

Zusammenhang zwischen Plasmatemperatur und Elektronendruck bei Wechselstromanregung*

Ž. RYBÁROVÁ

*Institut der chemischen Grundlagen der Metallurgie der Technischen Hochschule,
Košice*

Eingegangen am 18. Juli 1970

Es wurden die Plasmatemperatur und der Elektronendruck im Wechselstromabreißbogen bei kontinuierlicher Zufuhr von Pulvermaterial in den Entladungsraum gemessen. Für diese Bedingungen wurde eine allgemeingültige Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Elektronendruck festgestellt.

The temperature of plasma and the electron pressure in alternating current breaking arc were measured at continuous feed of the powder material into the discharge space. Under these conditions, a general temperature—electron pressure relationship was found out.

Um das Plasma vollständig zu charakterisieren, muß man nicht nur dessen Temperatur, sondern auch den Elektronendruck kennen. Beide Werte sind für eine bestimmte Anregungsart von der Gaszusammensetzung im Entladungsraum abhängig. Bisher wurde der Zusammenhang des Elektronendruckes und der Temperatur überwiegend für den Gleichstrombogen bei Anregung der Probe studiert [1–4], wobei die Pulverprobe entweder in der Elektrodenbohrung untergebracht wurde, oder diese die Form eines Preßlings besaß. Die von verschiedenen Verfassern gewonnenen Abhängigkeiten sind gegensätzlich. *Boumans* [3] gewann für den Gleichstrombogen die Abhängigkeit

$$\log p_e = 5,92 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \log T - 17,81 \quad (1)$$

während *Berthelot* [4] ebenfalls für den Gleichstrombogen folgende Abhängigkeit (2) fand

$$\log p_e = -4,40 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \log T - 8,50. \quad (2)$$

In vorliegender Arbeit wird die Abhängigkeit der Temperatur von dem Elektronendruck im Wechselstromabreißbogen bei kontinuierlicher Zufuhr von Pulvermaterial in den Entladungsraum mit Hilfe von Kupfer-Schüttelektroden nach *Czakow* [5] studiert.

* Vorgetragen an der Sommer-Universität der Emissionsspektrochemie, August 1967, Košice, Tschechoslowakei.

Experimenteller Teil

Zwecks der Gewinnung des Bogenplasmas von verschiedenen Temperaturen wurden 8 Modellgemische aus Graphitpulver und einer Matrix mit unterschiedlichem Ionisationspotential, bzw. des Puffers in dem in Tabelle 1 angeführten Verhältnis zubereitet. Die Gemische enthielten auch eine vorher ausgetriebene Menge von Zinkoxid und Magnesiumoxid. Die Spektren wurden unter den in Tabelle 2 angeführten Bedingungen aufgenommen. Zur Temperaturbestimmung wurden Zn-Spektrallinien und zur Bestimmung des Elektrodendruckes Mg-Spektrallinien verwendet. Die Spektrallinien und deren Parameter laut Literaturangaben [3, 6] sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 1

Mischungsverhältnisse

Mischungsnummer	Matrix	Puffer Li ₂ CO ₃	Graphitpulver
<i>I</i>	—	—	1
<i>II</i>	SiO ₂ -1	—	1
<i>III</i>	SiO ₂ -1	2	3
<i>IV</i>	BaCO ₃ -1	—	4
<i>V</i>	CaCO ₃ -1	—	1
<i>VI</i>	Li ₂ CO ₃ -1	—	1
<i>VII</i>	Li ₂ CO ₃ -1	—	4
<i>VIII</i>	K ₂ CO ₃ -1	—	1

Tabelle 2

Bedingungen der Anregung

A. Allgemeine und optische Angaben

Spektrograph	PGS-2, $m = 2$, einfacher Durchgang
Abbildungsart	Dreilinsen — mit Zwischenabbildung
Abgrenzungsblende	5 mm
Spaltbreite	0,040 mm
Elektrodenmaterial	Elektrolytkupfer; in einem Spezialhalter mit Wasserkühlung befestigte Elektroden
Trägerelektrode	Schütttelektrode nach <i>Czakow</i> , \varnothing 6 mm mit 5 Öffnungen von \varnothing 1,1 mm; Elektrodenlänge 60 mm
Gegenelektrode	kupferne, zylindrische, \varnothing 6 mm, Länge 60 mm
Zwischenelektrodenentfernung	4 mm
Emulsionsart	ORWO WU-3
Entwickler	Agfa-FF, 10 Minuten bei 20°C

