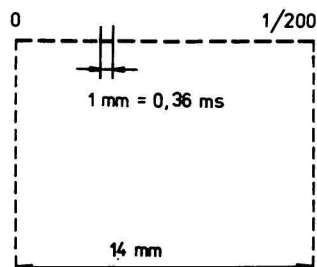


Abb. 1. Schematische Veranschaulichung des Spannungs-Zeitablaufes der angewendeten Kombinationen der Brenn- und Ruhepausen. A. 50 Zündungen pro Sekunde; B. 25 Zündungen pro Sekunde.

Abschnitt der durch Mikrophotometer
gemessenen Zeitintervalle



Höhe der zeitaufgelösten Spektrallinie

Abb. 2. Schema der Ausmessung der zeitaufgelösten Spektrallinien.

Die Schwärzungswerte wurden konsequent in die I -Werte [17] numerisch umgesetzt und bei der Aufstellung der Verdampfungskurven wurde das *Programm ECC-F-72* angewendet [18]. Die Plasmatemperaturwerte wurden anhand des *Programms T/p_e-F-72* berechnet [18], wobei auch die zuständigen Standardabweichungswerte ermittelt wurden.

Bei der zeitauflösenden Technik wurden die Spektrallinien längs der Zeitachse (Abb. 2) mit dem Mikrophotometer G II (Zeiss, Jena) ausgewertet. Es wurde mit 1 mm hohem Spalt gearbeitet, was bei der Zeitauflösung 0,36 ms entspricht. Die Genauigkeit der Einhaltung des Vorschubs entlang der Zeitachse wurde durch einen Nonius gesichert. Die Präzision des Vorschubs war $\pm 0,05$ mm was einem Fehler von $\pm 0,018$ ms entspricht.

Diskussion

Die Diskussion der angeschnittenen Probleme ist zweckmäßigerweise in eine folgende Sequenz zu gliedern. Erstens muß der Verlauf der Linienintensitätswerte im Verlaufe der ganzen Expositionszeit ohne Zeitauflösung ausgewertet werden u. zw. für Matrizen, die nur eine mäßige Co₃O₄-Beimischung enthalten. Zweitens müssen die Einflüsse der ZnO-Beimischung auf die Intensitätswerte der anderen Spektrallinien ausgewertet werden. Selbstverständlich werden diese Abhängigkeiten für beide Kombinationen der Anregungsparameter verfolgt. Nach diesen Untersuchungen und bei Berücksichtigung der erreichten Ergebnisse kann die Abänderung der Plasmatemperaturwerte in Abhängigkeit von der Phase verfolgt und beurteilt werden.

Untersuchung der Verdampfungseigenschaften

Die Verdampfung der analytischen Elemente (Al, Ca, Fe, Si), des matrixbildenden Mg-Elements sowie des Co-Bezugselements, laut dem Verlaufe der $I = f(t)$ Abhängigkeit, bei 50 Zündungen pro Sekunde (Abb. 3) zeigt, daß die Linienintensität vom Zündungspunkt bis 50 Sekunden-Expositionszeit wächst. Nach einer ca. 10 bis 20 Sekunden langen quasi Beruhigungsperiode begann diese Intensität zu sinken. Dagegen bei der Matrix mit einer ZnO-Beimischung (Abb. 4) sinkt die Intensität aller Linien vom Zündungspunkt bis zur 30. Sekunde. Die nachfolgende quasi „Ruhephase“ dauert länger, ca. 30 Sekunden, und dann sinkt die Intensität der Linien wieder. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, daß der ZnO-Gehalt im Laufe der ersten 30 Sekunden der Expositionszeit ganz intensiv verdampft und dadurch erstens nicht nur die Plasmageometrie stabilisiert, sondern sukzessiv auch die Plasmaeigenschaften ändert. Nach 30 Sekunden stellt sich im Verdampfungsvorgang ein quasi „Gleichgewicht“ ein und deshalb ändern sich die Spektrallinienintensitäten schon mäßiger. In den letzten 30 Sekunden ist die allgemeine Senkung der Linienintensitäten der Abnahme der angeregten Substanz zuzuschreiben.

