



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

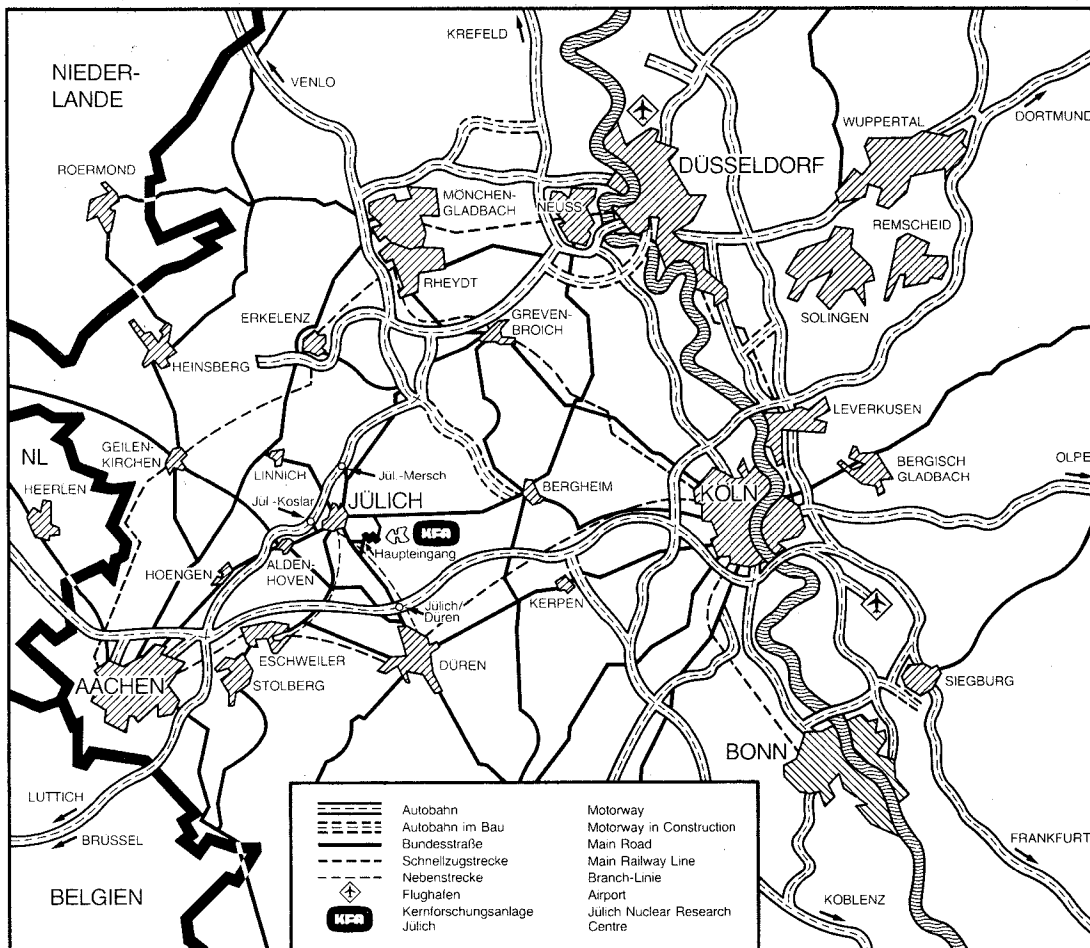
Institut für Reaktorwerkstoffe

**Untersuchungen am Zweiplasmenbogen
im Graphitzylinder**

von

C. Arens, M. Mazurkiewicz und H. Nickel

Jül - 1891
Januar 1984
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1891

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül- 1891

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Untersuchungen am Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder

von

C. Arens, M. Mazurkiewicz und H. Nickel

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

INVESTIGATIONS OF THE DOUBLE PLASMA ARC IN A GRAPHITE TUBE

BY

C. ARENS*

M. MAZURKIEWICZ

H. NICKEL

ABSTRACT

In atomic emission spectroscopy, the double plasma arc in a graphite tube presents an advanced arc source for analysis of powders and solutions. The sample to be analysed is evaporated and excited by two 10 A dc-arcs, a graphite tube surrounding the arc arrangement. Under the influence of the graphite tube the particle residence time in the Plasma is substantially increased.

This report presents some investigations of the operative mechanism of the graphite tube and of the influence of various discharge atmospheres on line intensities. The aim of these investigations was to optimize evaporation and excitation conditions for the analysis of graphitic reactor materials.

During the arc discharge, sample material is deposited on the inner tube wall. The tube has reflector-like properties and the material is re-transferred from the tube into the plasma where it is once more excited. Although elements with favourable thermochemical properties can re-evaporate from the hot tube wall (1870 K) into the plasma, the material re-transfer is principally caused by the corrosion of the graphite tube, which affects all elements alike.

An argon/oxygen mixture (Ar/O₂ 1:1, flow rate 600 ml/min) was found to be the optimal discharge atmosphere. The exposure time for the registration of spectra was 20 s in air and 30 s in other discharge atmospheres. The plasma region immediately adjacent to the anode was best suited for analytical evaluation.

UNTERSUCHUNGEN AM ZWEIPLASMENBOGEN IM GRAPHITZYLINDER

VON

C. ARENS*

M. MAZURKIEWICZ

H. NICKEL

KURZFASSUNG

Der Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder ist eine fortgeschrittene Bogenlichtquelle in der Atomemissionsspektroskopie zur Pulver- und Lösungsanalyse. Die Verdampfung und Anregung des Probenmaterials erfolgt mit Hilfe von zwei 10 A - Gleichstrombögen. Ein Graphitzylinder umgibt die Bogenanordnung. Unter dem Einfluß des Graphitzylinders verlängert sich die Teilchenverweilzeit im Plasma beträchtlich.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders sowie zum Einfluß verschiedener Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen war es, optimale Verdampfungs- und Anregungsbedingungen für die Analyse graphitischer Reaktorwerkstoffe zu finden.

Während des Bogenbrandes schlägt sich Probenmaterial auf der Zylinderinnenwand nieder. Der Zylinder hat reflektorähnliche Eigenschaften, da dieses Material vom Zylinder ins Bogenplasma zurücktransportiert wird, wo es erneut angeregt wird. Elemente mit günstigen thermochemischen Eigenschaften können vom heißen Zylinder (1870 K) ins Plasma zurückverdampfen und dort neu angeregt werden. Maßgeblich erfolgt der Materialrücktransport jedoch durch die Korrosion des Graphitzylinders. Dieser Effekt wirkt auf alle Elemente gleichartig.

Als optimale Entladungsatmosphäre ergab sich ein Argon/Sauerstoff-Gemisch (Ar/O_2 1:1, Durchfluß 600 ml/min). Die Belichtungszeit für die Aufnahme von Spektren betrug in Luft 20 s, in anderen Entladungsatmosphären 30 s. Zur analytischen Auswertung eignet sich besonders die Plasmazone unmittelbar über der Anode.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
1.1 Die Bedeutung des Zweiplasmenbogens im Graphit- zylinder	1
1.2 Zielsetzung	3
2. <u>Theoretische Grundlagen</u>	5
2.1 Pyrometrische Temperaturmessung	5
2.2 Thermochemische Berechnungen	8
2.3 Emissions-Spektralanalyse	12
2.3.1 Entstehung der Spektren, grundlegende Gleichungen	13
2.3.2 Photographische Registrierung der Spektren	20
3. <u>Apparative Ausrüstung und Versuchsbedingungen</u>	23
3.1 Zweiplasmenbogen	23
3.2 Zusammensetzung der Probensubstanzen	27
3.3 Spektrograph und Abbildungsverhältnisse	29
3.4 Weitere Apparaturen, Meßeinrichtungen und Verfahrenswesen	31
3.4.1 Lichtbogenanregung	31
3.4.2 Pyrometer	32
3.4.3 Meßschreiber	32
3.4.4 Entladungsgase und Durchflußmengenmesser	32
3.4.5 Plattenmaterial und Entwicklungsprozeß	33
3.4.6 Mikrodensitometer und Zubehör	33
3.4.7 Rechenprogramme	34
3.4.8 Schnellkamera und verwendetes Filmmaterial	34
4. <u>Experimente, Berechnungen und Ergebnisse</u>	35
4.1 Zylindertemperatur	35
4.1.1 Temperaturverteilung auf der Zylinderoberfläche	35
4.1.2 Ermittlung der Zylinderinnentemperatur	39
4.1.3 Diskussion der Ergebnisse	40

	<u>Seite</u>
4.2	Thermochemische Berechnungen 42
4.2.1	Chemische Prozesse am Zylinder 42
4.2.2	Auswahl der betrachteten Elemente 44
4.2.3	Oxidbildung 46
4.2.4	Carbidbildung 48
4.2.5	Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff 49
4.2.6	Diskussion der Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen 51
4.3	Einfluß von Entladungsatmosphären 57
4.3.1	Einfluß verschiedener Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten 57
4.3.1.1	Anwendung von Argon 58
4.3.1.2	Anwendung von Argon/Sauerstoff-Gemischen 59
4.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse 62
4.3.2	Zeitaufgelöste Spektren 64
4.3.3	Radiale Intensitäts- und Temperaturverteilung im Bogenplasma 70
4.3.3.1	Intensitätsverteilung 72
4.3.3.2	Temperaturverteilung 78
4.3.4	Materialrücktransport vom Graphitzylinder ins Bogenplasma 82
4.3.5	Schnellkameraaufnahmen 89
5.	<u>Zusammenfassung</u> 94
6.	<u>Literaturverzeichnis</u> 99

1. Einleitung

1.1 Die Bedeutung des Zweiplasmenbogens im Graphitzylinder

Wegen seiner guten mechanischen, thermischen und kern-technischen Eigenschaften spielt Graphit eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung und Verbesserung von Hochtemperaturreaktoren. Er wird als Brennelementwerkstoff sowie als Strukturmaterial eingesetzt und dient gleichzeitig als Moderator und Reflektor.

An die Reinheit des Reaktorgraphits werden höchste Anforderungen gestellt, da schon geringste Verunreinigungen den Absorptionsquerschnitt und die Aktivierbarkeit beim Graphit erheblich erhöhen und außerdem durch katalytische Wirkung die Graphitkorrosion verstärken können ¹⁾.

Im Hinblick auf Sicherheit und Wirtschaftlichkeit (Konversionsfaktor, lange Reaktorstandzeit) werden deshalb elementspezifische Grenzwerte für zulässige Verunreinigungen in Reaktorgraphit gefordert. Damit ergibt sich auch die Notwendigkeit von geeigneten Analyseverfahren.

Als nachweisstarkes Analyseverfahren mit der Möglichkeit, mehrere Elemente gleichzeitig zu bestimmen, hat sich die Atomemissionsspektroskopie bewährt. Herkömmliche Verfahren arbeiten mit einfachen Lichtbögen oder Funkenstrecken, in denen das verdampfte Probenmaterial zur Aussendung seiner charakteristischen Strahlung angeregt wird. Diese Strahlung wird mit Hilfe eines Spektralgerätes qualitativ und/oder quantitativ ausgewertet. So lassen sich einzelne Elemente bis in den ppb-Bereich nachweisen ²⁻⁴⁾. (ppb: parts per billion, 1 ppb = 1 Teil pro 10^9 Teile = 10^{-7} %).

Die mit fortschreitender Technologie steigenden Reinheitsanforderungen an Werkstoffe (z.B. Reaktorgraphit, s.o.)

aber zwingen zu einer stetigen Senkung der Nachweisgrenzen. Unter Nachweisgrenze wird hier diejenige minimale Menge des nachzuweisenden Elementes verstanden, die beim gegebenen Analyseverfahren ein Analysesignal hervorruft, das sich gerade noch mit statistischer Sicherheit aus dem Untergrund hervorhebt 5-8).

Die Anregungsprozesse im Lichtbogenplasma durch magnetische Felder, spezielle Entladungsgase und geeignete Zusatzsubstanzen günstig zu beeinflussen, d.h. die Strahlungsintensität der Analyseelemente zu verstärken oder die Untergrundintensität abzuschwächen und auf diese Weise die Nachweisgrenzen zu senken, war das Ziel zahlreicher Arbeiten 3,9-14). Es zeigte sich, daß diese Methoden nicht generell bessere Ergebnisse liefern, sondern nur für jeweils bestimmte Elemente.

Die Verlängerung der Teilchenverweilzeit im Plasma (und damit eine Erhöhung der Strahlungsintensität) war das Ziel bei der Entwicklung einer neuartigen spektrochemischen Anregungsquelle 15-18). Es handelt sich hierbei um einen Doppelbogen, der in einem horizontal angeordneten Graphitzylinder brennt und der sich mit nur geringfügigen Modifikationen sowohl zur Pulver- als auch zur Lösungsanalyse eignet 19-23). Diese Bogenanordnung wird "Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder", im folgenden auch oft kurz "Zweiplasmenbogen", genannt. Der günstige Einfluß des Graphitzylinders auf die Teilchenverweilzeit im Plasma ist nachgewiesen. Die Teilchenverweilzeit wird durch die Anwendung des Graphitzylinders bis zu dreifach verlängert 19). Der Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder wurde bereits erfolgreich zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Titandioxid, in Rohöl und in Luftstaubsedimenten eingesetzt 24-26). Die für einige Elemente hierbei bestimmten Nachweisgrenzen belegen die hervorragende Eignung des Zweiplasmenbogens zur Spurenanalyse 24). Tab. 1

zeigt einige Nachweisgrenzen, die bei der Anwendung des Zweiplasmenbogens zur Analyse von Titandioxid ermittelt worden sind 24).

ELEMENT	Ti	Mn	B	Co	Sn	Cd
g	2×10^{-10}	9×10^{-11}	8×10^{-11}	8×10^{-11}	2×10^{-11}	5×10^{-11}
ppb	8	3.6	3.2	3.2	0.8	2

Tab. 1: Nachweisgrenzen bei Anwendung des Zweiplasmenbogens im Graphitzylinder (Matrix TiO_2 , Entladungsatmosphäre Ar/O_2 3:1) 24)

Zum Wirkungsmechanismus der Bogenanordnung bestand die folgende Modellvorstellung: Der Graphitzylinder, der die Bogenanordnung umgibt, hat reflektorähnliche Eigenschaften dadurch, daß Teilchen, die aus dem Plasma kommend die Zylinderinnenwand erreichen, von ihr ins Plasma zurückverdampfen können, wenn sich der Zylinder im Laufe der Bogenbrenndauer aufheizt, bzw. dadurch, daß Teilchen auf der schon heißen Zylinderwand nicht mehr kondensieren können und ins Plasma zurückgestreut werden 16,22).

1.2 Zielsetzung

Gegenstand der Untersuchungen, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, ist die Version des Zweiplasmenbogens zur Pulveranalyse. Ziel bei der Planung und Durchführung der Experimente und Berechnungen war es einerseits, zur weiteren Klärung des Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders beizutragen, d.h. das bestehende Modell zum Wirkungsmechanismus weiter zu bestätigen oder es gegebenenfalls zu modifizieren. Andererseits sollte der Einfluß von verschiedenen Entladungsatmosphären auf die Verdampfungs- und Anregungsbedingun-

gen untersucht werden, um optimale Entladungsbedingungen zum simultanen Nachweis möglichst vieler Elemente bei der Analyse graphitischer Materialien zu finden.

Im Rahmen dieser Zielsetzung sollten insbesondere die folgenden Punkte behandelt werden:

- 1) Ermittlung des Temperaturfelds des Graphitzylinders, des zeitlichen Verlaufs der Zylindertemperatur sowie der Zylinderinnentemperatur.
- 2) Thermochemische Berechnungen zur Carbid- und Oxidbildung sowie zur Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff zur Abschätzung der chemischen Reaktionen am Graphitzylinder, insbesondere zur Abschätzung des Rückverdampfungsverhaltens der verschiedenen Elemente.
- 3) Untersuchung des Einflusses verschiedener Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten, um möglichst eine optimale Entladungsatmosphäre zu finden.
- 4) Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren bei Anwendung verschiedener Entladungsatmosphären zur Untersuchung des Verdampfungs- und Anregungsverhaltens der verschiedenen Elemente und zur Ermittlung optimaler Belichtungszeiten.
- 5) Messung der radialen Intensitäts- und Temperaturverteilung im Bogenplasma unter dem Einfluß verschiedener Entladungsatmosphären, um eine zur analytischen Auswertung in besonderem Maße geeignete Plasmazone zu erfassen.
- 6) Spektroskopische Untersuchung des Materialrücktransports vom Graphitzylinder ins Bogenplasma bei Anwendung verschiedener Entladungsatmosphären zur weiteren Klärung des Wirkungsmechanismus des Zylinders.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Pyrometrische Temperaturmessung

Die spektrale Verteilung der Intensität der elektromagnetischen (hier Wärme-) Strahlung eines schwarzen Körpers wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz beschrieben:
Ein schwarzer Körper mit der Temperatur T und der Fläche A strahlt im Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ die Leistung

$$dP_{s\lambda} = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \left(\exp \frac{h \cdot c}{k \cdot T \cdot \lambda} - 1 \right)^{-1} \cdot A \cdot d\lambda \quad [\text{W}] \quad (1)$$

aus.

