

Studium der Anregung von Emissionsspektren in der Mittelspannungsfunkenentladung. VI. Untersuchung des Anregungs- und Verdampfungsvorgangs bei der Verwendung von Cu-Schüttelektroden

K. FLÓRIÁN und N. PLIEŠOVSKÁ

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

Eingegangen am 23. März 1976

Diese Arbeit ist dem Studium des Verlaufs der Verdampfung bei kontinuierlicher Zuführung der Proben in das Plasma gewidmet, wobei sechs verschiedene Anregungsarten verfolgt werden, die sich in der Zündungszahl pro Zeiteinheit und in der Elektrodenpolarität unterscheiden.

The course of the evaporation when using a continuous method of the supply of samples into the arc plasma was investigated with six types of excitation differing in the polarity of the electrodes and the number of ignitions per time unit.

В работе изучен процесс испарения при использовании метода непрерывной подачи пробы в плазму. Пробы возбуждались шестью разными типами возбуждения, которые отличались полярностью электродов и изменением количества вспышек источника света в единицу времени.

Bei der kontinuierlichen Zuleitung der Probe in das Plasma durch die Anwendung von Cu-Schüttelektroden unterscheidet sich der Verdampfungs- und Anregungsprozeß bedeutend von demselben bei der Anregung aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode [1]. In diesem Falle gelangt das Material unmittelbar in den Zwischenelektrodenraum, u. zw. ausschließlich auf mechanische Weise, wobei es gleichzeitig zu dessen Verdampfung und zu der Anregung der die verfolgte Matrix bildenden Elemente kommt. Trotzdem können auch in diesem Falle zur Untersuchung des Verdampfungsvorgangs die Verdampfungs- und Bezugslinien angewendet werden [2], nur ist dabei der Umstand zu berücksichtigen, daß bei der Verwendung von Cu-Schüttelektroden die Verdampfung durch die Gleichmäßigkeit des Schüttens der Probe bedingt ist, die im Sinne von *Plško's* Feststellung [3] von der Schall-Stoßwelle, der Körnung des Materials und dessen Verdünnungsgrad abhängig ist. Die beiden letztgenannten Faktoren sind bei Verwendung von identischen Proben bei den verschiedenen Anregungstypen dieselben, die Schall-Stoßwelle kann jedoch bei verschiedenen Zündungszahlen, ja sogar auch

bei unterschiedlicher Elektrodenpolarität, d. h. bei verschiedenen verfolgten Anregungstypen, die eingehend in der Arbeit [4] charakterisiert wurden, unterschiedlich sein.

Zur Illustration des Charakters des Ablaufs des Verdampfungs- und Anregungsvorgangs können die Orientierungswerte der Plasmatemperatur dienen, die für die einzelnen Zeitabschnitte der Gesamtexpositionsdauer bestimmt wurden. Die gebräuchlichste Methode ist die *Ornštejnsche* Zwei-Linien-Methode [5]. Als das geeignetste Spektrallinienpaar für das gegebene Material erscheint im Sinne der Schlußfolgerungen der Arbeit [6] das Ionen-Spektrallinienpaar Fe, welches ursprünglich von *Sobolev* [7] vorgeschlagen wurde und zusammen mit den wichtigsten Angaben in Tabelle 1 angeführt ist. Die Gleichung für die Berechnung der Plasmatemperatur nimmt dann in diesem konkreten Falle folgende Gestalt an

$$T = \frac{5191}{0,51 - \Delta Y} \text{ [K]} \quad (1)$$

In Übereinstimmung mit den Feststellungen der Arbeit [6] wird es sich natürlicherweise lediglich um Orientierungswerte handeln, da die Bestimmung der Temperaturwerte mit dieser Methode in bedeutendem Maße vom verwendeten thermometrischen Element, sowie auch vom Maße der radialen und axialen Verteilung des thermometrischen Elements im Plasma abhängig ist. Im gegebenen Falle ist jedoch diese Bestimmung der Temperaturwerte ausreichend, da es sich ja eigentlich nur um die Gewinnung von gegenseitig vergleichbaren Werten für mehrere Anregungstypen handelt und nicht um die Charakterisierung eines einzigen Anregungsvorgangs.