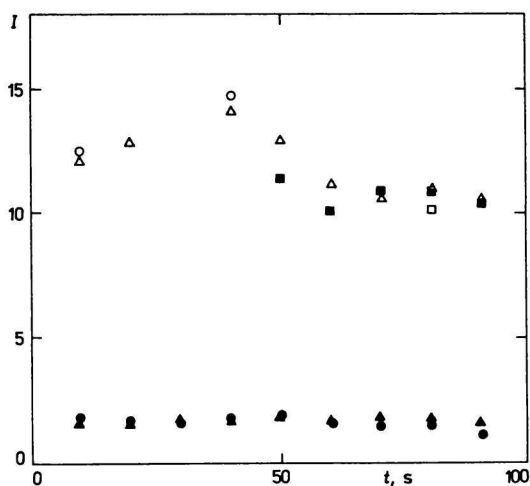


Abb. 3. Abhängigkeit $I=f(t)$ für 50 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Co.

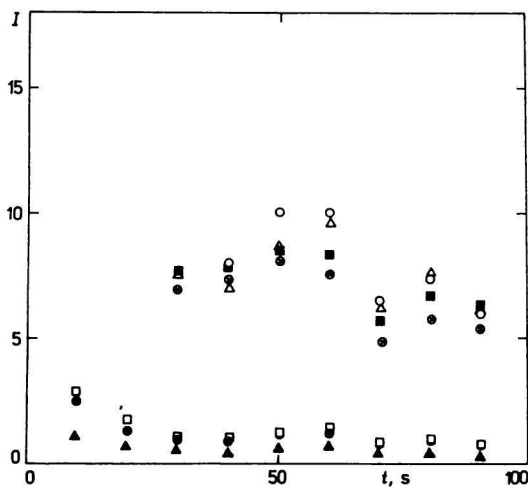


Abb. 4. Abhängigkeit $I=f(t)$ für 50 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement und mit 6% ZnO-Zugabe.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Zn; ⊗ Co.

Bei der Anwendung der Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde ist die Überhitzung der Stirnfläche der Trägerelektrode mäßiger [1, 5], und dadurch sind die Verläufe der Abhängigkeiten $I=f(t)$ monotoner. Aber auch bei diesen Verläufen (Abb. 5 und 6) ist deutlich zu erkennen, daß der ZnO-Gehalt, für die

Zeitperiode bis 60 Sekunden, eine bedeutende sukzessive Senkung der Intensitätswerte aller Spektrallinien verursacht. Diese Feststellung ist auf die allgemein mäßigere Verdampfungsintensität der Anregungen mit bedeutend reduzierter Zündungszahl [4, 7—9] zurückzuführen.

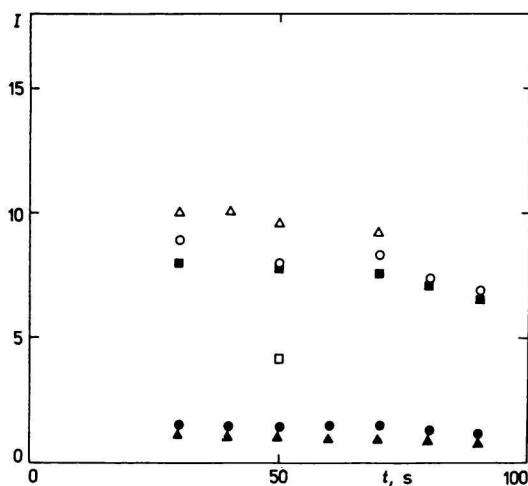


Abb. 5. Abhängigkeit $I=f(t)$ für 25 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Co.

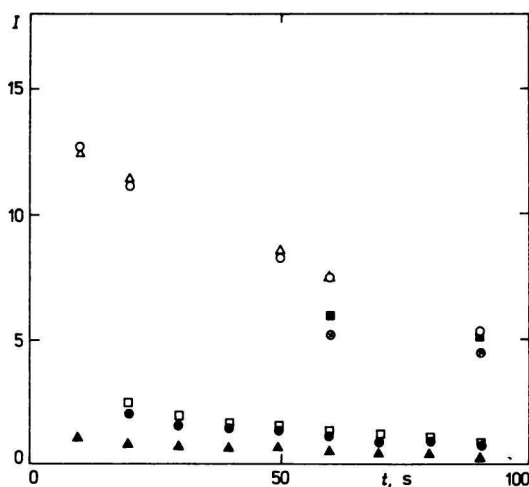


Abb. 6. Abhängigkeit $I=f(t)$ für 25 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement und mit 6% ZnO-Zugabe.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Zn; ⊗ Co.