In Gleichung 1 bedeuten:

$$\begin{aligned} h &= 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js} && (\text{Plancksche Konstante}) \\ c &= 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} && (\text{Vakuumlichtgeschw.}) \\ k &= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} && (\text{Boltzmannkonstante}) \end{aligned}$$

Graphisch dargestellt ergibt Gl. 1 folgendes Bild:

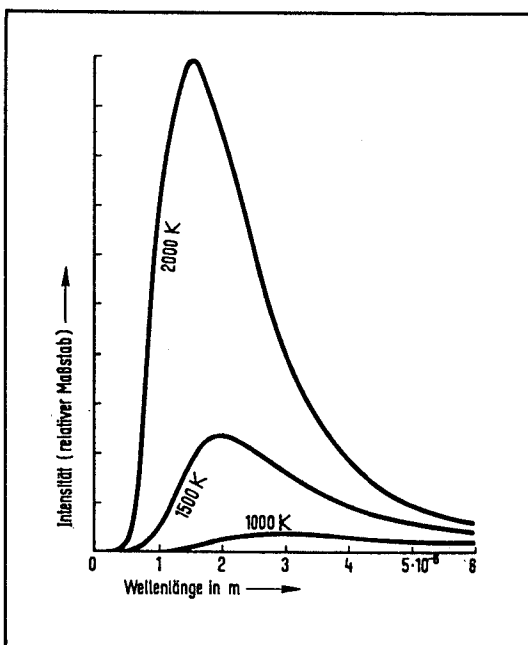


Abb. 1:

Spektrale Verteilung der Intensität der elektromagnetischen Strahlung eines schwarzen Körpers (qualitativ) 27)

Bei allen Strahlungs-pyrometern wird als Maß für die Temperatur einer Oberfläche die von dieser Oberfläche emittierte Strahlung herangezogen.

Beim Chopper-Q2-Pyrometer 500, das bei den eigenen Messungen verwendet wurde, wird diese Strahlung der Kathode eines Fotomultipliers zugeführt und erzeugt durch fotoelektrische Wechselwirkung mit dem Kathodenmaterial einen Elektronenstrom. Die Größe dieses Stromes wird bestimmt von der Oberflächengröße des Strahlers, vom Raumwinkel, unter dem die Fotokathode den Strahler "sieht", von der spektralen Empfindlichkeit des Fotomultipliers und von der Transmission der Filter, die in den Strahlengang gebaut sind. Die nachstehende Gleichung gibt diese Abhängigkeiten wieder:

$$i = a \cdot \int_0^{\infty} e(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot L_{s\lambda}(\lambda, T) d\lambda \cdot \int_A dA \cdot \int_{\Omega} d\omega \quad (2)$$

mit

- i : elektr. Strom am Ausgang des Fotomultipliers
- a : Gerätekonstante
- $e(\lambda)$: spektrale Empfindlichkeit des Fotomultipliers
- $\tau(\lambda)$: Transmissionsgrad eines Filters im Strahlengang
- $L_{s\lambda}(\lambda, T)$: Spektrale Strahldichte bei der Wellenlänge λ und der Temperatur T [$\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$]
- $\int_A dA$: Oberfläche des Strahlers
- $\int_{\Omega} d\omega$: Raumwinkel, unter dem der Strahler "sichtbar" ist

Die Abhängigkeit des Ausgangsstroms von der Oberflächengröße des Strahlers und der Meßanordnung ist beim Chopper-Q2-Pyrometer 500 folgendermaßen eliminiert worden. Aus dem Gesamtspektrum des Strahlers werden mit Hilfe eines Choppers, welcher zwei Filter enthält, zwei Wellen-

längenbereiche ausgefiltert. Das durch die Filter gelangende Licht wird, entsprechend der Chopperfrequenz, dem Fotomultiplier zugeführt, der seinerseits abwechselnd Stromimpulse liefert, die folgendermaßen beschrieben werden können (Gl. 3 und Gl. 4):

$$i_1 = \alpha \cdot \int_0^{\infty} e(\lambda) \cdot \tau_1(\lambda) \cdot L_{s\lambda}(\lambda, T) d\lambda \cdot \int_A dA \cdot \int_{\Omega} d\omega \quad (3)$$

und
$$i_2 = \alpha \cdot \int_0^{\infty} e(\lambda) \cdot \tau_2(\lambda) \cdot L_{s\lambda}(\lambda, T) d\lambda \cdot \int_A dA \cdot \int_{\Omega} d\omega \quad (4)$$

Ein elektronisches Netzwerk bildet nun den Quotienten aus diesen Stromimpulsen. Dabei werden neben der Gerätekonstanten die Flächen- und Entfernungsabhängigkeiten eliminiert.

$$Q = \frac{i_1}{i_2} = \frac{\int_0^{\infty} e(\lambda) \cdot \tau_1(\lambda) \cdot L_{s\lambda}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} e(\lambda) \cdot \tau_2(\lambda) \cdot L_{s\lambda}(\lambda, T) d\lambda} \quad (5)$$

Dieser Quotient Q ist eine eindeutige Funktion der Temperatur. Der Nachweis ist numerisch leicht möglich, die rein analytische Ableitung stößt auf Schwierigkeiten.

Eine ausführliche Darstellung der Meßmethode findet sich in der Betriebsanleitung des verwendeten Pyrometers ³¹⁾.

2.2 Thermochemische Berechnungen

Die Thermodynamik erlaubt Aussagen darüber, ob in einem System eine bestimmte Reaktion ablaufen kann oder nicht, und in welche Richtung sie ablaufen würde. Die Entscheidung, ob eine thermodynamisch mögliche Reaktion unter den gegebenen Bedingungen auch tatsächlich abläuft und wie schnell dies geschieht, vermag die Thermodynamik nicht zu fällen. Diese Fragestellung beantwortet die Reaktionskinetik 22).

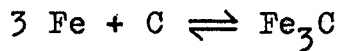
Aussagen über die Reaktionskinetik thermochemischer Reaktionen lassen sich treffen, wenn die zeitabhängige Konzentrationsänderung der Reaktionspartner während der Reaktion verfolgt werden kann 32). Dies ist im vorliegenden Fall nicht ohne weiteres möglich, so daß sich diese Arbeit auf thermochemische Berechnungen zur Abschätzung des Reaktionsgeschehens beschränkt.

Das thermodynamische Kriterium für die grundsätzliche Möglichkeit einer bestimmten Reaktion bei einer vorgegebenen Temperatur T stellt die freie Reaktionsenthalpie ΔG_T dar. Sie ist die maximale mechanische Arbeit, die von einer Reaktion bei konstantem Druck ausgeführt werden kann.

Allgemein gilt:

$\Delta G_T = 0$	Gleichgewichtszustand
$\Delta G_T < 0$	Reaktion in angenommener Richtung möglich (bzw. in umgekehrter Richtung unmöglich)
$\Delta G > 0$	Reaktion in angenommener Richtung unmöglich (bzw. in umgekehrter Richtung möglich)

Beispiel: Für die Reaktion



gilt bei $T = 300 \text{ K}$

$$\Delta G_{300} = + 18,4 \text{ kJ/Reaktion.}$$

D.h.: die Bildung von Eisencarbid aus Eisen und Kohlenstoff ist bei Zimmertemperatur unmöglich (vergl. auch Abb. 2).

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG ist durch die vereinfachte Gibbs-Helmholtzsche Gleichung mit der Reaktionsenthalpie (-wärme) ΔH und der Reaktionsentropie ΔS verbunden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

Berechnet wird die freie Reaktionsenthalpie gemäß Gl. 7:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_u} \Delta c_p dT + \Delta L_u + \int_{T_u}^T \Delta c_p dT \\ & - T \cdot \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^{T_u} \frac{\Delta c_p}{T} dT + \frac{\Delta L_u}{T_u} + \int_{T_u}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei bedeuten:

ΔG_T : freie Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T

ΔH_{298} : (Reaktions-) Standardenthalpie

ΔS_{298} : (Reaktions-) Standardentropie

Δc_p : Wärmekapazität bei konstantem Druck

ΔL_u : Umwandlungsenthalpie bei der Temperatur T_u

T_u : Temperatur, bei der eine Umwandlung (Gefüge-, Phasen-, ...) stattfindet.

(Bei mehr als einer Umwandlung wird die Formel sinngemäß erweitert.)

Für ΔH_{298} gilt:

$$\Delta H_{298} = \sum H_{298, \text{ Endprodukte}} - \sum H_{298, \text{ Ausgangsprodukte}} \quad (8)$$

Entsprechend setzen sich ΔS_{298} , Δc_p , ΔL_u zusammen.

Die Werte von H_{298} , S_{298} , T_u , L_u , c_p sind in entsprechenden Werken tabelliert (z.B. 33-38)). Dabei liegt c_p meist in folgender Form (oder ähnlicher Form) vor:

$$c_p (T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (9)$$

a, b, c, d : Konstanten

T : Temperatur

Wie aus Gl. 7 und 9 ersichtlich, nimmt dann auch ΔG_T eine ähnliche Form an. Für einige Reaktionen wird ΔG_T bereits so angegeben (34,35):

$$\Delta G_T = A + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T^2 + D \cdot T^{-1} + E \cdot T \quad (10)$$

A, B, C, D, E : Konstanten

T : Temperatur

Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpien in den nachfolgenden Kapiteln erfolgte mit Hilfe von Rechenprogrammen gemäß den Gleichungen 7 bis 9 bzw. 10.

Abb. 2 zeigt als Beispiel für die Ergebnisse thermochemischer Berechnungen die freien Reaktionsenthalpien einiger Reaktionen von Titan (wie sie auch im vorliegenden Fall

am Graphitzylinder auftreten können).

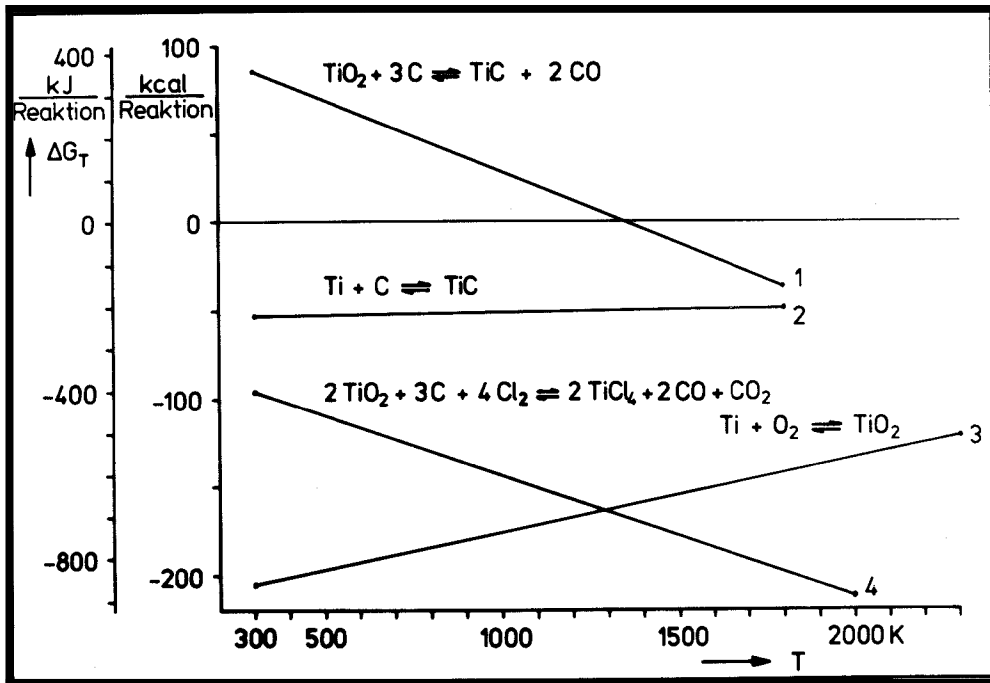


Abb. 2: Freie Reaktionsenthalpie einiger Reaktionen von Titan

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Reaktionen 2 bis 4 im ganzen betrachteten Temperaturbereich in der angegebenen Richtung ablaufen können, während die Reduktion von Titandioxid durch Kohlenstoff zu Titan-carbid erst oberhalb von ca. 1350 K stattfinden kann.

Hingewiesen werden soll noch auf die relativ hohen Ungenauigkeiten dieser berechneten Werte der freien Reaktionsenthalpie und auf die unterschiedlichen Ergebnisse bei Verwendung verschiedener Quellen der thermochemischen Stoffwerte. Abb. 3 zeigt zum Beispiel die freie Reaktionsenthalpie für die Bildung von Eisencarbid in Abhängigkeit von der Temperatur.

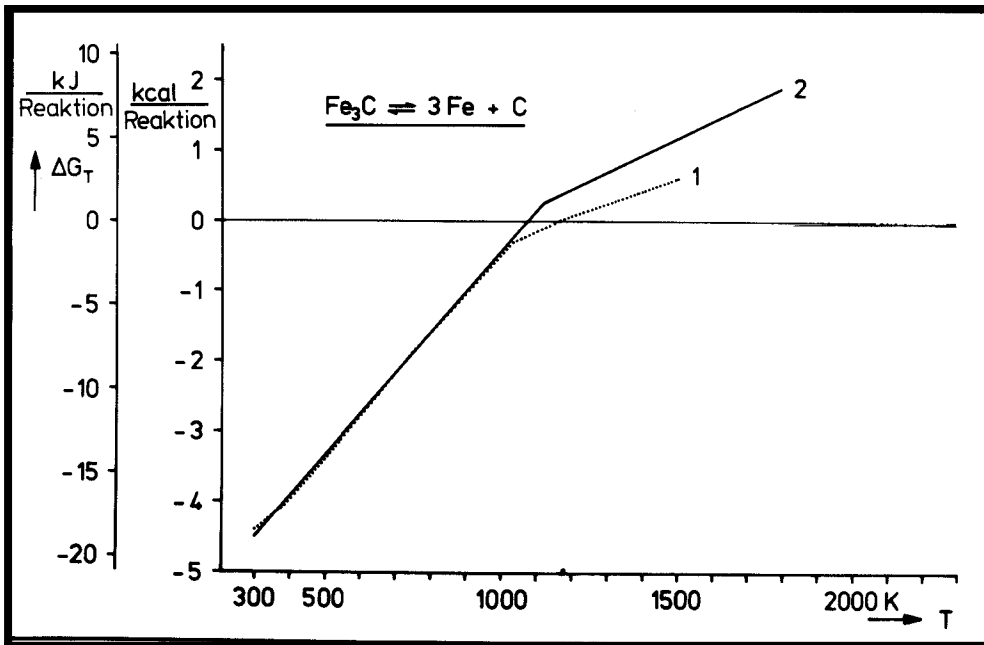


Abb. 3: Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion
 $\text{Fe}_3\text{C} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{C}$

Kurve 1 wurde aus den thermochemischen Daten für Eisen, Kohlenstoff und Eisencarbid gemäß den Gleichungen 7 bis 9 berechnet (Quelle 34,35)). Kurve 2 lag in der Form von Gl. 10 vor 34). Ihre Genauigkeit wird mit ± 1 kcal angegeben!

2.3 Emissions-Spektralanalyse

Das Prinzip der Emissions-Spektralanalyse beruht auf der spektralen Zerlegung, Registrierung und Auswertung der charakteristischen Strahlung, die das in einer geeigneten Strahlungsquelle angeregte Probenmaterial aussendet. Abb. 4 zeigt schematisch den zur Durchführung von Spektralanalysen notwendigen Gerätekomplex. Fett eingezeichnet ist die bei den eigenen Untersuchungen angewendete Methode.

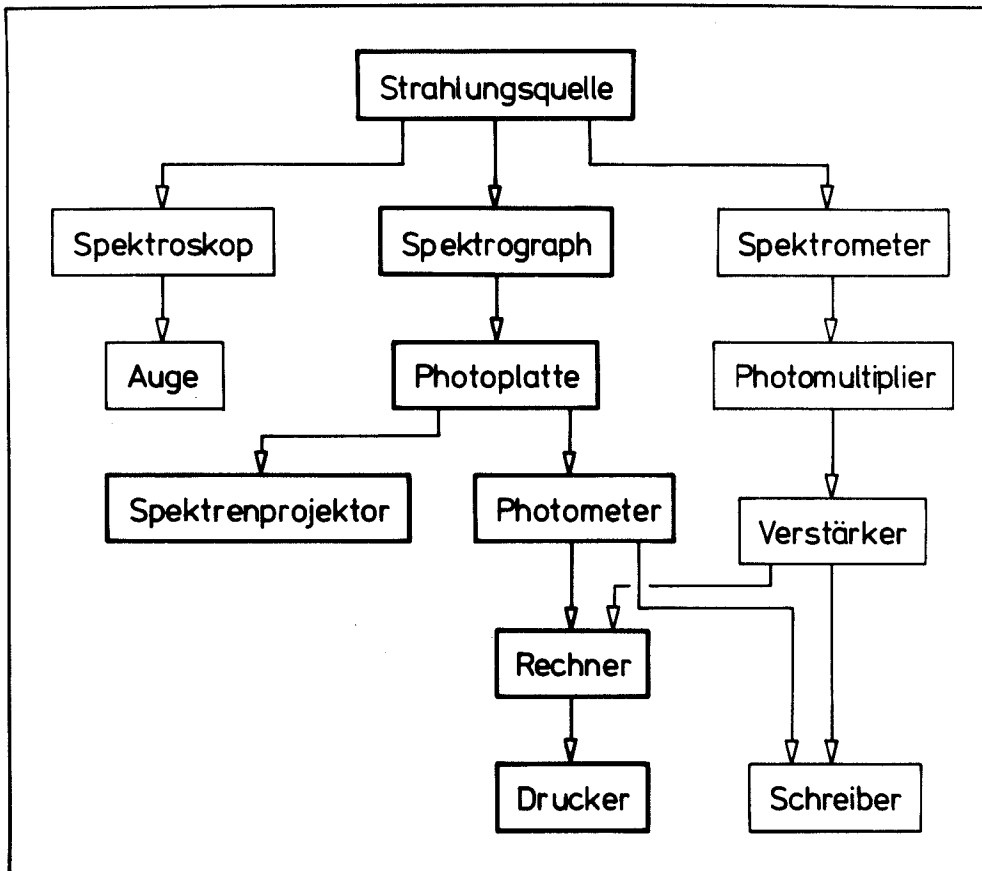


Abb. 4: Schematische Darstellung des für die Spektralanalyse erforderlichen Gerätekomplexes 2)

2.3.1 Entstehung der Spektren, grundlegende Gleichungen

Die Gesamtheit der von einer Strahlungsquelle ausgehenden Wellenlängen nennt man das Emissionsspektrum der Quelle. Entsprechend ihrer Struktur nach der spektralen Zerlegung im Spektralapparat teilt man die Spektren in die folgenden drei Gruppen ein:

- Linien-(Atom-)Spektren. Sie bestehen aus einzelnen (diskreten) Linien und werden von Atomen oder Atomionen erzeugt.