B. Anregungsparameter

Anregungsart	Wechselstromabreißbogen mit Hochfrequenzzündung
Anregungsquelle	BIG-100
Netzspannung	220 V
Effektive Intensität	5 A
Zündungsphase	$\lambda/4$
Zündungszahl	10/sec

Tabelle 3

Linien für die Temperaturmessung

Element	Wellenlänge [Å]	$A \cdot g_{Zn1} / A \cdot g_{Zn2}$	Anregungs- spannung [eV]	Ionisations- spannung [eV]
Zn I	3075,9		4,01	9,39
Zn I	3072,06	380	8,08	9,39
Zn I	3282,33	1810	7,75	9,39

Linien für die Elektronendruck-Bestimmung

Element	Wellenlänge [Å]	A [s ⁻¹]	g	Anregungs- spannung [eV]	Ionisations- spannung [eV]
Mg I	2779,8	$6,2 \cdot 10^8$	8	7,14	7,64
Mg I	2852,1	$4,6 \cdot 10^8$	3	4,33	7,64
Mg II	2795,5	$2,6 \cdot 10^8$	4	4,41	7,64

Ergebnisse und Diskussion

Da die Plasmatemperatur möglichst wenig durch Anwesenheit des Elements, mit dessen Hilfe die Temperatur gemessen wird, beeinflusst sein sollte, wurde Zink wegen seines hohen Ionisationspotentials verwendet. Der hauptsächliche Nachteil dieses thermometrischen Elements — seine hohe Flüchtigkeit — bereitete kein Hindernis bei dieser Art der Probenzufuhr in den Entladungsraum. Durch Einsetzung des konstanten Wertes des verwendeten Atomlinienpaares in die durch *Ornstein* [7] gegebene Beziehung

$$T = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\log \frac{I_1}{I_2} - \log \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1}} \quad (3)$$

gewann man für das Paar Zn I 3075,9 und Zn I 3072, bzw. Zn I 3282,3 die Gleichung, aus welcher die Temperatur berechnet wurde. Die Durchschnittswerte sind in Tabelle 4 angeführt. Diese führt ferner die Standardabweichungen s_T an, welche — wie aus Abb. 4 hervorgeht — mit der sich erhöhenden Plasmadurchschnittstemperatur ansteigen.

Tabelle 4

Mischungsnummer	$T \pm s_T$ [°K]	$5040/\bar{T}$	$\Delta \bar{Y} \pm s_{\Delta Y}$	n
I	6780 ± 42	0,743	$1,129 \pm 8,45 \cdot 10^{-2}$	9
II	6561 ± 21	0,768	$1,043 \pm 5,47 \cdot 10^{-2}$	8
III	5770 ± 18	0,873	$0,765 \pm 6,15 \cdot 10^{-2}$	12
IV	6253 ± 24	0,806	$1,090 \pm 4,55 \cdot 10^{-2}$	6
V	6154 ± 33	0,820	$0,835 \pm 6,00 \cdot 10^{-2}$	8
VI	5919 ± 51	0,851	$0,800 \pm 8,00 \cdot 10^{-2}$	9
VII	5898 ± 22	0,855	$0,860 \pm 4,22 \cdot 10^{-2}$	6
VIII	5481 ± 12	0,919	$0,855 \pm 7,90 \cdot 10^{-2}$	10

Bei Berechnung des Elektronendruckes wird aus der *Saha*-Gleichung [8], die sich auf das Verhältnis der Intensitäten der Ionen- und Atomlinie von Magnesium bezieht, ausgegangen. Für das Intensitätenverhältnis dieser Linien gilt die Beziehung

$$\log \frac{I_{II}}{I_I} + \log p_e = - \frac{5040}{T} (V_i + E_{II} - E_I) + \log \frac{\lambda_{I} g_{II} A_{II}}{\lambda_{II} g_I A_I} + \frac{5}{2} \log T - 6,18. \quad (4)$$

Die berechneten Durchschnittswerte von gemessenen ΔY sowie deren Standardabweichungen für verschiedene Mischungen sind in Tabelle 4 enthalten. Sie gibt außerdem auch die Anzahl der bei jeder Mischung durchgeführten Messungen an (n).