Der Verlauf der Abhängigkeiten der integralen Intensitäten von der Zeit $\Sigma I = f(t)$ zeigt, daß der Intensitätszuwachs in Matrizen ohne ZnO-Gehalt größer ist, und die Zeit-Verdampfungskurven steiler verlaufen (Abb. 7 und 8). Den bedeutend flacheren Verlauf der Al-, Ca- und Zn-Integralverdampfungskurven

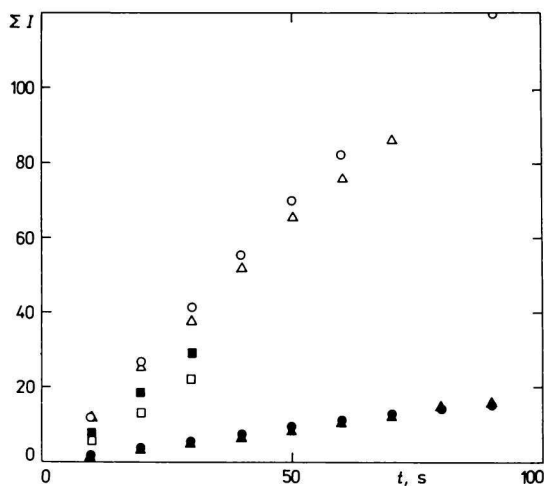


Abb. 7. Abhängigkeit $\Sigma I = f(t)$ für 50 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Co.

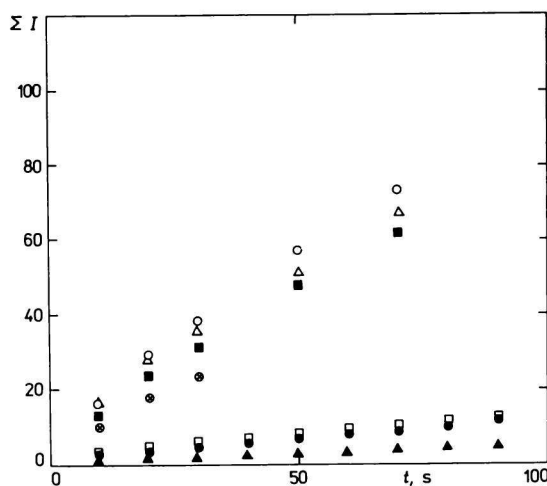


Abb. 8. Abhängigkeit $\Sigma I = f(t)$ für 50 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement und mit 6% ZnO-Zugabe.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Zn; ⊗ Co.

kann man bei Al nicht mehr durch die mäßigere Spektrallinienintensität erklären. Wahrscheinlich ist dieser flache Verlauf bei der Al-Linie durch eine bedeutend unterdrückte Verdampfungsgeschwindigkeit bedingt, die vielleicht durch die Stabilität der Al—O-Verbindung bei den gegebenen thermischen Bedingungen verursacht wird.

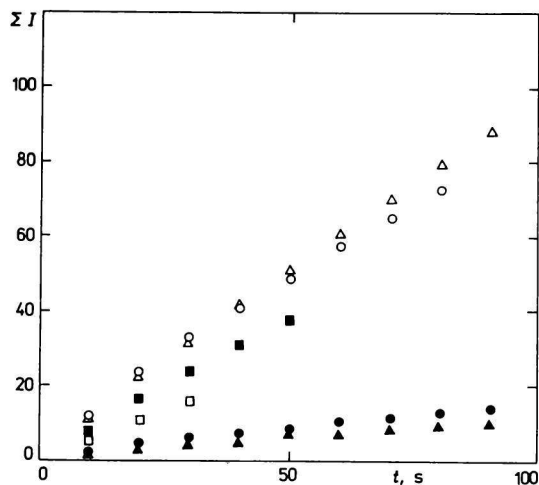


Abb. 9. Abhängigkeit $\Sigma I = f(t)$ für 25 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Co.