- Banden-(Molekül-)Spektren. Sie bestehen aus dicht liegenden Linien, die zu sogenannten Banden geordnet sind. Freie Moleküle oder Molekülionen sind ihre Entstehungszentren. Ihr Auftreten kann die spektrale Auswertung der Atomspektren behindern oder gar unmöglich machen (hervorzuheben sind hier die sogenannten Cyan-(CN-)Banden, die vor allem im Kohlebogen, also auch beim Zweiplasmenbogen, auftreten).
- Kontinua zeichnen sich durch eine kontinuierliche Verteilung der Strahlung über weite Wellenlängenbereiche aus. Strahlende Festkörper z.B. senden ein Kontinuum aus (vergl. 2.1).

Auf die Entstehung der Atomspektren soll im folgenden näher eingegangen werden. Die Hüllelektronen eines Atoms oder Atomions können nach den Gesetzen der Quantenmechanik nur diskrete, für das betrachtete Element spezifische Energiezustände (-niveaus) einnehmen. Diese Energieniveaus bezeichnet man mit steigendem Energieinhalt mit E_1 , E_2 , E_3 ... Das energetisch tiefste Niveau E_1 heißt Grundzustand. Normalerweise liegen alle Elemente im Grundzustand vor. Durch Energiezufuhr werden die Atome in die "angeregten" Zustände E_2 , E_3 ... versetzt, die jedoch nicht stabil sind. Nach einer bestimmten Verweilzeit findet ein Übergang zu einem tieferen Energieniveau statt. Die freiwerdende Energie wird als Lichtquant abgestrahlt. Die Summe gleichenergetischer Lichtquanten ist dann als Spektrallinie zu beobachten. Die Bohrsche Bedingung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Frequenz des ausgesandten Lichtquants und der Differenz der beiden entsprechenden Energieniveaus:

$$\nu_{qp} = \frac{E_q - E_p}{h} \quad (11)$$

- ν_{qp} : Frequenz des ausgesandten Lichtquants beim Übergang von E_q nach E_p (s^{-1})
 E_q : oberes Energieniveau
 E_p : unteres Energieniveau
 h : Plancksches Wirkungsquantum
($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Js)

Zwischen Frequenz und Wellenlänge besteht die bekannte Beziehung:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (12)$$

λ : Wellenlänge (nm)

c : Lichtgeschwindigkeit ($c = 2,998 \cdot 10^8$ m s^{-1})

Hiermit erhält man für die Wellenlänge der emittierten Strahlung:

$$\lambda_{qp} = \frac{h \cdot c}{E_q - E_p} \quad (13)$$

Für $1/\lambda$ ist in der Spektroskopie die Bezeichnung Wellenzahl (Einheit cm^{-1}) üblich. Die atomaren Energien werden i.a. in der Einheit Elektronenvolt (eV) angegeben. Über Gl.13 ist die Energie der emittierten Strahlung mit der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl verknüpft. Dabei gilt:
 $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cong 8066 \text{ cm}^{-1} \cong 1240 \text{ nm}$

Eine übersichtliche Darstellung der Energiezustände eines Atoms gestattet das Energieniveau-Schema (Abb. 5). Die Pfeile symbolisieren Übergänge von angeregten Zuständen in tiefere. Jedem Pfeil entspricht eine Spektrallinie bestimmter Frequenz bzw. Wellenlänge (vergl. Gl. 13). Umgekehrt ist es möglich, daß ein Atom unter Absorption

eines entsprechenden Lichtquants in einen angeregten Zustand übergeht. Auf diese Weise entstehen Absorptionsspektren.

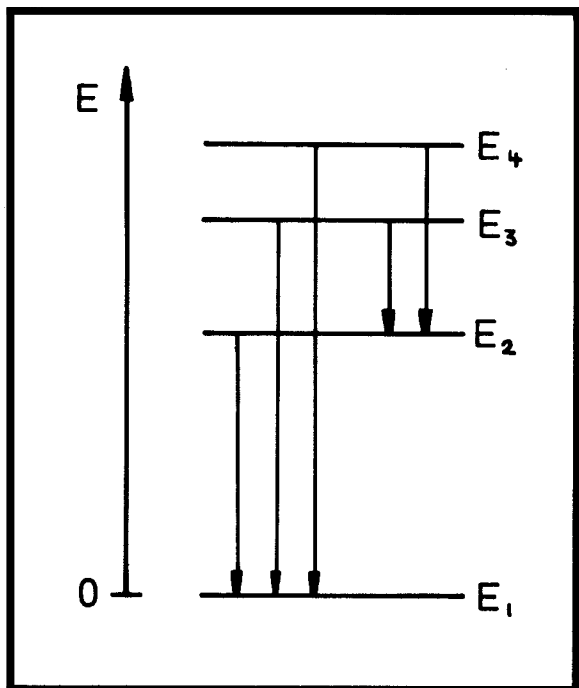


Abb. 5:
Energieniveau-Schema

Jedes Element hat eine charakteristische Anordnung der Spektrallinien, d.h. ein charakteristisches Spektrum. Das heißt umgekehrt, daß jede Linie eines Atomspektrums - mit Einschränkungen, die durch die Meßgenauigkeit gemacht werden - eindeutig einem bestimmten Element zugeordnet werden kann. Diesen Zusammenhang macht sich die qualitative Spektralanalyse zunutze.

Quantitative Aussagen über die Konzentration eines bestimmten Elementes im angeregten Probenmaterial erhält man über die Auswertung der Linienintensitäten des betreffenden Elementes.

Der Begriff Intensität als Ausdruck für die Stärke einer Spektrallinie wird in der Spektralanalyse oft vieldeutig

als Bezeichnung für die verschiedensten Strahlungsgrößen verwendet ²⁾. Berechnet wird die Intensität i.a. dimensionslos in willkürlichen Einheiten. Eine absolute Angabe ist meist auch nicht nötig, da der Intensitätswert einer Linie oft bezogen wird auf eine andere Intensität, z.B. die einer Bezugslinie oder eines Untergrundes, und die so gewonnene relative Intensität ohnehin dimensionslos wird.

Festzuhalten ist, daß die Intensität I_{qp} einer Spektrallinie, die beim Übergang $q \rightarrow p$ auftritt, proportional ist dem Emissionskoeffizienten ε_{qp} der Linie:

$$I_{qp} \sim \varepsilon_{qp} \quad (14)$$

Unter der Voraussetzung, daß keine Selbstabsorption auftritt, gilt für den Emissionskoeffizienten ε_{qp} einer Linie, die aus einer Volumeneinheit der Strahlungsquelle in eine Raumwinkeleinheit emittiert wird:

$$\varepsilon_{qp} = \frac{1}{4 \pi} \cdot A_{qp} \cdot n_q \cdot h \cdot \nu_{qp} \quad (15)$$

ε_{qp} : Emissionskoeffizient für den Übergang $q \rightarrow p$
($J \ s^{-1} \ cm^{-3} \ sterad^{-1}$)

A_{qp} : Übergangswahrscheinlichkeit $q \rightarrow p$ (s^{-1})

n_q : Zahl der angeregten Teilchen im Zustand q pro Volumeneinheit (cm^{-3})

$h \cdot \nu_{qp}$: Energie des emittierten Lichtquants (J)

Die Anregung und auch teilweise Ionisierung der Teilchen erfolgt in der Strahlungsquelle, hier: im Bogenplasma. Unter Plasma versteht man hier ein hochoverhitztes Gas, das sich aus Neutralteilchen, Elektronen, Ionen und

Strahlungsquanten zusammensetzt. Bei vielen Strahlungsquellen, so auch beim Gleichstrombogen bei Atmosphärendruck, kann mit hinreichender Genauigkeit davon ausgegangen werden, daß die Elementarvorgänge der Anregung und Ionisierung im thermischen Gleichgewicht sind, d.h. die Verteilung der Energie auf die einzelnen Energiezustände der Atome und Ionen erfolgt nach den Gesetzen der Statistik.

Die Zahl $n_q^{(r)}$ der Teilchen des Ionisierungsgrades r im Anregungszustand q pro Volumeneinheit ergibt sich dann aus der Boltzmann-Formel:

$$n_q^{(r)} = n_o^{(r)} \frac{g_q^{(r)}}{g_o^{(r)}} \exp \left(- \frac{E_q^{(r)}}{kT} \right) \quad (16)$$

- $n_q^{(r)}$: Teilchendichte im Zustand q mit dem Ionisierungsgrad r
- r : Ionisierungsgrad ($r = 0$: neutrales Atom
 $r = 1$: einfach ionisiertes Atom
 $r = 2$: zweifach ionisiertes Atom usw.)
- $n_o^{(r)}$: Teilchendichte im Grundzustand
- $g_q^{(r)}, g_o^{(r)}$: statistische Gewichte des Atoms bzw. Ions im jeweiligen Zustand q bzw. o
- $E_q^{(r)}$: (vom Grundzustand aus gemessene) Anregungsenergie des Atoms bzw. Ions im Zustand q
- k : Boltzmann-Konstante ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
- T : absolute Temperatur

Wird der Term $n_o^{(r)}$ in Gl.16 ersetzt durch die Gesamtdichte $n^{(r)}$ einer Teilchenart, so nimmt die Boltzmann-Formel die folgende allgemeine Form an:

$$n_q^{(r)} = n^{(r)} \frac{g_q^{(r)}}{Z} \exp\left(\frac{-E_q^{(r)}}{k \cdot T}\right) \quad (17)$$

mit der Zustandssumme Z für alle möglichen Energieniveaus des betrachteten Teilchens:

$$Z = \sum_i g_i^{(r)} \exp\left(\frac{-E_i^{(r)}}{k \cdot T}\right) \quad (18)$$

Für die Intensität $I_{qp}^{(r)}$ einer Spektrallinie eines Atoms oder Atomions gilt, thermisches Gleichgewicht und fehlende Selbstabsorption vorausgesetzt, die folgende Relation:

$$I_{qp}^{(r)} \sim \epsilon_{qp}^{(r)} = \frac{1}{4\pi} \cdot A_{qp} \cdot h \cdot \nu_{qp} \cdot \frac{g_q^{(r)}}{Z} \cdot n^{(r)} \cdot \exp\left(\frac{-E_q^{(r)}}{k T}\right) \quad (19)$$

d.h. die Intensität $I_{qp}^{(r)}$ einer Spektrallinie ist in erster Näherung eine Funktion der Konzentration $n^{(r)}$ der entsprechenden Atom- oder Ionensorte im Plasma, sowie der Temperatur T , die in die Zustandssumme Z und in den Exponentialfaktor eingeht. Die Teilchendichte im Plasma ist wiederum abhängig von der Konzentration des betrachteten Elementes in der Probensubstanz.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten zweier Linien eines Elementes (vergl. Gl. 19)

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{g_a \cdot A_a \cdot \nu_a}{g_b \cdot A_b \cdot \nu_b} \cdot \exp\left(\frac{-(E_a - E_b)}{k \cdot T}\right) \quad (20)$$

läßt sich die Plasmatemperatur bestimmen:

$$T = \frac{5040 (E_a - E_b)}{\log \frac{g_a A_a}{g_b A_b} - \log \frac{\lambda_a}{\lambda_b} - \log \frac{I_a}{I_b}} \quad (21)$$

T : Plasmatemperatur (K)

E_a, E_b : Anregungsenergien der Linien a, b (eV)

Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten (gA-Werte) müssen für das gewählte Linienpaar bekannt sein.

2.3.2 Photographische Registrierung der Spektren

Die Registrierung der Spektren erfolgt (hier) photographisch. Dabei ist die Schwärzung der Photoplatte in erster Näherung proportional der eingestrahlten Lichtintensität. Die Strahlungsintensität wird über die Belichtungszeit integriert, so daß die resultierende Schwärzung der Photoschicht von der Lichtmenge (Lichtmenge = Intensität I · Zeit t) abhängig ist. Dabei ist zu beachten, daß gleiche Lichtmengen je Flächeneinheit nicht unbedingt gleiche Schwärzungen erzeugen müssen (Schwarzschild-Effekt):

$$I_1 \cdot t_1 = I_2 \cdot t_2, \quad I_1 > I_2, \quad t_1 < t_2 \quad (22)$$

$$\Rightarrow S_1 > S_2$$

Hält man die Belichtungszeit der zu vergleichenden Spektren konstant, so wird der Schwarzschild-Effekt ausgeschaltet. Zwischen der Intensität I (bzw. $\log I = Y$) und der Schwärzung S besteht der in Abb. 6 durch die sog-

nannte Schwärzungskurve dargestellte Zusammenhang.

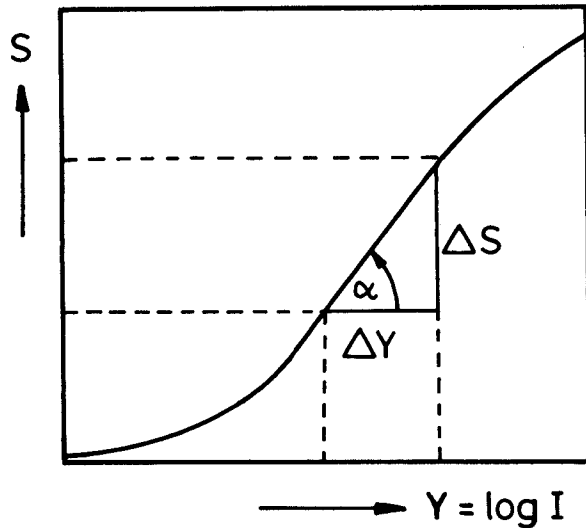


Abb. 6:
Schwärzungskurve

Den Tangens des Neigungswinkels α bezeichnet man als Gradation γ der photographischen Emulsion:

$$\gamma = \tan \alpha = \frac{\Delta S}{\Delta Y} \quad (23)$$

Der gradlinige Bereich der Schwärzungskurve (von etwa $S = 2$ bis $S = 0,5$) kann durch mathematische Operationen in den Bereich geringerer Intensitäten (d.h. in den Bereich geringer Konzentrationen des betrachteten Elementes) gestreckt werden. Für den Bereich von 240 nm bis 350 nm (der bei den eigenen Arbeiten ausgewertet wurde) empfiehlt sich die sogenannte p-Transformation. Die transformierte Schwärzung S_p berechnet sich dann zu:

$$S_p = (1 - \alpha) S + \alpha \log (10^S - 1) \quad (24)$$

Der Transformationsrichtwert α läßt sich nach den Angaben von Kaiser 44,45) bestimmen. Die Werte von γ und

α sind wellenlängenabhängig, sie waren in früheren Arbeiten 12,46) für die verwendeten Photoplatten (Kodak SA-1) ermittelt worden und lagen im Programm INTTEMP (vergl. 3.4.7) zur Umrechnung der Schwärzungswerte in Intensitätswerte vor.

3. Apparative Ausrüstung und Versuchsbedingungen

3.1 Zweiplasmenbogen

Bei der zu untersuchenden Bogenanordnung handelt es sich um einen Zweiplasmenbogen zur Pulveranalyse. Zwischen den horizontal angeordneten Kathoden und der stehenden Anode brennen zwei Lichtbögen. Die Anordnung Kathoden - Anode wird von einem waagrecht liegenden Graphitzylinder umgeben. Seitlich von der Bogenanordnung, fluchtend mit der Zylinderachse, kann eine Spule zur Erzeugung eines Magnetfeldes angebracht werden. Abb. 7 zeigt schematisch die Bogenanordnung, Abb. 8 die technische Ausführung.