Tabelle 1

Grundcharakteristika des bei der Bestimmung der Plasmatemperaturwerte benützten Ionen-Spektrallinienpaars

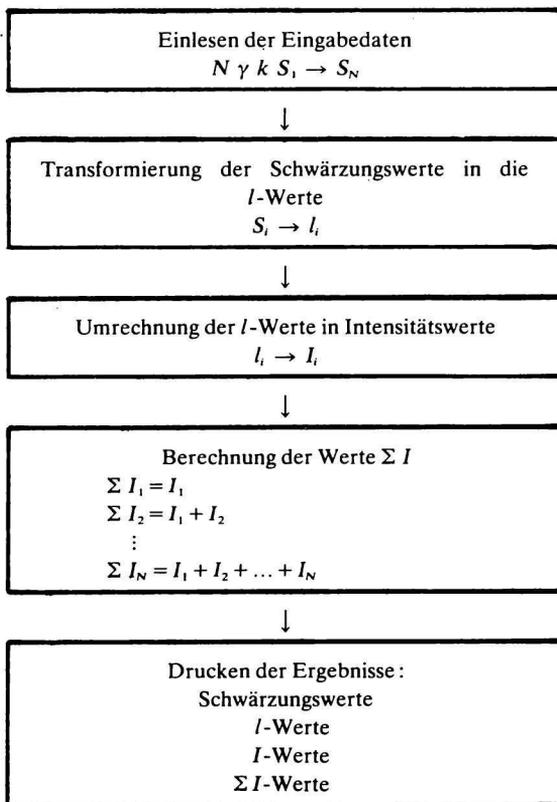
Element und Charakter	Wellenlänge nm	Anregungspotential eV	Übergangswahrscheinlichkeit, $g \cdot A$ $10^8 \cdot \text{s}^{-1}$
Fe II	256,25	5,82	136,0
Fe II	258,59	4,79	42,0

Experimenteller Teil

Die allgemeinen, optischen und Anregungsbedingungen sind identisch mit den in der Arbeit [4] angeführten und in der Arbeit [8] ergänzten Bedingungen. Für die Gewinnung der zur Konstruierung der Verdampfungs- und Bezugskurven dienenden Spektren wurde

eine Methode angewandt, welche eine in den Spektrographen PGS-2 eingebaute T-Blende benützt [1], wobei neun Expositionen zu jeweils fünf Sekunden vorgenommen wurden. Die Auswertung der Spektren erfolgte auf die in der Arbeit [1] beschriebene Weise, die Werte der Spektrallinienintensitäten I resp. die Werte der sog. Integralintensitäten ΣI wurden für die einzelnen verfolgten Spektrallinien der analytischen Elemente (Al, Ca, Fe und Si) der MgO-Matrix (Sintermagnesia) und des Co-Bezugselements unter Verwendung des Programms *ECC-F-72* berechnet (Schema 1).