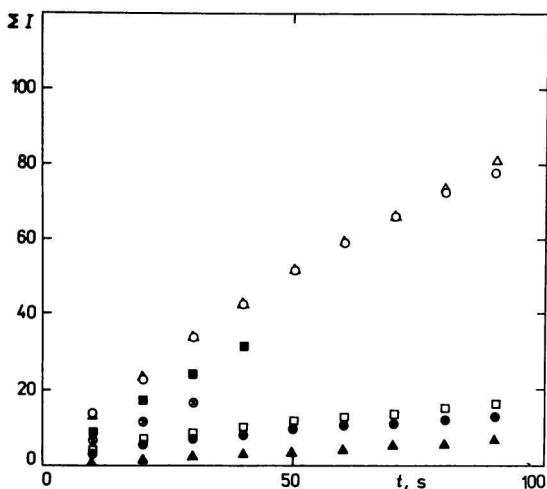


Abb. 10. Abhängigkeit $\Sigma I = f(t)$ für 25 Zündungen pro Sekunde für die MgO-Modellmatrix mit Co-Bezugselement und mit 6% ZnO-Zugabe.

● Al; ▲ Ca; ■ Fe; △ Si; ○ Mg; □ Zn; ⊗ Co.

Eine Senkung der Zündungen auf 25 pro Sekunde führte zu sehr ähnlichen Abhängigkeiten (Abb. 9 und 10) wie die oben erwähnten. Nur der Intensitätszuwachs ist kleiner geworden, was eine logische Erscheinung ist.

Aufgrund der diskutierten Erscheinungen ist zu erwarten, daß die ZnO-Zugabe bei der Plasmatemperaturmessung die Lage komplizieren wird u. zw. dadurch, daß sie die Verdampfungsprozesse und dadurch auch die Plasmageometrie beeinflusst.

Für die Auswahl der Expositionszeit für die zeitauflösenden Untersuchungen kann eine Zeitperiode von 0 bis 45 Sekunden empfohlen werden, da in Matrizen, wo kein ZnO künstlich beigemischt wurde, die Verdampfung vom Zündungspunkt bis zur 45. Sekunde keine bedeutenden Unregelmäßigkeiten aufweist.

Verfolgung der Plasmatemperaturabänderungen

Die Plasmatemperaturwerte wurden anhand der Intensitätsverhältnisse der Zn 307,2/Zn 307,6 und Mg 292,9/Mg 279,1 Linienpaare mittels der *Ornštejn*-Methode [19] festgelegt. Die Plasmatemperaturwerte, die von den Mg-Linienpaaren abgeleitet wurden, wurden erstens für die MgO-Matrix ohne ZnO-Gehalt ermittelt, und zweitens für so eine MgO-Matrix, der 6% ZnO beigemischt wurde. Der Verlauf der Temperaturwerte in Abhängigkeit von der Brennperiode ist für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde auf Abb. 11 und für die Anregung mit 25 Sekunden auf Abb. 12 veranschaulicht.

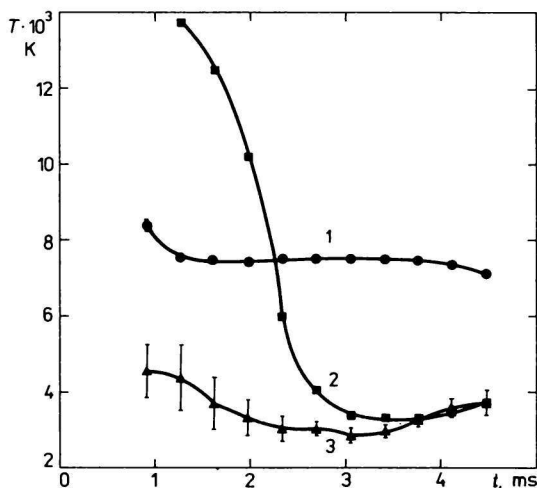


Abb. 11. Verlauf der Plasmatemperaturwerte in Abhängigkeit von der Brennperiode für die Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde.

1. Temperatur gemessen an den Zn-Linien; 2. Temperatur gemessen an den Mg-Linien in der MgO-Matrix mit ZnO-Zugabe; 3. Temperatur gemessen an den Mg-Linien in reiner MgO-Matrix.