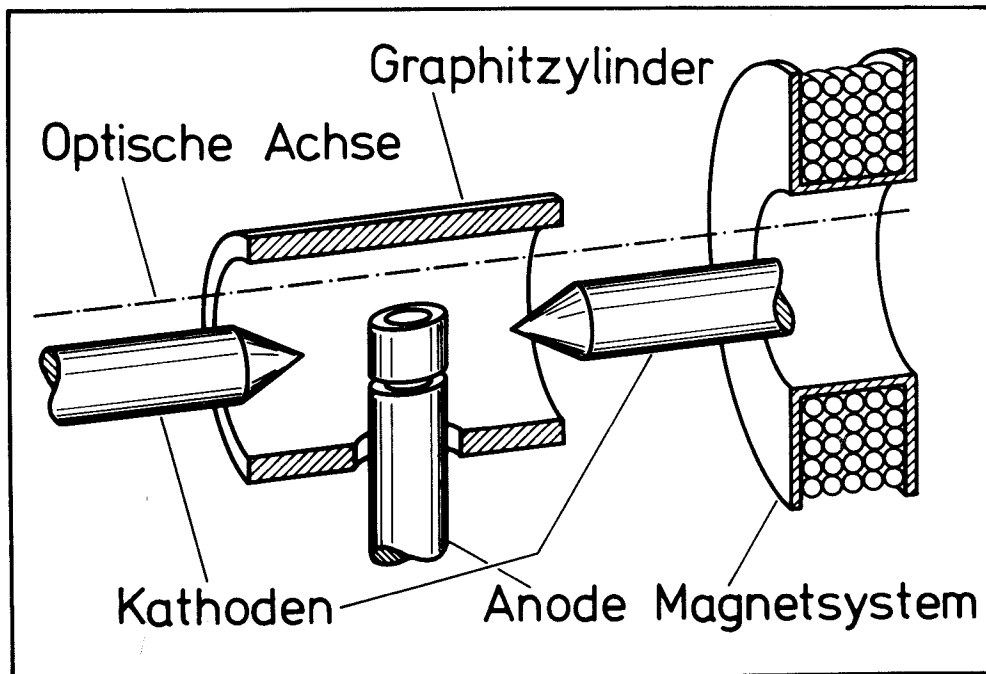


Abb. 7: Schematische Darstellung des Zweiplasmenbogens

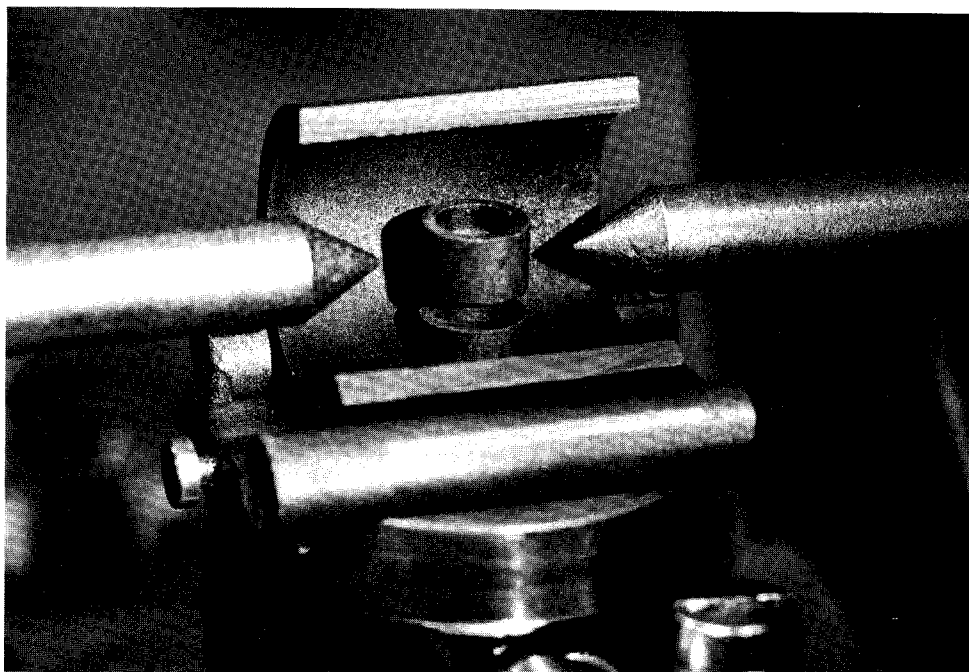


Abb. 8: Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder, technische Ausführung, Zylinder aufgeschnitten

Um Entladungsgase anwenden zu können, wurde die Bogenanordnung leicht modifiziert. Nach eingehenden Vorversuchen mit einer Quarzküvette, die die gesamte Anordnung umschließt und die permanent mit dem Entladungsgas gespült wird, wurde eine einfachere Ausführung gewählt, bei der das Entladungsgas die Anode umspült, die Anregungszone ausfüllt und schließlich an den Stirnseiten des Zylinders entweicht. Trotz der "offenen" Gasführung wird der Einfluß des atmosphärischen Stickstoffs (Entstehen von CN-Banden, vergl. Kap. 2.) ausreichend ausgeschaltet.

Diese Version des Zweiplasmenbogens wurde bereits erfolgreich zur Analyse von Titandioxid eingesetzt ²⁴⁾. In Abb. 9 ist die Vorrichtung zum Einbringen des Entladungsgases in die Anregungszone schematisch dargestellt.

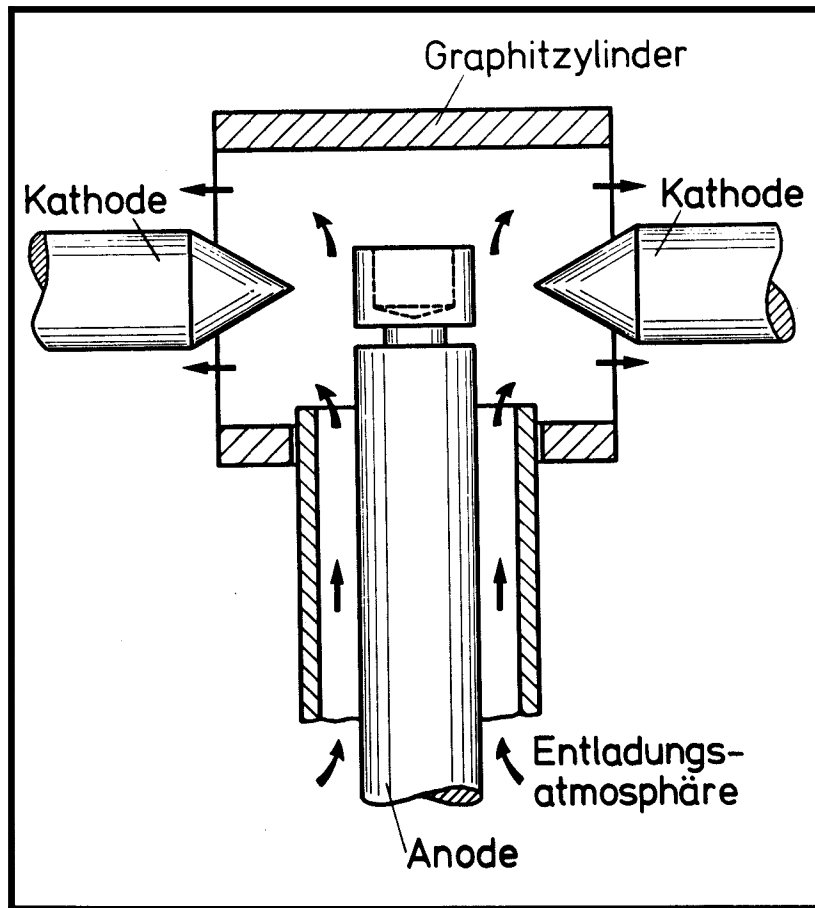


Abb. 9: Vorrichtung zum Einbringen des Entladungsgases in die Anregungszone, schematisch

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten zum Zweiplasmenbogen aufgeführt. Magnetfeld und Zusatzsubstanz waren in früheren Arbeiten optimiert worden (19,21) und wurden bei den eigenen Untersuchungen beibehalten.

Bogenanregung:	2·10 A Gleichstrom, fremdgezündet
Elektroden und Graphitzylinder:	Spektralreiner Graphit, Typ RWO bzw. RWO-T (nachgereinigte Quali- tät), Fa. Ringsdorff, vergl. Abb. 10
Elektrodenabstand:	3 mm
Eingesetzte Proben- menge:	10 mg
Magn. Flußdichte auf der Zylinderachse in Höhe der Anode:	$2,6 \cdot 10^{-4}$ T
Entladungsgase:	Argon, verschiedene Durchflüsse; mehrere Argon/Sauerstoff-Gemi- sche, verschiedene Durchflüsse, vergl. 4.3
Belichtungszeit:	Luft 20 s, Entladungs- gase 30 s, vergl. 4.3.2

Tab. 2: Technische Daten zum Zweiplasmenbogen

Die geometrischen Abmessungen des Zweiplasmenbogens so-
wie die Abmessungen (und Ringsdorff-Typ-Nr.) der Elek-
troden zeigt Abb. 10.

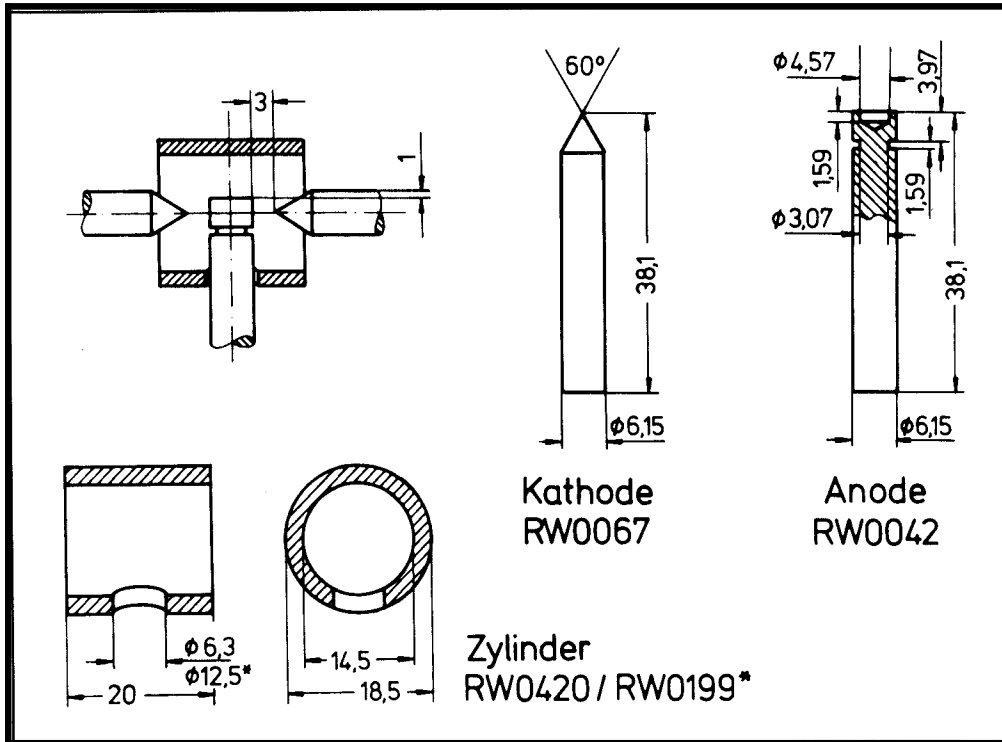


Abb. 10: Zweiplasmenbogen, Abmessungen

Die untersuchte Variante des Zweiplasmenbogens dient zur Analyse von pulverförmigen Probenmaterialien. Mit geringfügigen Abwandlungen läßt sich der Zweiplasmenbogen auch zur Lösungsanalyse einsetzen. Hierbei entfällt die Becheranode, die Lösung wird von oben durch ein Graphitröhrchen in die Anregungszone eingeführt 20).

3.2 Zusammensetzung der Probensubstanzen

Die Zusammensetzungen der Probensubstanzen für die durchgeführten Untersuchungen sind in Tab. 3 angegeben.

Matrix:	Graphitpulver
Spex-Mix:	verschiedene, abgestufte Konzentrationen von 1000 ppm bis 0,025 ppm
Gallium:	4 W/o, eingesetzt als Ga_2O_3
Kobalt:	1000 ppm, eingesetzt als Co_3O_4 (*)

Tab. 3: Zusammensetzung der Probenmischungen (* Kobalt als Bezugselement nur zur Bestimmung von Nachweisgrenzen)

Die Matrix war hochreines Graphitpulver vom Typ RWA-T der Fa. Ringsdorff. Als Zusatzsubstanz wurde spektralreines Galliumoxid verwendet (vergl. 3.1). Zur Bestimmung von Nachweisgrenzen wurde als Bezugselement spektralreines Kobaltoxid zugemischt. Als eigentliche Proben substanz diente das Multielementgemisch Spex-Mix Nr. 1000 der Fa. Spex Industries. Die Zusammensetzung von Spex-Mix ist in Tabelle 4 angegeben.

Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi
Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr
Cs	Cu	F	Fe	Ga	Ge	Hg
I	In	K	Li	Mg	Mn	Mo
Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Sb
Se	Si	Sn	Sr	Ta	Te	Th
Ti	Tl	U	V	W	Zn	Zr

Tab. 4: Zusammensetzung von Spex-Mix Nr. 1000; die Mischung enthält je 1,27 % der aufgeführten Elemente

3.3 Spektrograph und Abbildungsverhältnisse

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem 2 m-Plangitterspektrographen der Fa. RSV durchgeführt. Die optische Anordnung des Spektrographen ist in Abb. 11 dargestellt.

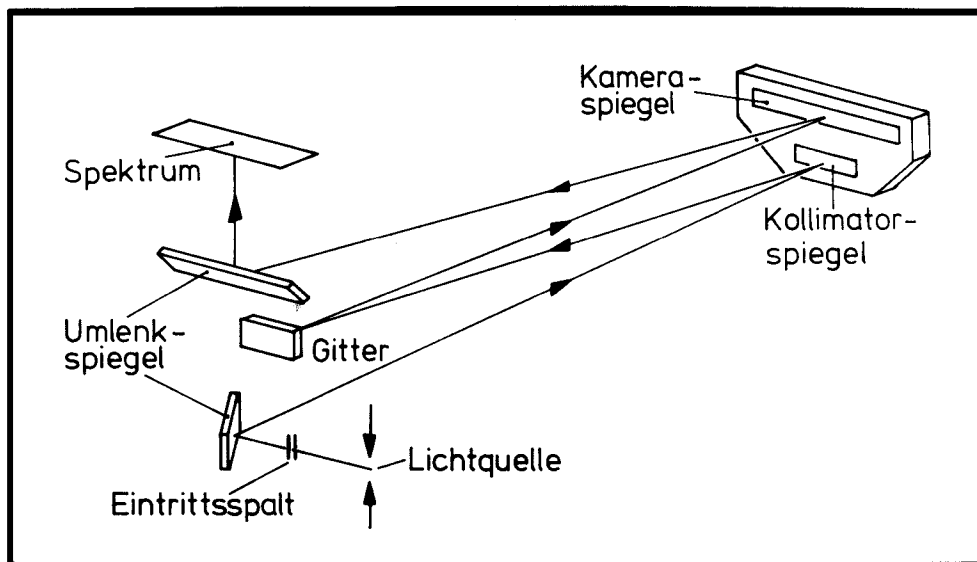


Abb. 11: Strahlengang im 2 m-Plangitterspektrograph (Ebert-Aufstellung)

Die wichtigsten technischen Daten des Spektrographen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Spektrograph:	SPN 2,0/500 Ph, Fa. RSV
Spaltbreite:	30 μm
Spalthöhe:	2 - 16 mm
Verwendetes Gitter:	2160 Linien / mm
Untersuchter Spektralbereich:	240 - 340 nm

Tab. 5: Technische Daten des Spektrographen und Versuchsparemeter

Bei den spektroskopischen Untersuchungen wurden zwei verschiedene Abbildungssysteme angewendet.

Abb. 12 zeigt schematisch den Versuchsaufbau bei Abbildung der Entladungszone auf den Kollimatorspiegel des Spektrographen. Diese Abbildungsart liefert homogene Linienspektren. Sie wurde zur Untersuchung des Einflusses der Entladungsgase auf die Gesamtlinienintensität angewendet (vergl. 4.3.1 und 4.3.2).

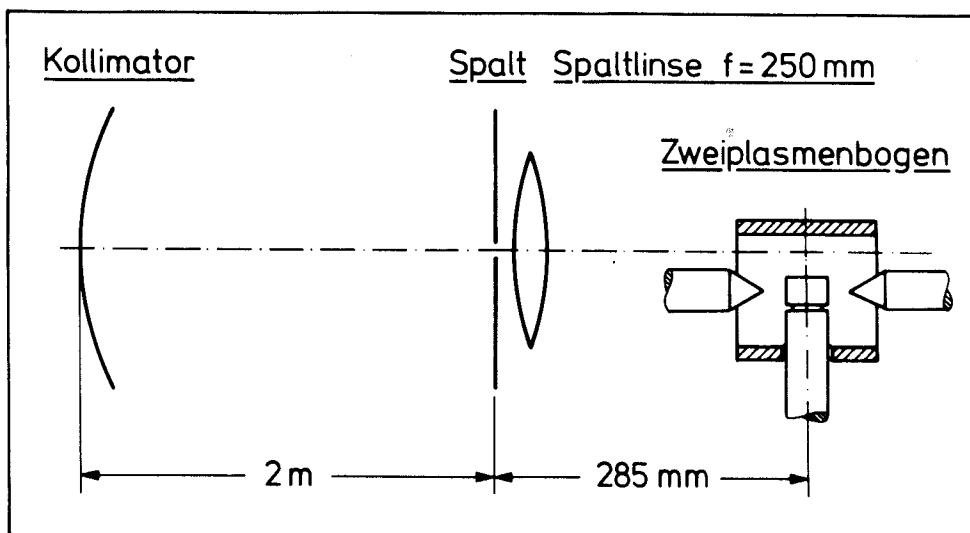


Abb. 12: Abbildung auf den Kollimator, schematischer Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der radialen Intensitäts- und Temperaturverteilung (4.3.3) wurde die Entladungszone auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. Hierbei entstehen inhomogene Spektrallinien, deren Schwärzungsverteilung der Intensitätsverteilung in der Region der Anregungszone entspricht, die auf den Spalt abgebildet wird. Der Versuchsaufbau hierzu ist schematisch in Abb. 13 dargestellt.