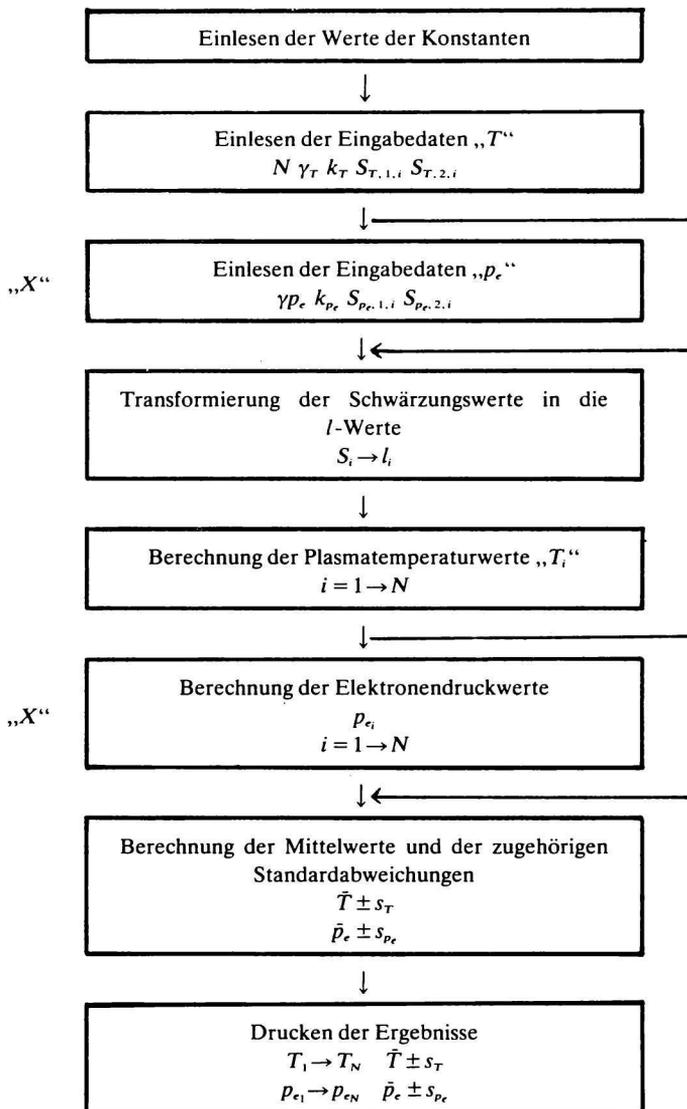
Aus den in Tabelle 1 angeführten gemessenen Schwärzungswerten des Fe-Ionen-Spektrallinienpaars wurden unter Anwendung des Programms *T, p_e-F-72* (Schema 2) die Temperaturwerte für die einzelnen verfolgten Zeitabschnitte der Gesamtexpositionsdauer berechnet. Sämtliche oben angeführten Angaben wurden als Durchschnittswerte aus fünf wiederholten Expositionen für alle sechs verfolgten Anregungstypen gewonnen. Die gewon-



Schema 1

Ideeschema des Programms *ECC-F-72*.

N — Anzahl der Expositionen, γ — Steilheit der Eichkurve der photographischen Emulsion, k — Transformationskonstante der I -Transformation.



Schema 2

Ideeschema des Programms T, p_e -F-72.

N — Anzahl der wiederholten Messungen; die Angaben mit dem Subskriptum „ T “ beziehen sich auf die Berechnung der Plasmatemperaturwerte, die Angaben mit dem Subskriptum „ p_e “ beziehen sich auf die Berechnung des Elektronendrucks. Die Angaben mit dem Index „1“ hängen mit der ersten Spektrallinie und die Angaben mit dem Index „2“ mit der zweiten Spektrallinie des benützten Linienpaares zusammen.

Wenn es sich nur um die Berechnung von Temperaturwerten handelt, entfallen die Blocks mit der Bezeichnung „ X “.

nenen Abhängigkeiten $I = f[t]$ (Verdampfungskurven) befinden sich auf den Abb. 1 bis 4; die Abhängigkeiten $\Sigma I_x = f[\Sigma I_R]$ (Bezugskurven) bringen für einige typische Fälle die Abb. 5 und 6. Die für die einzelnen Zeitabschnitte berechneten Plasmatemperaturwerte veranschaulicht Abb. 7.

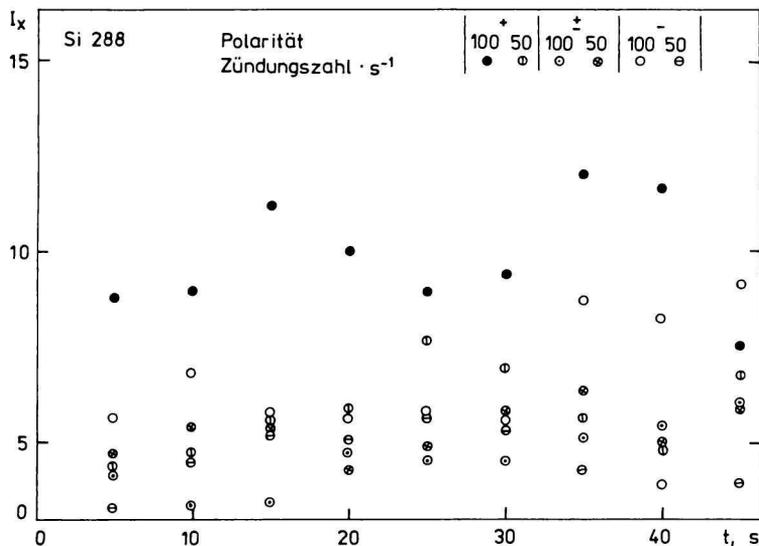


Abb. 1. Abhängigkeiten $I = f[t]$ für die Spektrallinie Si 288 bei allen verfolgten Anregungsarten.