Bei der Untersuchung der Verläufe der Temperaturwerte (Abb. 11 und 12) ist einerseits sofort zu erkennen, daß die Temperaturwerte die von den Intensitätswerten der Mg-Linienpaare und Zn-Linienpaare gewonnen wurden, einen äußerst prägnanten Unterschied aufweisen. Auf der anderen Seite zeigen auch die Temperaturwerte, die von den Intensitätswerten der Mg-Linien, die erstens für eine MgO-Matrix und zweitens für die MgO-Matrix mit ZnO-Gehalt (Abb. 11) ermittelt wurden, einen durchaus unterschiedlichen Verlauf. Die Unterschiede, die durch die Anwendung von 50 und 25 Zündungen pro Sekunde verursacht wurden, sind für die gleichen Linienpaare und Matrix schon weniger prägnant.

Der Unterschied zwischen den Temperaturwerten, die durch Zn- und Mg-Linienintensitätswerte für die reine MgO-Matrix ermittelt wurden, ist, wie schon früher nachgewiesen wurde [5], dadurch erklärbar, daß die Zn-Atome vorzugsweise im sog. heißen Plasmakern zur Anregung kommen, und die Mg-Atome durch Diffusionsprozesse in den kühleren Plasmamantel herausgedrängt wurden [20]. Das aber bedeutet, daß diese zwei Arten von Temperaturwerten gleichzeitig den Zeitablauf der Temperatur im Plasmakern und Plasmamantel veranschaulichen. Aus den Abb. 11 und 12 ist klar ersichtlich, daß die Temperatur in der Zündungsperiode im Plasmakern um ca. 1000 K höher ist und daß sich eine Gleichmäßigkeit erst nach ca. 1,2 bis 1,8 ms einstellt. Die Temperatur bleibt im Rahmen der Meßfehler bis 4,5 ms auf einem unveränderten Wert. Dagegen ist die Temperatur des kühleren Plasmamantels, hauptsächlich bei 25 Zündungen pro Sekunde (Abb. 12), nicht nur im Durchschnitt um ca. 2000 bis 3700 K niedriger, sondern im Laufe der 5 ms langen Brennperiode sinkt dieselbe langsam und die

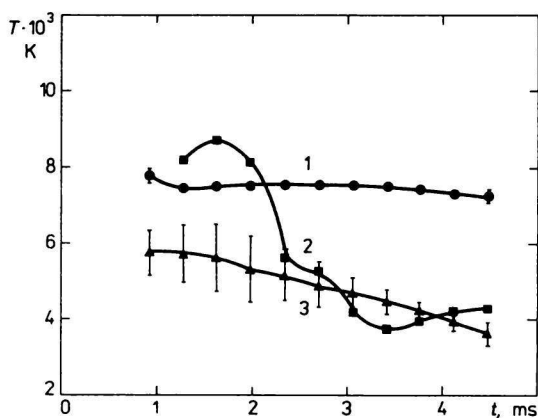


Abb. 12. Verlauf der Plasmatemperaturwerte in Abhängigkeit von der Brennperiode für die Anregung mit 25 Zündungen pro Sekunde.

1. Temperatur gemessen an den Zn-Linien; 2. Temperatur gemessen an den Mg-Linien in der MgO-Matrix mit ZnO-Zugabe; 3. Temperatur gemessen an den Mg-Linien in reiner MgO-Matrix.

Zündungsperiode wird nicht mehr von einer Erhöhung der Temperaturwerte begleitet.

Die Abänderungen der Temperaturwerte, die anhand der Mg-Atomlinien, aber in einer MgO-Matrix mit 6% ZnO-Gehalt ermittelt wurden, zeigen einen sehr kompliziert sinkenden Ablauf (Abb. 11 und 12). Bei diesen Messungen muß man sich der Tatsache bewußt sein, daß bei der Zündung durch die hohe Temperatur im Plasmakern, auch die Temperatur der Elektrodenstirnfläche erhöht wird. Dadurch ist die Verdampfung der Atome in der Zündungsperiode hoch, was gleichzeitig auch die Plasmageometrie abändert, wie schon bei der Verfolgung der Verdampfung festgestellt wurde. Nach ca. 1,6 bis 2,6 ms Brennzeit sinkt und stabilisiert sich die Kerntemperatur. Nach dieser Zeitspanne stabilisiert sich auch die Verdampfung der Zn-Atome und dadurch auch ihr Einfluß auf die Plasmageometrie. Die Temperaturwerte zeigen in der Zeitspanne von ca. 2,6 bis 4,2 ms eine quasi Stabilität, die aber in der Nachleuchtungsperiode von einem äußerst prägnanten Temperaturabfall begleitet wird (Abb. 12). Deshalb ist der Temperaturverlauf, der mit Mg-Linien und in einer MgO-Matrix mit 6% ZnO-Gehalt ermittelt wurde, weitgehend für die spektrochemischen Eigenschaften der reinen MgO-Matrix untypisch und nicht maßgebend.