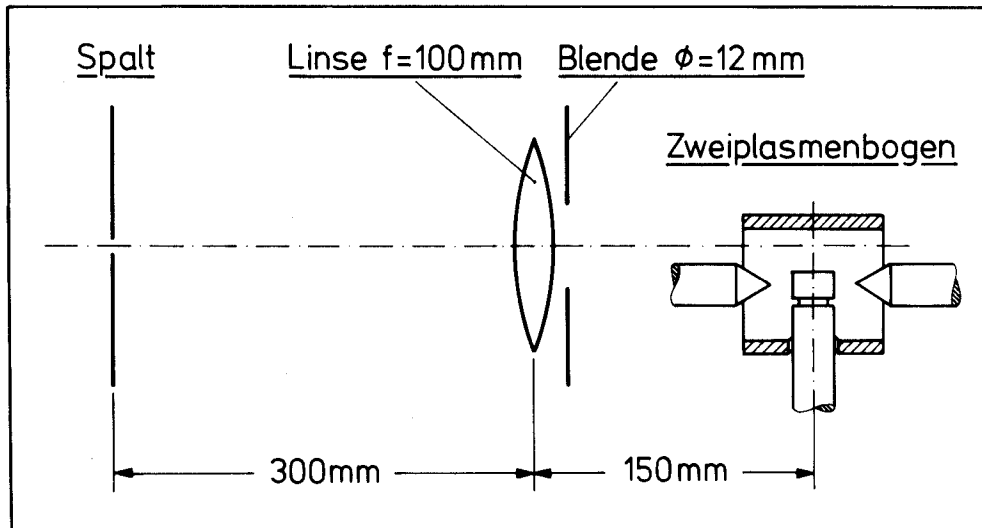


Abb. 13: Abbildung auf den Spalt, schematischer Versuchsaufbau

Das Vergrößerungsverhältnis betrug 1:2. Um den Streulichtanteil zu verringern und um die Abbildungseigenschaften der Linse zu verbessern, wurde die Linse bis auf einen Durchmesser von 12 mm abgeblendet.

3.4 Weitere Apparaturen, Meßeinrichtungen und Verfahrensweisen

3.4.1 Lichtbogenanregung

Als Anregungsgeräte für die fremdgezündeten Gleichstromlichtbögen standen die stromstabilisierten Universallichtquellen FES 270/GTT 550 und FES 2870/GTT 350 der Fa. RSV zur Verfügung. Die Brenndauer der Lichtbögen konnte mit Hilfe des Zeitschaltgeräts des Spektrographen (vergl. 3.3) digital in Sekundenschritten vorbestimmt werden.

3.4.2 Pyrometer

Zur berührungslosen Temperaturmessung des Graphitzylinders diente das CHOPPER-Q2-Pyrometer 500 der Fa. G. Schmidt, Hamburg. Dieses Zweifarben-Quotienten-Pyrometer zeigt unabhängig von der Geometrie des Strahlers und vom Abstand zwischen Pyrometer und Strahler die Oberflächentemperatur des Strahlers an (vergl. 2.1). Es besitzt einen Schreiberausgang zur Registrierung der Meßergebnisse. Das Pyrometer eignet sich zur Erfassung eines Temperaturbereiches von etwa 1200 K bis 3400 K.

3.4.3 Meßschreiber

Zur Aufzeichnung der Temperaturen bzw. des Meßsignals des Pyrometers wurde ein Kompensationsschreiber vom Typ 7100 BM der Fa. Hewlett Packard verwendet. Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit $\pm 0,2$ % des Vollausschlags angegeben. Das entspricht einem Ausschlag von $\pm 0,5$ mm.

3.4.4 Entladungsgase und Durchflußmengenmesser

Als Entladungsgase wurden Argon bzw. Sauerstoff der Reinheit 99,999 % verwendet. Zur Messung der Gasdurchflüsse beim Einsatz von Entladungsgasen dienten kalibrierte Meßrohre vom Typ Rotameter der Fa. Rota, Wehr. Mit den verwendeten Rohren und Schwebekörpern konnten Durchflüsse von 3 l h^{-1} bis 60 l h^{-1} , entspr. 50 ml min^{-1} bis 1000 ml min^{-1} , eingestellt werden.

3.4.5 Plattenmaterial und Entwicklungsprozeß

Zur photographischen Registrierung der Spektren wurden Spektralplatten vom Typ SA-1 der Fa. Kodak, Stuttgart, benutzt. Die Daten zum Entwicklungsprozeß sind in Tabelle 6 angegeben.

- | | |
|------------------|---------------------------------------|
| 1) Entwickeln: | 4 min, 20°C, Entwickler Kodak D19 |
| 2) Unterbrechen: | 30 s, schwach essigsaures Wasser |
| 3) Fixieren: | 10 min, Tetanal-Fixiersalz |
| 1) - 3): | Schaukelbewegung |
| 4) Wässern: | 10 min, fließendes Wasser |
| 5) Trocknen: | ca. 20 min, staubfreier Warmluftstrom |

Tab. 6: Entwicklungsprozeß

3.4.6 Mikrodensitometer und Zubehör

Zur Schwärzungsmessung der photographisch registrierten Spektrallinien und zum Zeichnen von Linienprofilen standen die folgenden Geräte der Fa. Zeiss, Jena zur Verfügung:

Mikrodensitometer	MD 100
Meßautomatik	MA 1
Digitalvoltmeter	TEC 1
Kompensations-	
schreiber	K 201

Die Schwärzungswerte wurden bei einer Meßspalthöhe von 20 mm und einer Spaltbreite von 20 μ m gemessen.

3.4.7 Rechenprogramme

Die Transformation der Schwärzungsmeßwerte in Intensitäten bzw. ΔY -Werte (vergl. 2.3) erfolgte mit Hilfe der bestehenden Rechenprogramme INTTEMP und NACHWEISGRENZE auf einer Datenverarbeitungsanlage.

3.4.8 Schnellkamera und verwendetes Filmmaterial

Schnell ablaufende Bogenphänomene wurden mit einer Schnellkamera der Fa. Hitachi registriert. Sie ermöglicht eine Aufnahmefrequenz von bis zu 10 000 Bildern/s. Zu Beobachtungen am Zweiplasmenbogen wurde mit einer Frequenz von etwa 1600 Bildern/s gearbeitet.

Als Aufnahmematerial wurde

Kodak Ektachrome video news film 2239 (23 DIN), 16 mm, EVN 430 sowie

Kodak RAR film 2479 (27 DIN), 16 mm, Sp 430 verwendet.

Die Entwicklung der Filme erfolgte bei der Fa. Atlantik-Filmkopierwerk, Hamburg.

4. Experimente, Berechnungen und Ergebnisse

4.1 Zylindertemperatur

4.1.1 Temperaturverteilung auf der Zylinderoberfläche

Zu messen war die Temperaturverteilung auf dem Graphit-zylinder.

In früheren Messungen war bereits der zeitliche Verlauf der mittleren Zylindertemperatur erfaßt worden ²²⁾. Abb. 14 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf bei Anwendung des optimierten Magnetfelds und verschiedener Zusatzsubstanzen.

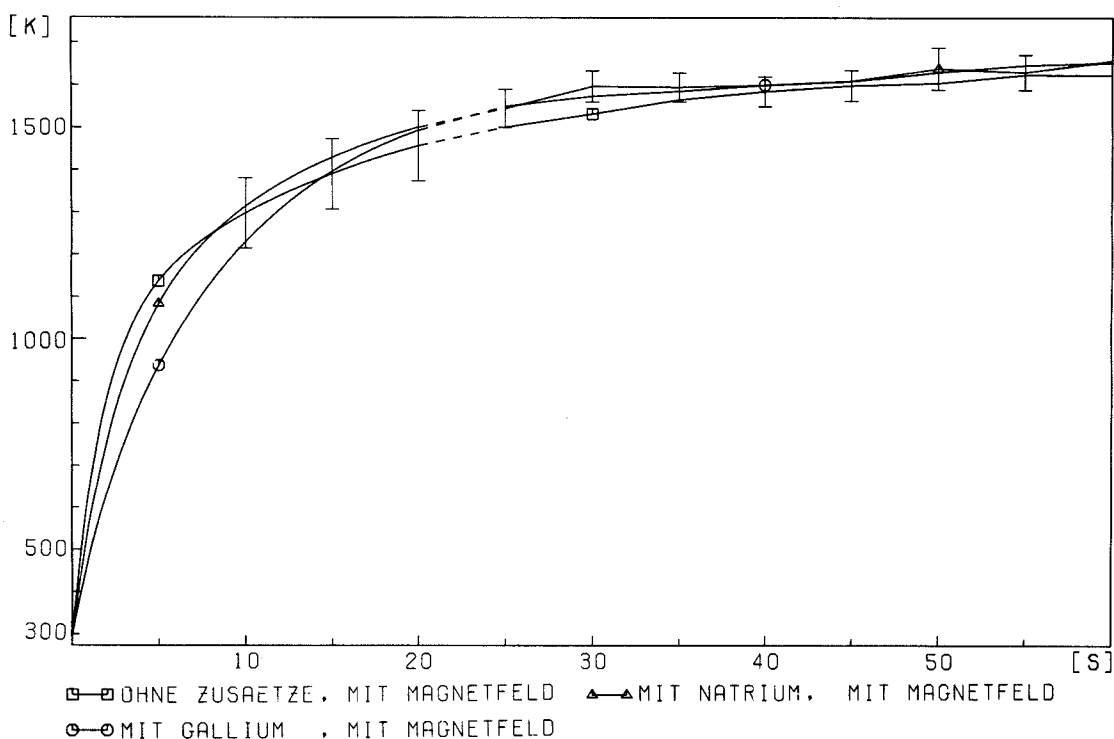


Abb. 14: Temperatur des Graphitzylinders als Funktion der Bogenbrennzeit (Magn. Flußdichte $2,6 \cdot 10^{-4}$ T, Zusätze: 4 w/o Ga als Ga_2O_3 , 6 w/o NaCl) ²²⁾

Zusätze zur Probenmischung und das Magnetfeld haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Zylindertemperatur (im

Gegensatz zur Plasmatemperatur, die stark von Zusatzsubstanzen und Magnetfeld beeinflusst wird 19,20,23). Daher wurde bei den Messungen der Temperaturverteilung und der Temperatur der Zylinderinnenwand (vergl. 4.1.2) als Probe nur reines Graphitpulver (Typ RWA, Fa. Ringsdorff) verwendet.

Um genaue Meßpunkte zur Erfassung der Temperaturverteilung festzulegen, wurde die Zylinderoberfläche in 48 Rechtecke (annähernd Quadrate) aufgeteilt.

Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch während einer 60-sekündigen Bogenbrenndauer.

Gemessen wurde jeweils (mindestens fünfmal pro Meßpunkt) ein ca. 2 mm großer Fleck in der Mitte jedes zugänglichen "Planquadrats", wegen der symmetrischen Temperaturverteilung nur auf der Vorderseite des Zylinders. Wie aus Abb. 15 ersichtlich, sind auf der Zylinderunterseite einige Stellen durch die Zylinderhalterung verdeckt.

Wiederum aus Symmetriegründen wurden die linken und rechten Meßwerte zusammengefaßt, da das inhomogene Magnetfeld - um dieses Ergebnis vorwegzunehmen - keine unsymmetrische Temperaturverteilung zur Folge hat.

Abb. 15 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur Messung der Temperaturverteilung, die Aufteilung des Zylinders in "Planquadrate", sowie die Abwicklung des Zylinders, die eine anschauliche graphische Darstellung der Zylindertemperaturen möglich macht.

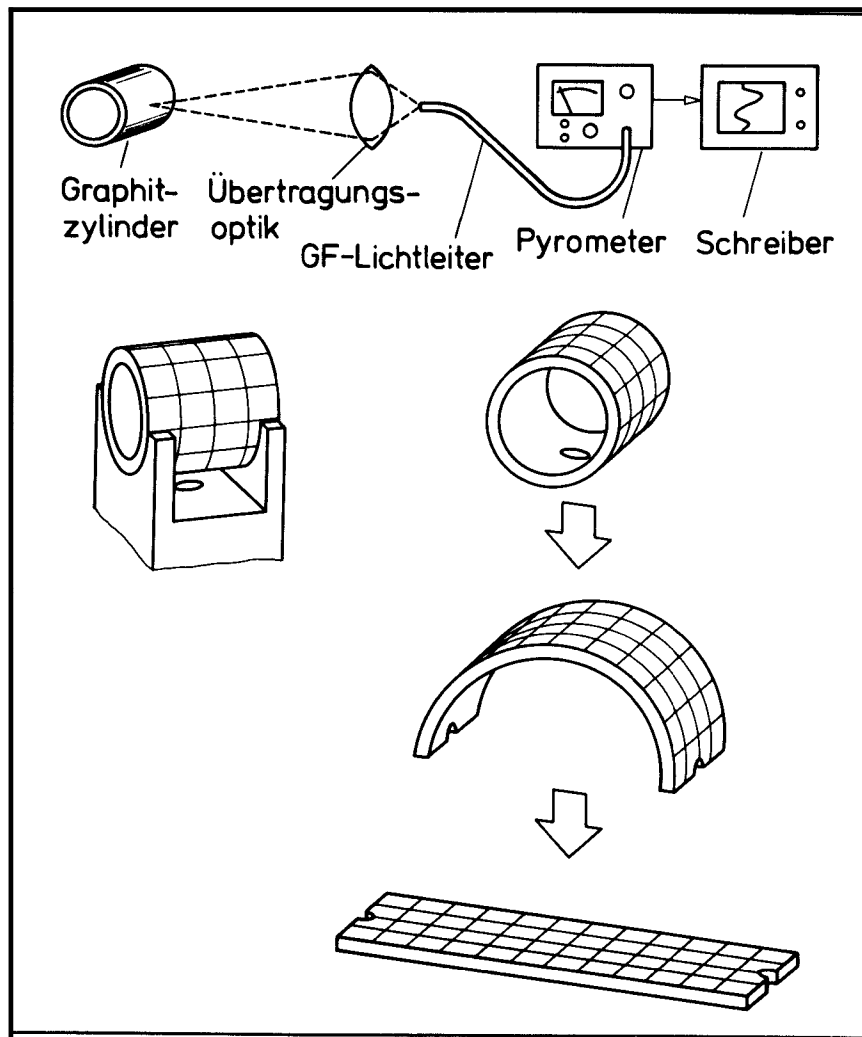


Abb. 15: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Temperaturverteilung des Graphitzylinders, Aufteilung der Zylinderoberfläche in "Planquadrate" und Abwicklung des Zylinders

Abb. 16 zeigt die Temperaturverteilung nach 60 s Bogenbrenndauer als dreidimensionales Höhenprofil über dem abgewickelten Zylinder (vergl. Abb. 15).

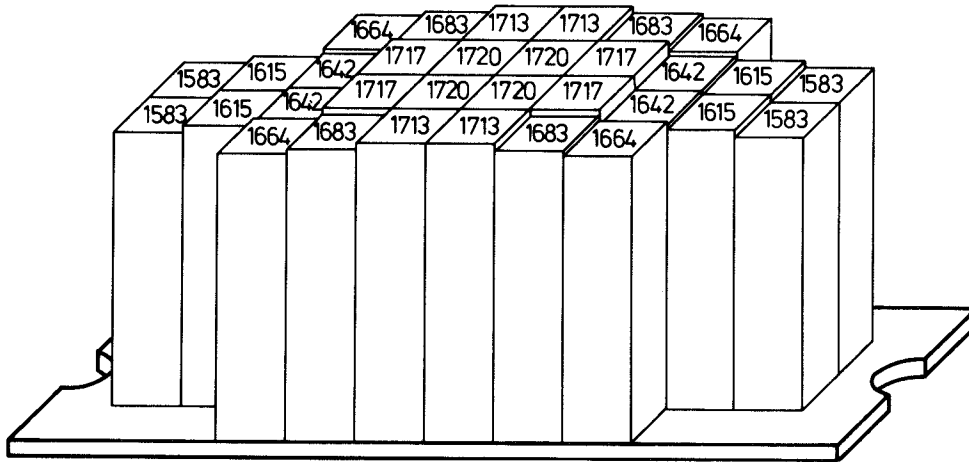


Abb. 16: Temperaturverteilung auf dem Graphitzylinder nach 60 s Bogenbrenndauer

Anmerkung zur Genauigkeit der Temperaturmessung: die relativen Standardabweichungen der Temperaturmessungen liegen bei maximal 3 %. Das Pyrometer arbeitet bei den hier vorherrschenden Temperaturen mit einem Fehler von $\pm 1,5$ K; die Genauigkeit des Schreibers beträgt umgerechnet ± 3 K. Der Rundungsfehler beim Ablesen des Temperaturschriebs entspricht maximal ± 3 K. Die Einzelmessung ist also mit einem maximalen Fehler von $\pm 7,5$ K behaftet. Die Angabe der Zylindertemperaturen mit der oben angegebenen Genauigkeit erscheint also zulässig.

Eine eingehende Diskussion der Meßergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.1.3 zusammen mit dem Ergebnis der Ermittlung der Zylinderinnentemperatur.

4.1.2 Bestimmung der Zylinderinnentemperatur

In den vorhergehenden Versuchen war die Temperatur der Zylinderaußenwand ermittelt worden. Wichtig für die Beurteilung der Reaktionsmöglichkeiten im Zylinderinnenraum ist jedoch die Kenntnis der Temperatur der Zylinderinnenwand. Eine frühere Abschätzung ²²⁾ hatte eine Temperaturdifferenz von ca. 50 K zwischen Innen- und Außenwand des Zylinders ergeben. Da dieser Temperaturunterschied äußerst gering erschien, sollte im Zuge dieser Arbeit die Temperatur der Zylinderinnenwand meßtechnisch erfaßt werden. Sie läßt sich mit dem vorhandenen Versuchsaufbau jedoch nicht direkt messen, da das Bogenplasma im Zylinderinneren jede pyrometrische Messung verfälschen würde.