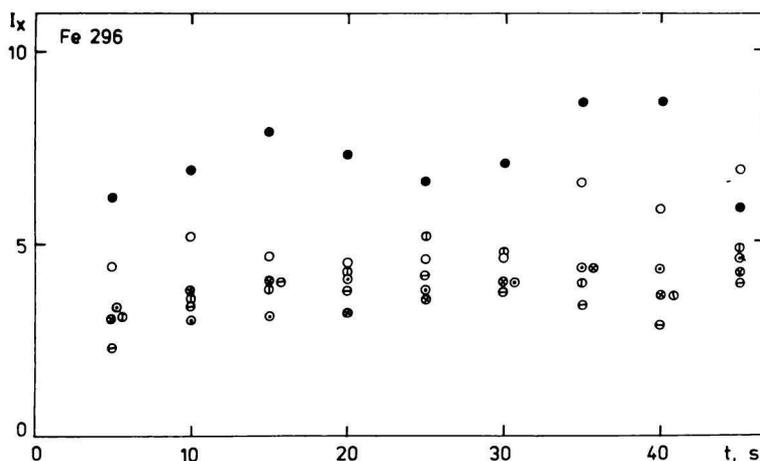


Abb. 2. Abhängigkeiten $I = f[t]$ für die Spektrallinie Fe 296 bei allen verfolgten Anregungsarten.

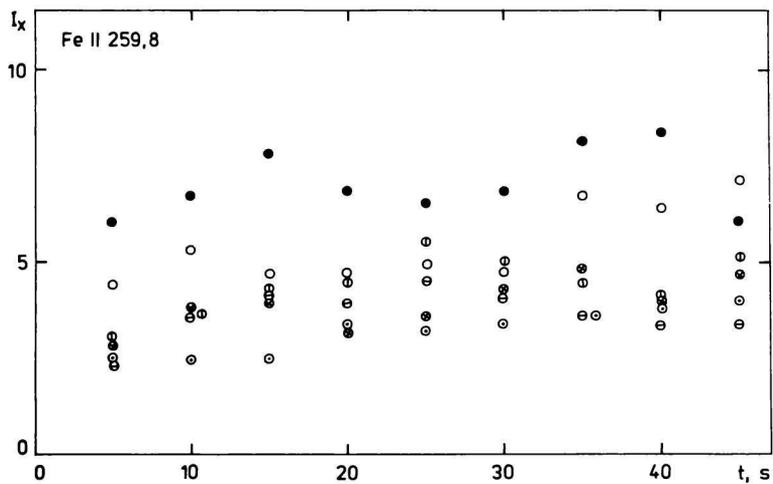


Abb. 3. Abhängigkeiten $I = f(t)$ für die Spektrallinie Fe II 259,8 bei allen verfolgten Anregungsarten.

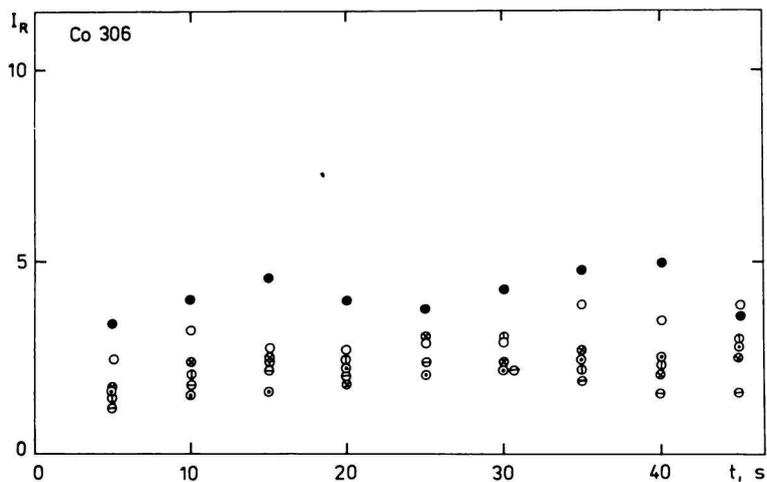


Abb. 4. Abhängigkeiten $I = f(t)$ für die Spektrallinie Co 306 bei allen verfolgten Anregungsarten.