Zeichnet man die Werte von ΔY und die Werte von $5040/\bar{T}$ in das Diagramm ein, so kann auch trotz großer Streuung von ΔY -Werten eine Gerade im Diagramm konstruiert werden. Die Gleichung der Schätzungsgeraden wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate aus Durchschnittswerten von ΔY und $5040/\bar{T}$ berechnet, da diese Abhängigkeit als eine lineare betrachtet werden kann (Abb. 1).

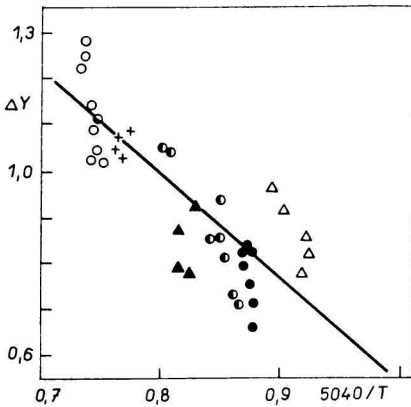


Abb. 1. Einzelmessungen ΔY gegen $5040/\bar{T}$ aufgetragen.
Die Mischungsnummer I. \circ ; II. $+$; III. \bullet ; V. \blacktriangle ; VI. \odot ; VIII. \triangle .

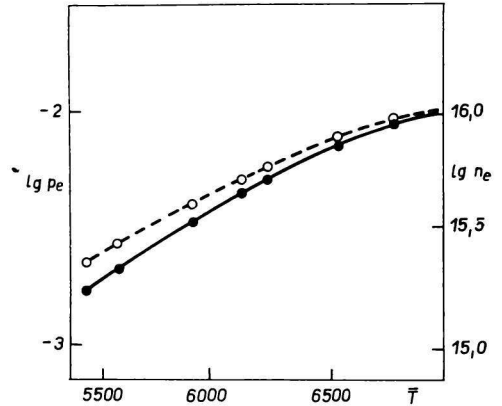


Abb. 2. Mittelwerte $\lg p_e$ [atm] und $\lg n_e$ [cm^{-3}] gegen \bar{T} [$^{\circ}\text{K}$] aufgetragen.
— $\lg p_e$; - - - $\lg n_e$.

Für die Abhängigkeit von ΔY von der Temperatur wurde der Ausdruck (5) gefunden

$$\Delta Y = -2,085 \frac{5040}{T} + 2,65. \quad (5)$$

Unter Einsetzung der gefundenen Abhängigkeit in die Gleichung (4) wurde die gesuchte Abhängigkeit des Logarithmus des Elektronendruckes von der Temperatur gewonnen

$$\log p_e = -2,83 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \log T - 9,51. \quad (6)$$

Tabelle 5

Mischungsnummer	$\log p_e$	p_e	$\log n_e$	n_e
I	-2,052	$8,87 \cdot 10^{-3}$	15,9827	$9,60 \cdot 10^{15}$
II	-2,146	$7,14 \cdot 10^{-3}$	15,9047	$8,02 \cdot 10^{15}$
IV	-2,300	$5,01 \cdot 10^{-3}$	15,7697	$5,89 \cdot 10^{15}$
V	-2,358	$4,39 \cdot 10^{-3}$	15,7187	$5,24 \cdot 10^{15}$
VI	-2,484	$3,28 \cdot 10^{-3}$	15,6077	$4,05 \cdot 10^{15}$
VIII	-2,764	$1,72 \cdot 10^{-3}$	15,3630	$2,31 \cdot 10^{15}$

Nach der Gleichung (6) wurden die Berechnungen von $\log p_e$ und p_e für alle Mischungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Ferner wurden die Werte des Elektronendruckes nach der Gleichung (7) auf die Elektronenkonzentrationen n_e umgerechnet

$$\log n_e = 21,8657 + \log \frac{p_e [\text{atm}]}{T [^\circ\text{K}]} \quad (7)$$

Diesbezügliche Werte sind auch in Tabelle 5 angeführt und graphisch auf Abb. 2 dargestellt. Abb. 3 gibt die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Elektronendruckes von der Temperatur wieder.

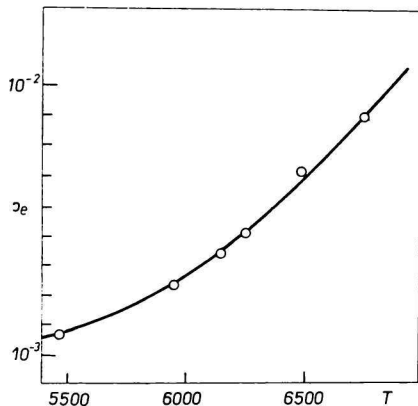


Abb. 3. Elektronendruck p_e [atm] gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Schwankung der Temperatur ist zum Unterschied von der Schwankung der Werte von ΔY sehr gering. Standardabweichungen übersteigen nicht 1% des Wertes der absoluten Plasmatemperatur. Die Abhängigkeit von s_T von T ist linear, was aus Abb. 4 hervorgeht.