Indirekt läßt sich die Zylinderinnentemperatur aber bestimmen, indem man von außen die radiale Temperaturverteilung in der Zylinderwand bis kurz vor die Innenwand mißt und die so gewonnene Temperaturkurve bis zur Innenwand extrapoliert.

Der Zylinder wurde in 0,5 mm-Schritten angebohrt, und es wurde jeweils die Temperatur des Bohrlochbodens gemessen. Mit der Zylinderaußenwand ergaben sich so 5 Meßpunkte. Die Meßergebnisse (gemittelt aus je 10 Messungen pro Meßpunkt) sind in Abb. 17 dargestellt.

Unter der Annahme eines logarithmischen Temperaturanstiegs in radialer Richtung (stationäre Wärmeleitung in radialer Richtung in der Zylinderwand) ergibt sich ein extrapolierte Wert von 1870 K für die Innenwandtemperatur des Zylinders in der Mitte über der Anode.

Abb. 17 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur Bestimmung der Zylinderinnentemperatur, sowie die Meßwerte und die extrapolierte Regressionskurve.

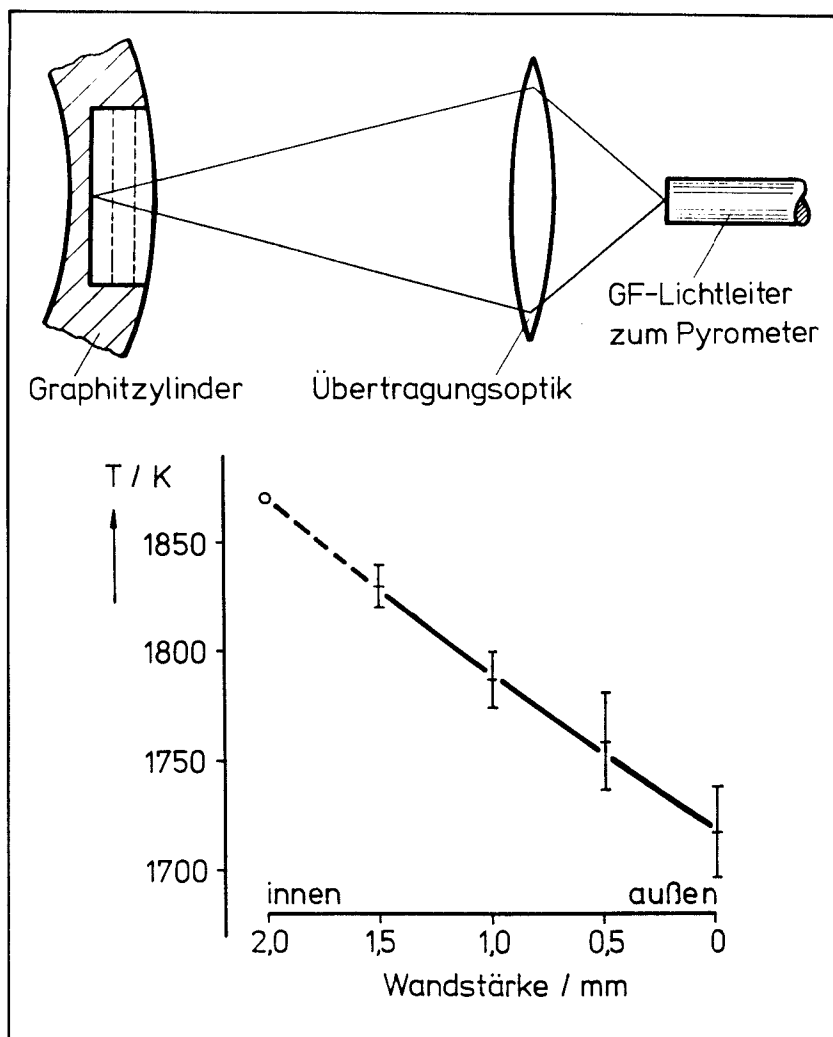


Abb. 17: Ermittlung der Zylinderinnentemperatur, schematischer Versuchsaufbau, Meßwerte und Regressionskurve

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Abb. 16 zeigt in anschaulicher Form die Temperaturverteilung auf dem Graphitzylinder nach 60 s Bogenbrenndauer.

In axialer Richtung bestehen keine großen Temperaturunterschiede. Zwischen Ober- und Unterseite des Graphit-

zylinders ergibt sich eine Temperaturdifferenz von ca. 140 K. Auf der Zylinderoberseite werden im Mittel ca. 1720 K erreicht. Zusammen mit den Ergebnissen von 4.1.2 (Die Innenwandtemperatur liegt ca. 150 K über der Außenwandtemperatur.) ergibt sich eine maximale Temperatur von 1870 K an der Zylinderinnenwand über der Anode. Diese Temperatur und diese Stelle sind repräsentativ für den ganzen Zylinder in Bezug auf seine thermochemischen Eigenschaften als "Reflektor" (vergl. 1.1), da sich das aus der Anode verdampfte Probenmaterial, das sich auf dem Zylinder niederschlägt, auf diese Stelle konzentriert ¹⁵⁾.

Im folgenden wird also davon ausgegangen, daß der Zylinder am Ende der 60-sekündigen Bogenbrenndauer eine mittlere Temperatur von 1870 K erreicht.

Es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die Zylindertemperatur lokal und kurzfristig weit über den in Abb. 16 und Abb. 17 dargestellten Temperaturen liegen kann.

Das liegt daran, daß beim Zweiplasmenbogen der Bogen teilweise zwischen Kathode und Zylinder, der Anodenpotential hat, brennt (Abb. 18).

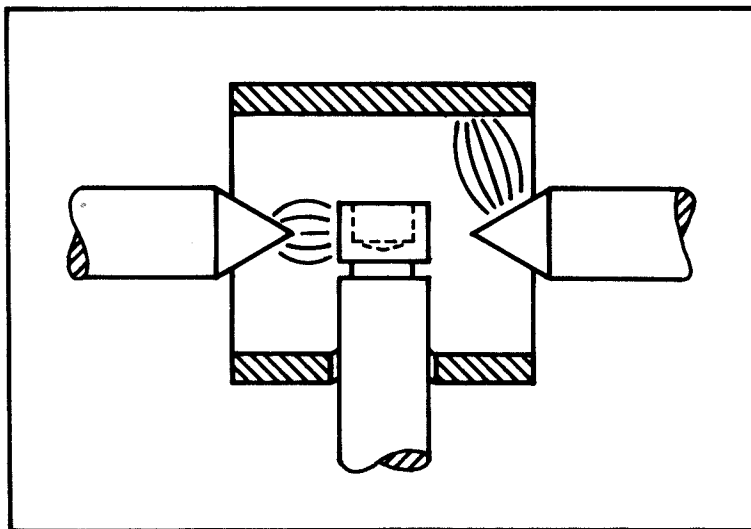


Abb. 18: Bogen brennt zum Graphitzylinder

Dieser Effekt ist zur Aufheizung des Zylinders durchaus erwünscht. An der Stelle des Brennflecks liegt die Temperatur dann erheblich über den mittleren Temperaturen. Die Temperaturänderung erfolgt in diesem Fall so stark und sprunghaft, daß das Pyrometer nicht folgen kann. Diese Temperatursprünge können deshalb mit der benutzten Meßanordnung nicht erfaßt werden.

Für den Ablauf thermochemischer Prozesse am Zylinder sind diese Temperaturspitzen durchaus maßgebend. Ihr Einfluß sollte deshalb stets, wenn er sich auch nicht quantitativ erfassen läßt, bei entsprechenden thermochemischen Betrachtungen bedacht werden.

4.2 Thermochemische Berechnungen

Im folgenden sollen einige thermodynamische Berechnungen dazu beitragen, den Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders zu klären. (Thermochemische Berechnungen zum Reaktionsgeschehen an den Elektroden waren bereits das Thema zahlreicher Arbeiten, z.B. 32,47-54).)

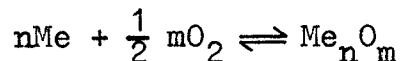
4.2.1 Chemische Prozesse am Zylinder

Grundlegend für die Einführung des Graphitzylinders war seine Eigenschaft, die Teilchenverweilzeit im Plasma zu verlängern. Das ist zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß sich aus der Anode verdampftes Material auf dem Zylinder niederschlägt und zumindest teilweise vom Zylinder ins Plasma zurückverdampfen kann, wenn sich der Zylinder während der Bogenbrenndauer aufheizt. Dieser Vor-

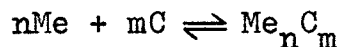
gang soll im folgenden als (verzögerte) "Reflexion" bezeichnet werden.

Es können grundsätzlich die folgenden - für die Möglichkeit der Rückverdampfung wichtigen - Reaktionen im System "Betrachtetes Element - Kohlenstoff - Sauerstoff" auftreten (in Anlehnung an die bekannte Klassifikation der Verdampfungsprozesse in der Anode 22,51)):

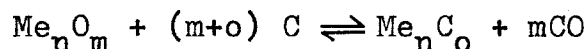
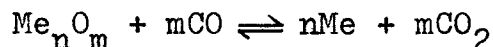
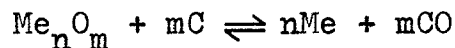
- 1) Das Element liegt rein vor und reagiert nicht.
- 2) Das Element (Me) reagiert mit Luftsauerstoff zum Oxid, bzw. das Oxid zersetzt sich.



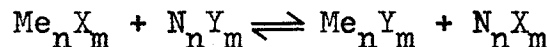
- 3) Das Element reagiert mit Kohlenstoff zum Carbid, bzw. das Carbid zersetzt sich.



- 4) Das Oxid wird durch Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid zum Element oder sogar zum Carbid reduziert.



- 5) Die Verbindung (Me_nX_m) reagiert mit einer anderen Komponente (N_nY_m) der Probensubstanz bzw. des Zylinders, z.B.



Die neugebildete Verbindung kann daher eine niedrigere oder höhere Siede- bzw. Sublimationstemperatur aufweisen als die ursprüngliche Verbindung. (Interessant hier: Reaktionen mit Zusatzsubstanzen, z.B. Halogenisierung)

Die Elemente sowie ihre Oxide und Carbide unterscheiden sich in der Regel beträchtlich in ihrem Verdampfungsverhalten. Die Bildung von Oxiden und Carbiden und die Reduktion der Oxide können deshalb die Rückverdampfung vom Zylinder nachhaltig beeinflussen.

Im folgenden sollen daher für diese drei Reaktionstypen thermochemische Berechnungen durchgeführt werden, um qualitative Aussagen über die Rückverdampfungsmöglichkeit vom Zylinder machen zu können.

4.2.2 Auswahl der betrachteten Elemente

Abb. 19 zeigt die in dieser Arbeit betrachteten Elemente im Periodensystem.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Abb. 19: Elemente, für die thermochemische Berechnungen durchgeführt wurden (○)

Die Auswahl der Elemente erfolgte nach verschiedenen Gesichtspunkten.

In früheren Arbeiten waren die Nachweisgrenzen für Beryllium, Cadmium, Blei und Zinn bei Anwendung der neuartigen Bogenanordnung bestimmt worden ^{19,20)} sowie das Verhalten von Cadmium, Kobalt, Eisen und Silber innerhalb der Bogenanordnung untersucht worden ²²⁾. Das Verhalten dieser Elemente auf dem Zylinder sollte daher durch thermochemische Berechnungen abgeschätzt werden.

Ferner wurde aus möglichst jeder Gruppe des Periodensystems mindestens ein - aus spektralanalytischer Sicht und in Bezug auf den Doppelbogen - interessantes Element ausgewählt. Ein Kriterium dabei war auch die Verfügbarkeit der thermochemischen Daten der Elemente bzw. ihrer Oxide und Carbide. Wert gelegt wurde auch auf ein möglichst unterschiedliches Verhalten der ausgewählten Elemente (bzw. der betrachteten Verbindungen) in Hinsicht auf den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und - für Verunreinigungen von Reaktorgraphit wichtig - den Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen (siehe Tabelle 7).

Element	T_m / K	T_b / K	σ_{abs} / 10^{-28} m^2
Ag	1234	2485	63,6
Al	932	2750	0,230
Be	1556	3243	0,092
Cd	594	1040	2450
Co	1768	3143	37,2
Cr	2130	2945	3,1
Fe	1808	3023	2,55
Mn	1515	2235	13,3
Ni	1728	2005	4,43
Pb	601	2013	0,170
Si	1683	2628	0,16
Sn	505	2543	0,63
Ti	1933	3560	6,1
V	2163	3653	5,04
Zn	693	1180	1,10

Tab. 7: Schmelzpunkt T_m , Siedepunkt T_b und Absorptionsquerschnitt σ_{abs} der ausgewählten Elemente

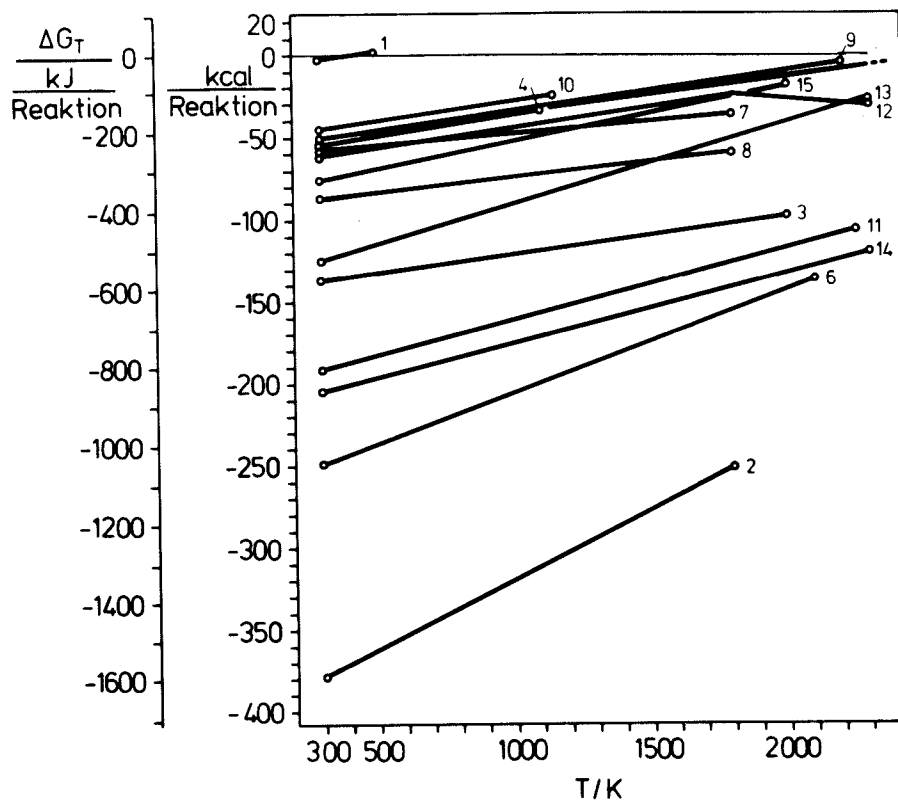
4.2.3 Oxidbildung

Da der Zweiplasmenbogen in Luft brennt, ist es, vor allem zu Beginn der Bogenbrenndauer, durchaus möglich, daß sich verdampftes Probenmaterial in oxidischer Form auf dem Zylinder niederschlägt. Möglich ist auch, daß Oxide direkt aus der Probensubstanz auf den Zylinder gelangen. Oxide sind meist recht temperaturstabil, d.h. eine Rückverdampfung der Oxide vom Zylinder kommt meist nicht mehr in Frage.

Um Kenntnis darüber zu erlangen, ob sich Oxide überhaupt bilden können, und ob sie sich unter Umständen bei den

herrschenden Zylindertemperaturen zersetzen können, wurden die freien Reaktionsenthalpien für die Oxidbildung in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet.

Abb. 20 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.