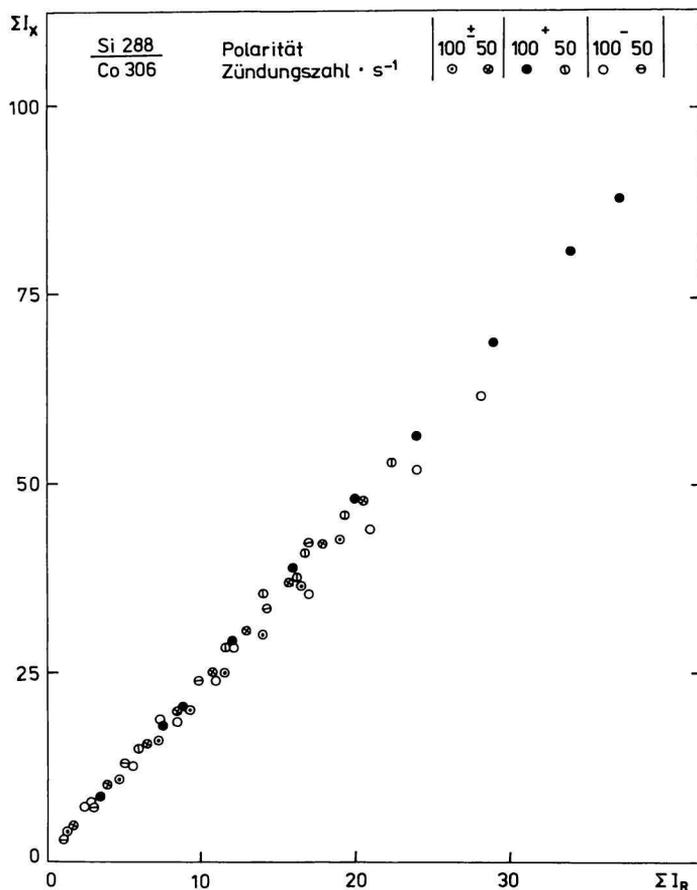


Abb. 5. Verlauf der Bezugskurven für das Spektrallinienpaar Si 288/Co 306 bei allen untersuchten Anregungsarten.

Diskussion

Der Verlauf der Abhängigkeiten $I = f[t]$, d. h. der Verdampfungskurven deutet darauf hin, daß die Materialzufuhr in den Zwischenelektrodenraum und die darauffolgende Verdampfung der Komponenten im Zeitabschnitt von der 10. bis 30. Sekunde im Rahmen des Meßfehlers mehr oder weniger gleichmäßig verläuft. Vor und nach dem genannten Zeitabschnitt kommt es in der Mehrzahl der Fälle zu prägnanteren Veränderungen der Intensitätswerte der verfolgten Spektrallinien. Am ausgeprägtesten tritt diese Erscheinung bei der Spektrallinie Si 288 auf (Abb. 1), bei welcher insgesamt die höchsten Intensitätswerte erreicht wurden. Die

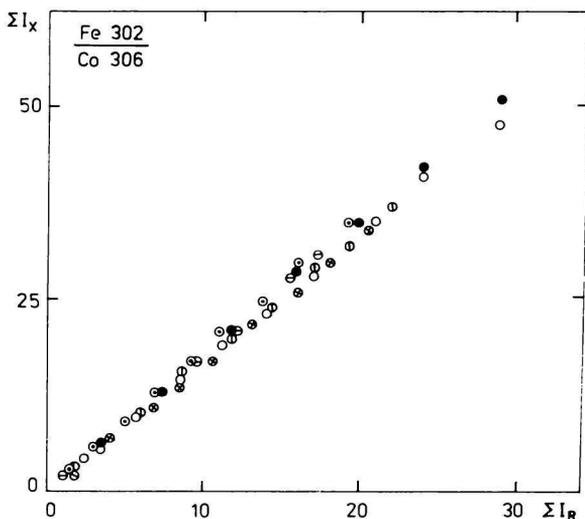


Abb. 6. Verlauf der Bezugskurven für das Spektrallinienpaar Fe 302/Co 306 bei allen untersuchten Anregungsarten.