Schlußfolgerung

Erstens wurde die Verdampfung von Al, Ca, Co, Fe, Mg, Si und Zn mittels der klassischen spektroskopischen Technik verfolgt. In einer 90 Sekunden langen Zeitspanne wurde nachgewiesen, daß eine 6%ige ZnO-Zugabe zu einer MgO-Matrix die Verdampfung der Al-, Ca-, Co-, Fe-, Mg- und Si-Atome bedeutend abänderte.

Der Ablauf der Temperaturwerte im Laufe der 5 ms langen Brennperiode wurde mittels der zeitauflösenden spektroskopischen Technik verfolgt. Die Auswertung der Untersuchungen weist darauf hin, daß die Temperaturwerte, die von Zn-Linienintensitäten abgeleitet wurden, für den sog. heißen Plasmakern maßgebend sind. Dagegen sind die Werte, die aus den Mg-Linienintensitäten ermittelt wurden, hauptsächlich für den kühleren Plasmamantel typisch. Die Differenz zwischen diesen zwei Reihen von Temperaturwerten beträgt im Durchschnitt 2000 bis 4000 K. An dem Ablauf der Temperaturwerte, die von den Zn-Linienintensitäten abgeleitet wurden, ist leicht zu erkennen, daß die Zündungsperiode von erhöhten Temperaturwerten, aber auch Temperaturfluktuationen begleitet wird. Dagegen aus dem Ablauf der Temperaturwerte, die von den Mg-Linienintensitäten für eine reine MgO-Matrix ermittelt wurden, ist ersichtlich, daß die Plasmatemperaturwerte in der Zeitspanne von 1,5 bis 4,5 ms nur einen leicht und monoton sinkenden Charakter besitzen.

Zum Schluß muß noch bemerkt werden, daß der 6%ige ZnO-Gehalt bereits bedeutend die Plasmageometrie beeinflußt, die eine maßgebende Auswirkung auch auf die Temperaturwerte ausgeübt hat.

Literatur

1. Matherny, M., *Z. Anal. Chem.* **209**, 293 (1965).
2. Matherny, M., Pliešovská, N. und Rybárová, Ž., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1303 (1965).
3. Matherny, M. und Poláček, J., *Chem. Zvesti* **24**, 265 (1970).
4. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 407 (1971).
5. Flórián, K., Matherny, M. und Rybárová, Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
6. Flórián, K., Juričková, V. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 421 (1971).
7. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **25**, 431 (1971).
8. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 55 (1973).
9. Flórián, K. und Matherny, M., *Chem. Zvesti* **27**, 183 (1973).
10. Matherny, M., *Proc. XVth Coll. Spectrosc. Internat.*, Vol. III, S. 253. Madrid 1969.
11. Krakovská, E. und Matherny, M., *Chem. Anal.* (Warsaw), im Druck.
12. Krakovská, E. und Matherny, M., *Zborník vedeckých prác VŠT v Košiciach*. (Sammelschrift wissenschaftlicher Arbeiten der TH in Košice.) Vol. I, 131 (1971).
13. Bardócz, A., *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, 357 (1952).
14. Bardócz, A., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica*, No. 6, 39 (1969).
15. Plško, E., *Chem. Zvesti* **17**, 285 (1963).
16. Meggers, W. F., Corliss, Ch. H. und Scribner, B. F., *Tables of Spectral-Line Intensities*, Part I, 2nd Ed. NBS Monograph 145. U.S. Department of Commerce, Washington 1975.
17. Török, T. und Zimmer, K., *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
18. Flórián, K., *Programm ECC-F-72 und Programm T/p_e-F-72*; unveröffentlichte Angaben.
19. Ornštejn, L. S. und Brinkmann, H., *Physica* (Utrecht) **1**, 797 (1934).
20. Svoboda, V., *Chem. Listy* **55**, 1035 (1961).

Übersetzt von M. Matherny