- | | |
|--|---|
| 1) $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$ | 9) $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$ |
| 2) $2\text{Al} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$ | 10) $\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbO}$ |
| 3) $\text{Be} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{BeO}$ | 11) $\text{Si} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ |
| 4) $\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CdO}$ | 12) $\text{Sn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}$ |
| 5) $\text{Co} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO}$ | 13) $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_2$ |
| 6) $2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 14) $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2$ |
| 7) $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{FeO}$ | 15) $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}$ |
| 8) $\text{Mn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}$ | |

Abb. 20: Freie Reaktionsenthalpien, Oxidbildung

4.2.4 Carbidbildung

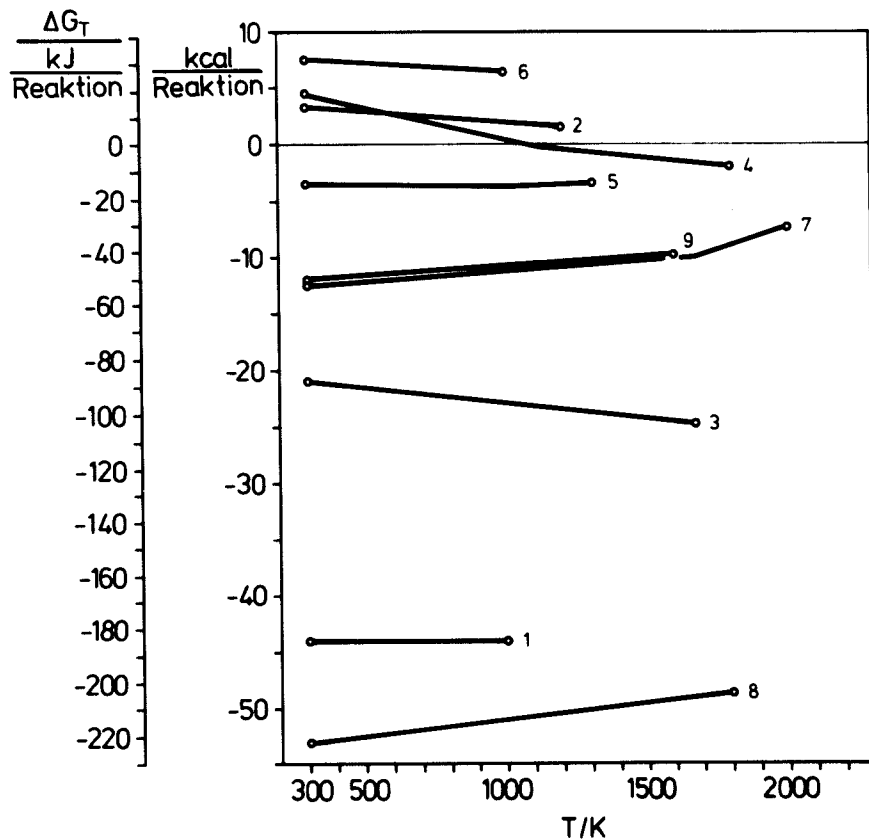
Die wichtigste Reaktion am Zylinder ist neben der Reduktion der Oxide die Carbidbildung. Die einzelnen Elemente verhalten sich dabei sehr unterschiedlich, insbesondere hinsichtlich der thermischen Stabilität der Carbide. Eine Einteilung der Carbide in Abhängigkeit von Struktur und Stabilität zeigt Abb. 21.

 Zwischengitterverbindungen
  Heteropolare Carbide
 Keine Verbindungen
  Metallische Carbide
 Intermetallische Carbide
  Flüchtige Verbindungen
 Diamantartige Carbide

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Abb. 21: Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen des Periodensystems 53)

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Carbidbildung (aus den Elementen, Reduktion des Oxids durch Kohlenstoff) soll hier nur die erste, die Carbidbildung aus den Elementen, betrachtet werden, da sie wegen des großen Kohlenstoffangebots auf der Wand des Graphitzylinders als die wahrscheinlichste erscheint. (Zur Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff siehe 4.2.5). Abbildung 22 zeigt die freien Reaktionsenthalpien für die Carbidbildung aus den Elementen (soweit thermochemische Stoffwerte zur Berechnung vorlagen).



- | | |
|--|--|
| 1) $4 \text{ Al} + 3 \text{ C} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3$ | 6) $3 \text{ Ni} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{C}$ |
| 2) $2 \text{ Co} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{C}$ | 7) $\text{ Si} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{ SiC}$ |
| 3) $3 \text{ Cr} + 2 \text{ C} \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{C}_2$ | 8) $\text{ Ti} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{ TiC}$ |
| 4) $3 \text{ Fe} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$ | 9) $\text{ V} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{ VC}$ |
| 5) $3 \text{ Mn} + \text{ C} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{C}$ | |

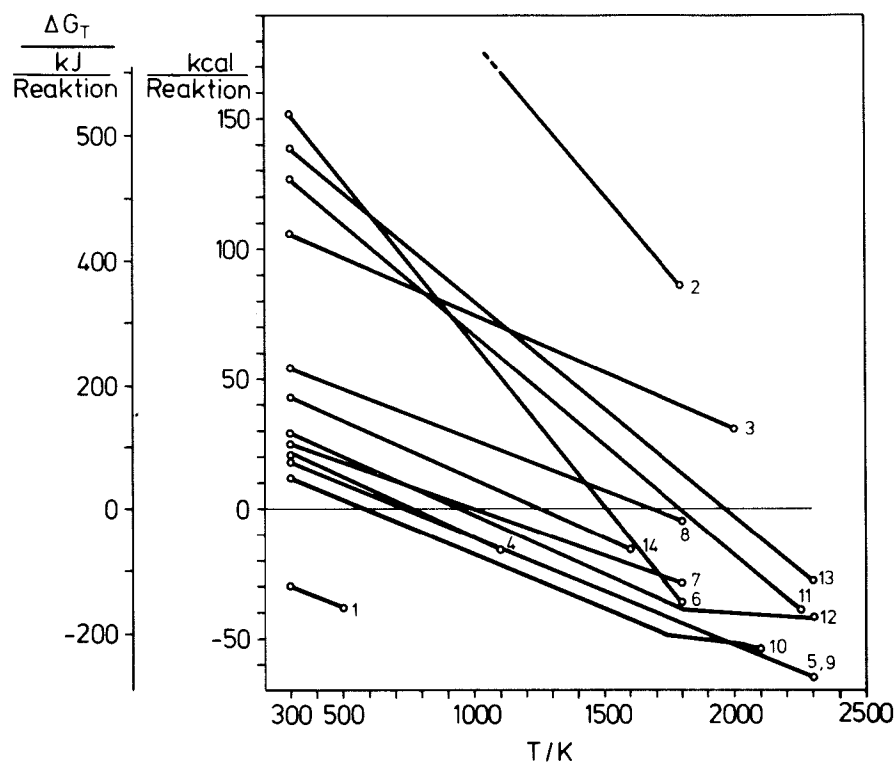
Abb. 22: Freie Reaktionsenthalpien, Carbidbildung

4.2.5 Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff

Elemente, die sich in oxidischer Form auf dem Graphit-zylinder niedergeschlagen haben, können unter Umständen, wenn der Zylinder sich während der Bogenbrenndauer aufheizt, durch den Kohlenstoff zum Element oder sogar zum

Carbid reduziert werden. (Die Reduktion durch Kohlenmonoxid soll hier nicht betrachtet werden, da die Reduktion durch Kohlenstoff wegen des Überangebots an Kohlenstoff (Graphitzylinder) wahrscheinlicher ist.) In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Reduktion zum Element berechnet, da die Carbidbildung bereits in 4.2.4 behandelt wurde und gemäß Abb. 22 abgeschätzt werden kann (zu beachten ist aber die Carbidbildung von Co und Ni).

Abb. 23 zeigt die Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen zur Reduktion der Oxide.



- 1) $\text{Ag}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}$
- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{Al} + 3\text{CO}$
- 3) $\text{BeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{CO}$
- 4) $\text{CdO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{CO}$
- 5) $\text{CoO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{CO}$
- 6) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{Cr} + 3\text{CO}$
- 7) $\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$

- 8) $\text{MnO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{CO}$
- 9) $\text{NiO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{CO}$
- 10) $\text{PbO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}$
- 11) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{CO}$
- 12) $\text{SnO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{CO}$
- 13) $\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{CO}$
- 14) $\text{ZnO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}$

Abb. 23: Freie Reaktionsenthalpien, Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff

4.2.6 Diskussion der Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen unter Berücksichtigung der erreichten Zylindertemperaturen gibt Tabelle 8. Aufgeführt sind die untersuchten Elemente mit ihren Carbiden und Oxiden nebst Schmelz- (T_m) und Siedepunkt (T_b); die Möglichkeit der Carbid- bzw. Oxidbildung aus den Elementen (vergl. 4.2.3 und 4.2.4) bei 1000 K und 1800 K sowie die Temperatur, oberhalb der das Oxid von Kohlenstoff zum Element reduziert werden kann (vergl. 4.2.5).

Alle untersuchten Elemente mit Ausnahme von Silber, Cadmium und Blei können bei den herrschenden Zylindertemperaturen (bis 1870 K, vergl. 4.1) zum Teil sehr stabile Oxide bilden (4.2.3).

Die Oxide können jedoch alle, außer Aluminiumoxid (Al_2O_3), Berylliumoxid (BeO) und Titanoxid (TiO_2) von Kohlenstoff reduziert werden (4.2.5).

Die Carbidbildung kann nicht in allgemeingültiger Form diskutiert werden, da sich die Carbide sehr unterschiedlich hinsichtlich ihrer Stabilität und ihres Siede- bzw. Sublimationspunktes unterscheiden (4.2.4).

Element, Verbindung	T_m	T_b	Bildung aus den Elementen mögl. bei		Oxid wird durch Kohlenstoff re- duziert bei Temperatur > T/K
	K	K	1000 K	1800 K	
Ag Ag ₂ O	1234 dec.460	2485	-	-	300
Al Al ₄ C ₃ Al ₂ O ₃	932 ~2750 stab.1673 2345 3253		+ +	? +	-
Be BeO	1556 ~2800 3243 ~4200		+ +	+ +	-
Cd CdO	594 subl.1832	1040	+ +	(+)	760
Co Co ₂ C CoO Co ₃ O ₄	1768 stab.800-1200 2078 dec.1168	3143 2900	- + +	? + -	730 615
Cr Cr ₃ C ₂ Cr ₂ O ₃	2130 2163 2539	2945 4073 4273	+ +	+ +	1505
Fe Fe ₃ C FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	1808 2110 1642 1838 1867	3023 dec. 2700 dec. dec.	- + + +	+ + + +	975 920 990
Mn Mn ₃ C MnO	1517 1793 2058	2235 -	+ +	(+) +	1685
Ni Ni ₃ C NiO	1728 2257	2005 dec.	- +	? +	715
Pb PbO	601 1159	2013 1745	+ +	? +	575
Si SiC SiO ₂	1683 ~3000 1883	2628 -	+ +	+ +	1800
Sn SnO SnO ₂	505 1315 1900	2543 1800 3200	+ +	+ +	910 920
Ti TiC TiO ₂	1933 3413 2128	3560 5093 d3200	+ +	+ +	1950
V VC VO V ₂ O ₅	2163 3083 2350 963	3653 4173 3400 d2023	+ + +	+ + +	1810 1175
Zn ZnO	693 2248	1180 dec.	+ +	+ +	1240

Tab. 8: Thermochemische Eigenschaften der untersuchten Elemente und ihrer Carbide bzw. Oxide
(stab.: stabil; d, dec.: "decay", Zerfall)

Um die Rückverdampfungsmöglichkeit vom Graphitzylinder zu beurteilen, muß daher, wie bereits MÖLLER feststellte ²²⁾, zu einer elementspezifischen Betrachtungsweise übergegangen werden. In dieser Arbeit soll neben der Möglichkeit der Carbidbildung auch die der Oxidbildung berücksichtigt werden.

Da Kohlenstoff bei hohen Temperaturen ein starkes Reduktionsmittel ist, können aber Oxide auf der Zylinderwand in den meisten Fällen reduziert werden, so daß die Oxidbildung nur in den Fällen in Betracht gezogen werden muß, wo die Reduktion des Oxids bei den herrschenden Zylindertemperaturen unmöglich ist (z.B. Al_2O_3 , BeO ; der Effekt der Oxidbildung scheint hier allerdings nicht wesentlich zu sein, da die Siedetemperaturen sowohl beider Oxide als auch der Elemente selbst weit über den mittleren Zylindertemperaturen liegen).

Der Graphitzylinder besitzt aufgrund des Rückverdampfungseffekts reflektorähnliche Eigenschaften für Elemente, die wegen ihrer thermochemischen Eigenschaften die folgenden Relationen erfüllen (in Anlehnung an ²²⁾):

$$\begin{aligned} & T_z > T_{b,e} \\ \text{und} \quad & T_z > T_{r,o} \text{ bzw. } T_{b,o} \text{ bzw. } T_{d,o} \end{aligned} \quad (26)$$

T_z : Zylindertemperatur

$T_{b,e}$: Siedepunkt des Elements

$T_{r,o}$: Temperatur, oberhalb der das Oxid von Kohlenstoff reduziert werden kann

$T_{b,o}$: Siedepunkt des Oxids

$T_{d,o}$: Zerfallstemperatur des Oxids

für Elemente, die keine Carbide bilden;

bzw.

$$\begin{aligned} T_z &> T_{b,e} \\ T_z &> T_{r,o} \\ T_z &> T_{b,c} \text{ bzw. } T_{d,c} \end{aligned} \quad (27)$$

$T_{b,c}$: Siedetemperatur des Carbids

$T_{d,c}$: Zerfallstemperatur des Carbids

für Elemente, die Carbide bilden.

Unter Umständen könnte auch eine exotherme Zersetzung des Carbids zu einem Rücktransport des Elements führen, selbst wenn die Siedetemperatur des Elements weit über der Zylindertemperatur liegt 22).

Bei allen anderen Elementen kann der Rückverdampfungseffekt nur bedingt zu den Reflexionseigenschaften des Graphitzylinders beitragen. In Abhängigkeit von den jeweiligen thermochemischen Kennwerten können durch Kondensation, Carbidbildung und gegebenenfalls auch Oxidbildung beträchtliche Anteile der verdampften Substanzen auf dem Graphitzylinder gebunden werden.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß nur solche Elemente vom Graphitzylinder ins Plasma zurückverdampfen können, die einen niedrigen Siedepunkt haben und keine thermisch stabilen Carbide bilden.

Von den untersuchten Elementen lassen z.B. Cadmium und Zink hervorragende Eigenschaften bezüglich der Rückverdampfung erwarten, während das Verhalten hochsiedender und/oder carbidbildender Elemente wie z.B. Eisen, Silizium und Vanadium in dieser Hinsicht nicht so günstig erscheint (vergl. Tabelle 8).

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen früherer Arbeiten am waagerechten Lichtbogen im Graphitzylinder. Für Cadmium z.B. ergab sich eine hervorragende Nachweisgrenze 17,18). Die Teilchenverweilzeit im Plasma war für Cadmium um den Faktor 3 größer als ohne Zylinder 19). MÖLLER konnte bei entsprechenden Versuchen nach einer 60-sekündigen Bogenbrenndauer große Mengen Eisen, aber nur verschwindend geringe Mengen von Cadmium und Zink auf der Zylinderinnenwand nachweisen 22).

Die verminderte Rückverdampfungsmöglichkeit von Elementen mit bestimmten Eigenschaften schließt diese Elemente jedoch nicht zwangsläufig aus dem Anwendungsbereich der neuartigen spektrochemischen Anregungsquelle aus, weil auch ein geringer reflektierter Anteil zur Verlängerung der Teilchenverweildauer beiträgt 22).

Die thermochemischen Berechnungen können jedoch nicht alle bisher beobachteten Phänomene an der neuartigen Bogenanordnung erklären. So zeigten z.B. Silber, Beryllium und Zinn günstige Eigenschaften 17-19,22), die thermochemischen Berechnungen lassen dies jedoch nicht vermuten.

Hier sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Zylindertemperaturen zum Teil deutlich höher als die gemessenen Temperaturen liegen können (vergl. 4.1.3, Abb. 18). Es können unter Umständen also auch Elemente zurückverdampfen, die bei 1870 K noch auf dem Zylinder kondensiert bzw. gebunden sind.

Da der Lichtbogen in Luft unter Normaldruck als Entladungsatmosphäre brennt, kann bei höheren Temperaturen ($T_z > 1000$ K) wegen der dann beginnenden Korrosion des Graphitzylinders ein weiterer Mechanismus des Rücktransports abgeschiedener Substanzmengen auftreten. Aufgrund

der überwiegend physikalischen Ursache (mechanischer Transport durch entstehende gasförmige Reaktionsprodukte) wirkt dieser Rücktransport prinzipiell auf alle Elemente gleichartig.

Zusammenfassend läßt sich aus den angestellten thermochemischen Berechnungen für die herrschenden Zylindertemperaturen und aus den Ergebnissen früherer Arbeiten zur neuartigen Bogenanordnung folgendes feststellen:

- Aussagen, ob sich ein Element in Bezug auf günstige Nachweiseigenschaften für den Doppelbogen nicht eignet, lassen sich nicht machen.
- Wohl aber scheint bei günstigen Ergebnissen der thermochemischen Berechnungen die Prognose zulässig, daß das betrachtete Element vom Graphitzylinder reflektiert wird (und daß sich so über die verlängerte Teilchenverweilzeit im Plasma eine verbesserte Nachweisbarkeit ergibt).

Nachfolgend sollen noch einmal die untersuchten Elemente aufgeführt werden sowie die, deren Siedepunkt unter der Zylindertemperatur liegt und die ein günstiges Verhalten bezüglich der Rückverdampfung vom Graphitzylinder vermuten lassen (unter Vorbehalt entsprechender thermochemischer Berechnungen).

zur Anwendung im Zweiplasmenbogen zu finden (vergl. Kap. 2). Unter Entladungsgasen oder Entladungsatmosphären versteht man in diesem Zusammenhang von Luft verschiedene Gase bzw. Gasgemische, in denen die Bogenentladung stattfindet.

Zur Analyse von Titandioxid war der Zweiplasmenbogen bereits mit einem Argon/Sauerstoff-Gemisch (Ar/O_2 -Mischungsverhältnis 1:1, Gasdurchfluß 1000 ml min^{-1}) erfolgreich angewendet worden ²⁴⁾. In Anlehnung an diese Versuchsbedingungen wurden Vorversuche mit Argon und verschiedenen Argon/Sauerstoff-Gemischen gemacht.

Dabei zeigte sich, daß die für Titandioxid als Matrix optimierten Bedingungen für Graphitmatrix, die bei den eigenen Untersuchungen ausschließlich verwendet wurde, nicht unbedingt optimal sind. Sowohl die Höhe des Gasdurchflusses als auch das Mischungsverhältnis beeinflussten stark die Linienintensitäten; ein klarer Trend dieser Beeinflussung war nicht zu erkennen.