Intensitätsänderungen der analytischen Spektrallinien in der Zeitfunktion werden von ähnlichen Intensitätsänderungen der Spektrallinie des Co-Bezugselements begleitet. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die größten Intensitätswerte der verfolgten Spektrallinien bei der Anwendung der polarisierten Entladung (+ oder – Polarität der Trägerelektrode) und bei 100 Zündungen pro Sekunde erreicht werden; die niedrigsten Intensitätswerte werden bei abwechselnder \pm Polarität der Elektroden erreicht. Das bedeutet jedoch, daß das Schütten des Materials bei der Verwendung von Schüttelektroden sowie auch die darauffolgende Verdampfung bei der Entladung mit gleichgerichteten Impulsen günstiger verläuft. Eine Verminderung der Zündungszahl von 100 auf 50 pro Sekunde führt in allen Fällen zu einer Erniedrigung der Intensitätswerte der verfolgten Spektrallinien, was sich einmal durch die Verringerung des Schüttmaßes infolge der Verringerung des Effekts der Stoßwelle, und zum zweiten durch die Verringerung der gesamten Anregungsenergie infolge der Verlängerung der nach der Zündung folgenden Pause erklären läßt, wie es aus den Angaben in Tabelle 2 ersichtlich ist.

Der Verlauf der auf den Abb. 5 und 6 dargestellten Bezugskurven für die Spektrallinienpaare Si/Co resp. Fe/Co, mit dem auch der Verlauf der Spektrallinienpaare Ca/Co und Al/Co völlig identisch ist, bestätigt mit seinem linearen Charakter die Proportionalität der Verdampfung der analytischen Elemente und des Co-Bezugselements. Die Unterschiede in der Verdampfung bei der Anwendung ausgerichteter Impulse einerseits, und der Anwendung wechselnder \pm Polarität andererseits, sind nur bei 100 Zündungen pro Sekunde ausgeprägt; nach

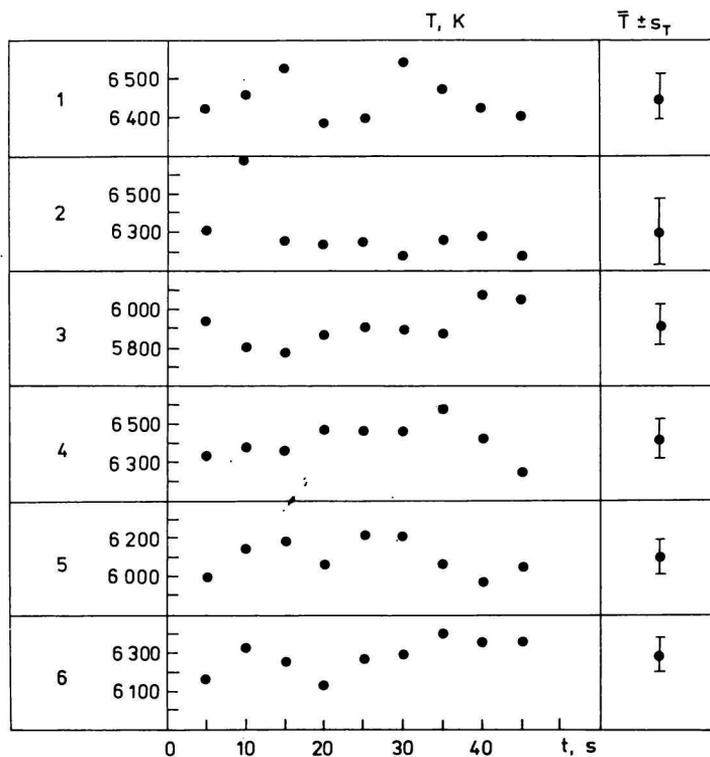


Abb. 7. Veränderungen der Plasmatemperaturwerte in Abhängigkeit von der Zeit für die einzelnen verfolgten Anregungsarten.