Eine völlig andere Abhängigkeit gewinnt man, wenn man s_{AY} gegen T aufzeichnet (Abb. 5). Diese Abhängigkeit zeigt keinen funktionellen Zusammenhang zwischen den Werten von s_{AY} und der Temperaturwerten T . Die s_{AY} -Werte, bezogen auf den Wert von ΔY , bewegen sich in einem größeren Bereiche, u. zw. von 4 bis 10%. Man kann daraus folgern, daß der ΔY -Wert und daher auch der Elektronendruck durch die Dampfdichte beeinflusst werden. Da sich die gemessenen ΔY -Werte, wie

sie in Tabelle 4 angeführt sind, bei den Mischungen, die Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle enthalten, wenig untereinander unterscheiden, wurde der Fischer—Snedecor-Test zur Bewertung von zwei Mittelwerten [9] durchgeführt, allerdings unter der Voraussetzung, daß die Standardabweichungen dieser Mittelwerte als gleich

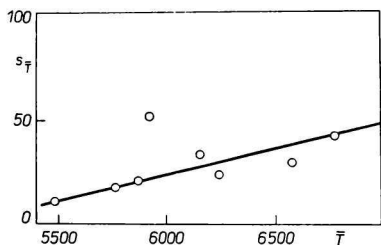


Abb. 4. Standardabweichung s_T der Temperatur gegen \bar{T} aufgetragen.

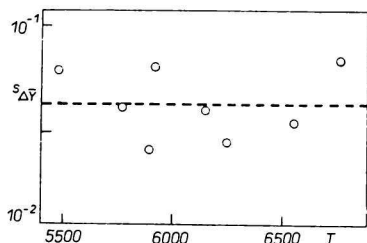


Abb. 5. Standardabweichung $s_{\Delta \bar{Y}}$ gegen \bar{T} aufgetragen.

betrachtet werden können. Diese Voraussetzung wurde verifiziert und man stellte fest, daß sich die Werte von $\Delta \bar{Y}$ bei den Alkalimetallen enthaltenden Mischungen signifikant von den Werten, die mit Mischungen ohne Alkalimetallen gewonnen wurden, unterscheiden.

Es ist zu bemerken, daß man bei der Anregung von den C + ZnO + MgO enthaltenden Mischungen von einer Temperatur des Kohlenbogens nicht sprechen kann, weil dieser Kohlenbogen eine beträchtliche Menge von Cu-Dämpfen aus verwendeten Schüttelektroden enthält.

Abschließend kann gesagt werden, daß bei gegebener Anregungsart der Elektroendruck eine Temperaturfunktion ist und auf Grund gefundener Abhängigkeit einfach berechnet werden kann. Die Abhängigkeit stimmt dem Charakter nach mit den Feststellungen von Berthelot [4] und Samsonova [10] überein, steht jedoch im Gegensatz zu Arbeiten von Boumans [1—3].

Der Verfasser ist mit Dank für anregende Ideen Herrn Doz. Ing. E. Plško, DrSc., von dem Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava verbunden.

Literatur

1. Boumans P. W. J. M., IX. Colloquium Spectrosc. Internat., Lyon 1961.
2. Boumans P. W. J. M., Dissertation. Universität Amsterdam, 1961.
3. Boumans P. W. J. M., Rouws C. J. J., Collect. Czech. Chem. Commun. **4**, 1268 (1965).
4. Berthelot C., Spectrochim. Acta **19**, 1323 (1963).
5. Czakov J., Chem. Anal. (Warsaw) **5**, 35 (1960).
6. de Galan L., Dissertation. Universität Amsterdam, 1965.
7. Ornstein L. S., Brinkmann H., Physica **1**, 797 (1934).
8. Saha M. N., Phil. Mag. **40**, 472 (1920).
9. Felix M., Bláha K., Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu. (Mathematisch-statistische Methoden in der chemischen Industrie.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1962.
10. Samsonova Z. N., Opt. Spektrosk. **12**, 466 (1962).

Übersetzt von Ž. Rybárová