	1	2	3	4	5	6
Polarität der Trägerelektrode	+	-	±	+	-	±
Zündungszahl · s ⁻¹	100	100	100	50	50	50

Tabelle 2

Dauer der Brennzeiten und der nachfolgenden Pausen in Abhängigkeit von der Polarität der Elektroden und der Zündungszahl pro Sekunde

Zündungszahl · s ⁻¹	Polarität der Trägerelektrode			1. Zündung	1. Pause	2. Zündung	2. Pause
	+	±	-				
100	+	±	-	5	5	5	5
50	+	-		5	15	5	15
50	±			5	5	5	25

Herabsetzung der Zündungszahl auf 50 pro Sekunde verschwinden im wesentlichen diese Unterschiede. Diese Tatsache läßt sich durch die bereits oben erörterten Veränderungen erklären, die die Verringerung der Zündungszahl begleiten und die offensichtlich markanter sind als die Änderungen, die als Folge der Polaritätsänderungen der Elektroden auftreten.

Die den Verlauf des Verdampfungsvorgangs charakterisierenden Abhängigkeiten werden durch den zeitabhängigen Verlauf der Temperaturwerte ergänzt, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist. Die angeführten Abhängigkeiten zeugen davon, daß die Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde bei – Polarität der Trägerelektrode, mit Ausnahme des Zeitabschnittes von 10 Sekunden, den gleichmäßigsten Anregungstyp darstellt. Aber auch der Verlauf der Abhängigkeiten $T=f[t]$ für die anderen verfolgten Anregungsarten liegt im Rahmen des gewöhnlichen Fehlers bei der angewandten Methode der Temperaturbestimmung, wovon die Standardabweichungen der Temperaturmittelwerte — berechnet aus den Angaben für die einzelnen Zeitabschnitte — zeugen (rechter Teil der Abb. 7).

Bei der Anregung mit 100 Zündungen pro Sekunde werden bei der Anwendung von gleichgerichteten Impulsen (+, resp. – Polarität der Trägerelektrode) immer höhere Temperaturwerte erzielt als bei der \pm Polarität. Bei der Anregung mit 50 Zündungen pro Sekunde ist diese Tatsache weniger ausgeprägt. Die oben diskutierten Angaben sind nur als Orientierungswerte aufzufassen, da deren Bestimmungsgenauigkeit in vielem auch von der Plasmageometrie abhängig ist, die im Falle der verfolgten Anregungstypen von Fall zu Fall bedeutenden Änderungen unterliegt. Ausgeprägte Unterschiede in der Geometrie des Plasmas sind gerade zwischen der Anregung mit gleichgerichteten Impulsen, und der Anregung mit \pm Polarität zu beobachten.

Schlußfolgerung

Abschließend kann aufgrund der erzielten Ergebnisse festgestellt werden, daß bei der kontinuierlichen Zufuhr der Probe in das Plasma mittels Cu-Schüttelektroden die Zuleitung der Probe verhältnismäßig gleichmäßig erfolgt und eine gleichmäßige Verdampfung bewirkt. Infolgedessen, daß das Material ausschließlich auf mechanischem Wege in den Zwischenelektrodenraum gelangt, wird der enorm hohe Anstieg des Intensitätszuwachses der einzelnen Spektrallinien beseitigt, der bei der Mittelspannungsfunkenentladung bei Verwendung von Graphit-Trägerelektroden mit Bohrung in den ersten Sekunden der Exposition zu beobachten ist.

Ebenso, wie bei der Verdampfung der Probe aus der Bohrung der Graphit-Trägerelektrode, ist ein Einfluß der Veränderung der Anregungsart auf die Größe des Intensitätszuwachses in den einzelnen Zeitabschnitten zu beobachten. Diese

Tatsache ist jedoch durch den Charakter der verglichenen Anregungsarten bedingt.

Die Verfasser danken Herrn Doz. M. Matherny, CSc., für viele wertvolle Bemerkungen.

Literatur

1. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 306 (1974).
2. Plško, E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
3. Plško, E., *Chem. Zvesti* **17**, 285 (1963).
4. Flórián, K., *Chem. Zvesti* **28**, 204 (1974).
5. Ornštejn, L. S. und Brinkmann, H., *Physica (Utrecht)* **1**, 797 (1934).
6. Flórián, K., Matherny, M. und Rybárová, Ž., *Chem. Zvesti* **25**, 415 (1971).
7. Sobolev, N. N., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **13**, 5 (1943).
8. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Chem. Zvesti* **31**, 197 (1977).

Übersetzt von H. Seidel