Eine eingehendere Untersuchung war also nötig.

4.3.1.1 Anwendung von Argon

Zunächst wurde der Einfluß von reinem Argon untersucht. Variiert wurde der Gasdurchfluß (von 200 ml min^{-1} bis 600 ml min^{-1}). (Zur Optimierung der Belichtungszeit bei den Spektralaufnahmen wurden - parallel - zeitaufgelöste Spektren aufgenommen, siehe hierzu 4.3.2).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zusammen mit den Ergebnissen bei Anwendung von Argon/Sauerstoff-Gemischen in den Abbildungen 25-31 in Abschnitt 4.3.1.2 dargestellt.

Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.3.1.3.

4.3.1.2 Anwendung von Argon/Sauerstoff-Gemischen

Um den Einfluß von Argon/Sauerstoff-Gemischen zu untersuchen, wurden Spektralaufnahmen mit verschiedenen Argon/Sauerstoff-Mischungsverhältnissen (4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 2:3) und verschiedenen Durchflüssen (200 ml min^{-1} bis 600 ml min^{-1}) durchgeführt.

Die bei Abbrand in Entladungsatmosphäre erzielten Linienintensitäten wurden auf die entsprechenden bei Abbrand in Luft erzielten Werte bezogen, um einen direkten Vergleich Entladungsatmosphäre-Luft zu ermöglichen.

Anmerkung: Die Belichtungszeit betrug bei Abbrand in Luft 20 s und bei Anwendung von Entladungsatmosphären 30 s (vergl. auch 4.3.2).

Die Ergebnisse sind, zusammen mit denen von 4.3.1.1 in den Abbildungen 25 bis 31 dargestellt. Aufgetragen sind für verschiedene Elemente auf Luft bezogene Intensitäten abhängig vom Gasdurchfluß und vom Argon/Sauerstoff-Mischungsverhältnis. Angegeben ist weiterhin für jedes der betrachteten Elemente die untersuchte Spektrallinie.

Steigt der Wert der relativen Intensität über den Wert "1", so heißt das, daß mit der entsprechenden Kombination Gasdurchfluß-Mischungsverhältnis (für das betreffende Element) eine höhere Linienintensität erreicht wird als bei Abbrand in Luft. So läßt sich anhand des dreidimensionalen Intensitätsprofils leicht entscheiden, welche Durchfluß-Mischungsverhältnis-Kombination zur Analyse des betrachteten Elements optimal ist.

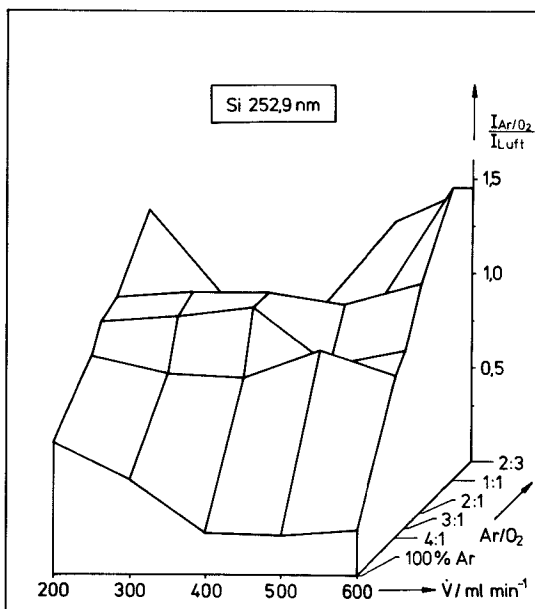


Abb. 25

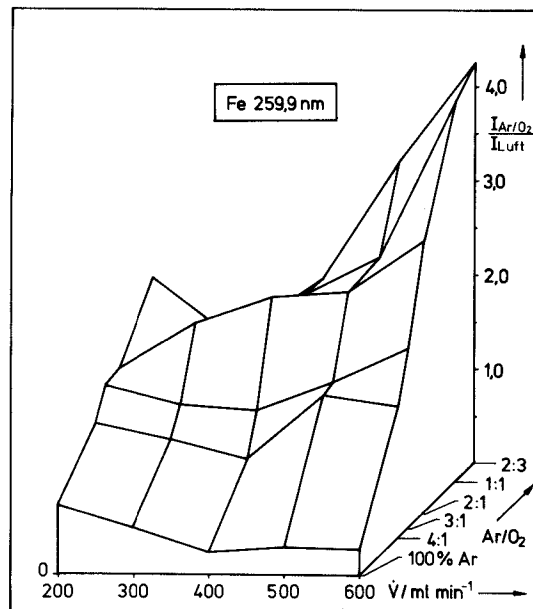


Abb. 26

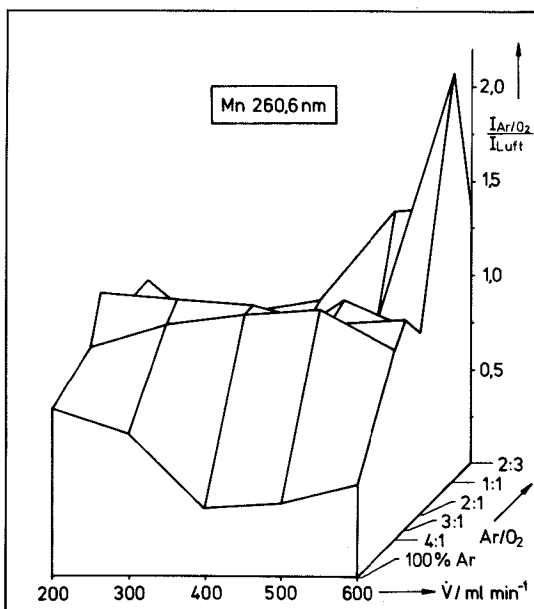


Abb. 27

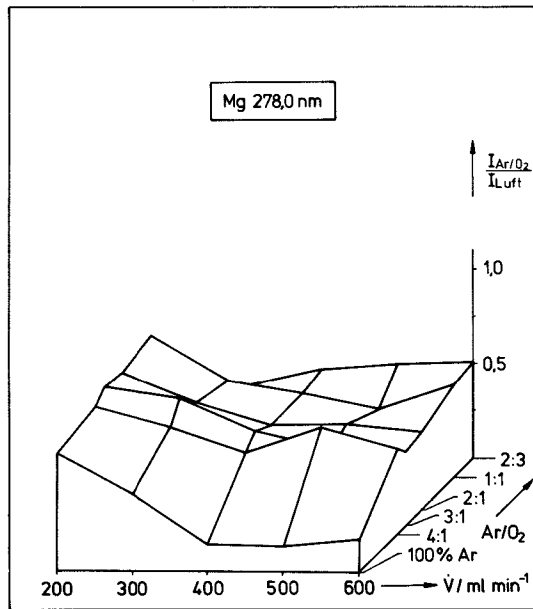


Abb. 28

Abb. 25-28: Einfluß des Gasdurchflusses und des Mischungsverhältnisses auf die Linienintensitäten

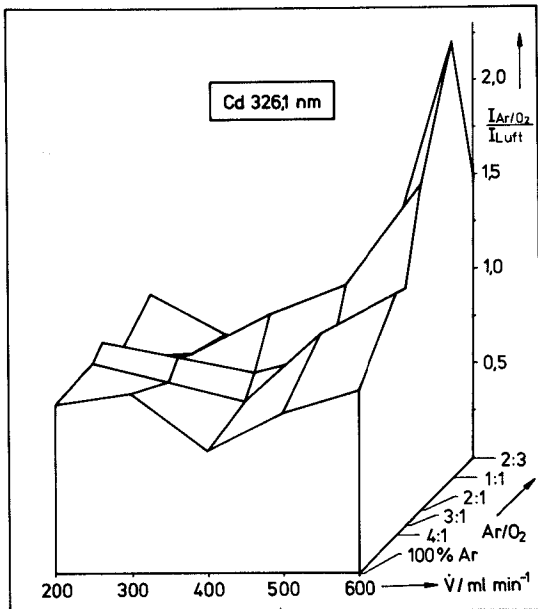


Abb. 29

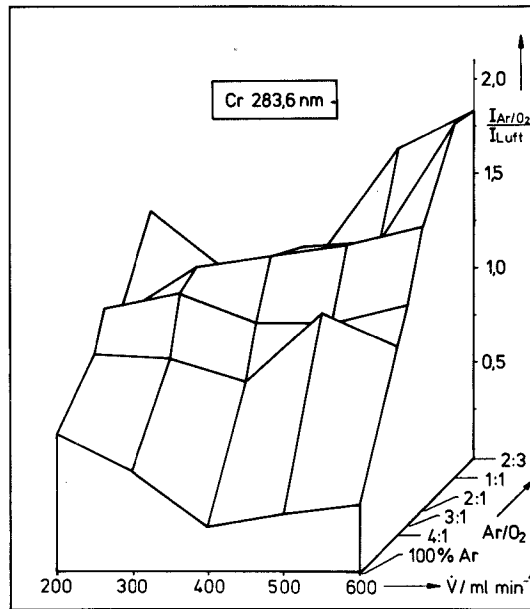


Abb. 30

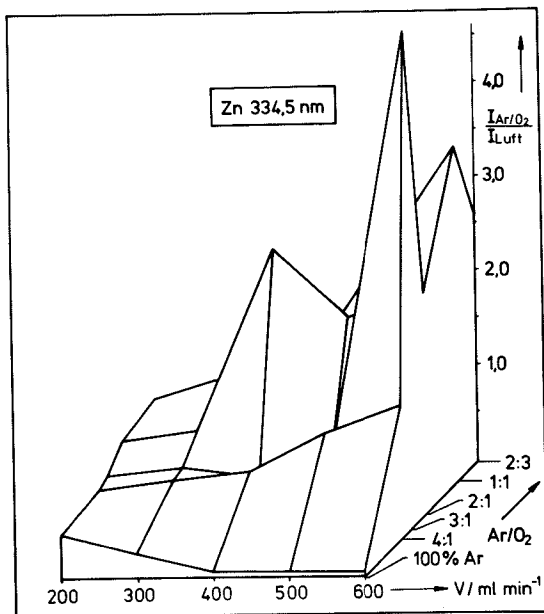


Abb. 31

Abb. 29-31:

Einfluß des Gasdurchflusses und des Mischungsverhältnisses auf die Linienintensitäten

4.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Abbildungen 25 bis 31 zeigen den Einfluß der untersuchten Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten. (Anmerkung: Unter Linienintensität wird hier und im folgenden die sogenannte "Nettolinienintensität" verstanden, d.h. das Signal "Linie + Untergrund" vermindert um das Signal des Untergrunds, kurz: $I_{L+U} - I_U$ oder auch nur $I_L - I_U$.)

Bevor die Intensitätsprofile der betrachteten Elemente vergleichend diskutiert werden, soll - stellvertretend für alle anderen - ein Element allein betrachtet werden: Silizium (Abb. 25). Das Intensitätsprofil läßt nicht auf einen einfachen Zusammenhang zwischen Gasdurchfluß und -mischungsverhältnis einerseits und Linienintensität andererseits schließen.

Das gilt ebenso für die anderen betrachteten Elemente. Es zeigt sich jedoch, daß die verschiedenen Elemente "ähnliche" Intensitätsprofile aufweisen. Minima und Maxima liegen bei den gleichen entsprechenden Kombinationen von Gasdurchfluß und -mischungsverhältnis. Dabei kann die absolute Höhe der Intensität (bzw., wie hier dargestellt, der auf Luft bezogenen Intensität) je nach Element beträchtlich schwanken.

Zunächst soll der Einfluß von reinem Argon auf die Linienintensitäten diskutiert werden. Für alle betrachteten Elemente werden bei Anwendung von reinem Argon nicht die Intensitäten wie bei Abbrand in Luft erreicht. Die Linienintensitäten sinken mit steigendem Argondurchfluß. Erklärbar ist dieser Effekt mit dem kühlenden Einfluß und der Störung der Plasmakonvektion durch das strömende Argon. Generell scheint der Einsatz von reinem Argon nur sinnvoll, wenn Linien in solchen Wellenlängenbereichen ausgewertet werden sollen, in denen sonst CN-Banden die analytische Auswertung der Spektren erschweren oder gar unmöglich machen.

Bei der Anwendung verschiedener Argon/Sauerstoff-Gemische zeigen die betrachteten Elemente bezüglich der Höhe der relativen Intensitäten beträchtliche Unterschiede. Während die meisten Elemente bei höheren Durchflüssen und höherem Sauerstoffanteil im Gemisch eine zum Teil deutliche Intensitätsverstärkung (besonders Eisen und Zink) im Vergleich zum Abbrand in Luft zeigen, wird zum Beispiel Magnesium bei Anwendung der untersuchten Entladungsatmosphären merklich abgeschwächt. Jedes Element verhält sich (trotz "ähnlicher" Intensitätsprofile) spezifisch, d.h. für jedes Element findet sich eine bestimmte, optimale Durchfluß-Gemisch-Kombination, die nicht unbedingt für ein anderes Element optimal sein muß.

Die Methode des Zweiplasmenbogens ist jedoch als Multielementanalyse gedacht, so daß ein optimaler Kompromiß für eine gute Anregung möglichst vieler Elemente gefunden werden muß.

Für die betrachteten Elemente liegt dieser optimale Kompromiß bei einem Gasdurchfluß von 600 ml min^{-1} und einem Argon/Sauerstoffverhältnis von 1:1.

Hiermit ergeben sich für fast alle Elemente deutlich höhere Linienintensitäten als beim Abbrand in Luft, gleichzeitig werden die CN-Banden im langwelligen Bereich wirkungsvoll unterdrückt.

Der Verstärkungsfaktor gegenüber Luft kann erklärt werden - durch die Verbesserung der Anregung im Plasma unter dem Einfluß von Argon (Dieser Effekt trägt hier aber wohl nicht wesentlich zur Verstärkung bei, da zumindest reines Argon als Entladungsgas im Falle des Zweiplasmenbogens keine Intensitätsverstärkung bewirkt.),

- durch die Verbesserung der Verdampfung aus der Anode infolge verstärkten Anodenabbrandes unter dem Einfluß des Sauerstoffs und der daraus resultierenden höheren Anodentemperatur und
- durch die korrosive Wirkung des Sauerstoffs auf den Graphitzylinder und den hierdurch unterstützten Materialrücktransport ins Plasma (vergl. 4.3.4).

4.3.2 Zeitaufgelöste Spektren

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Entladungsgasen wurden über die Zeit des Bogenbrandes zeitaufgelöste Spektralaufnahmen (kurz: zeitaufgelöste Spektren) gemacht.

Anhand zeitaufgelöster Spektren lassen sich optimale Belichtungszeiten ermitteln. Auch läßt sich das Verdampfungs- und Anregungsverhalten verschiedener Verbindungen bzw. Elemente untersuchen (Hier soll jedoch die Optimierung der Belichtungszeit im Vordergrund stehen.). Ferner dienen sie in Verbindung mit den anderen Untersuchungen zur Klärung des Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders.

Zeitaufgelöste Spektren können auf verschiedene Weise aufgenommen werden (Hier soll unter "Zeitauflösung" die Unterteilung einer 60-sekündigen Bogenbrenndauer in 10-Sekunden-Intervalle verstanden werden.). Voraussetzung ist immer eine Abbildungsart, die eine homogene Ausleuchtung des Spektrographenspaltes (und damit homogene Spektrallinien) liefert. Hier wurde eine Abbildung auf den Kollimatorspiegel des Spektrographen angewendet (vergl. 3.3).

Eine Möglichkeit, zeitaufgelöste Spektren zu erzeugen, ist es, bei großer Spalthöhe durch eine geeignete Blende (z.B. Hartmannblende) jeweils nur einen Teil des Spaltes pro Zeiteinheit zu belichten.

Eine weitere Möglichkeit (und diese wurde hier gewählt) besteht darin, bei kleiner Spalthöhe während des Bogenbrandes jeweils nach einem Zeitintervall (hier: 10 s) die Kassette mit der Spektralplatte um einen entsprechenden Weg weiterzutransportieren. So erhält man zeitaufgelöste Spektren, wie sie in Abb. 32 dargestellt sind.



Abb. 32: Spektralplatte, zeitaufgelöste Spektren

Die zeitaufgelösten Spektren wurden parallel zu den Untersuchungen des Einflusses der Entladungsgase auf die Gesamtlinienintensitäten (4.3.1) aufgenommen. Sie bestimmten auch für diese Untersuchungen die optimalen Belichtungszeiten.

Der Übersichtlichkeit halber sollen die Ergebnisse der zeitaufgelösten Spektralaufnahmen nicht für alle untersuchten Entladungsatmosphären (mit allen Durchflüssen und allen Mischungsverhältnissen) dargestellt werden, sondern nur für

Luft,

Argon (200 ml min^{-1}),

Argon/Sauerstoff (1:1, 600 ml min^{-1}).

(Das sind die für Argon bzw. Argon/Sauerstoff-Gemische optimalen Werte, vergl. 4.3.1.)

Untersucht wurde der zeitliche Intensitätsverlauf für die Elemente Eisen, Mangan und Silizium. Diese Elemente haben starke charakteristische Spektrallinien, die auch nach längeren Belichtungszeiten (bzw. bei geringerer Konzentration des Analyseelementes in der Anregungszone) noch nicht zu schwach zur photometrischen Auswertung sind.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Spektralaufnahmen sind in den Abbildungen 33 bis 38 dargestellt.

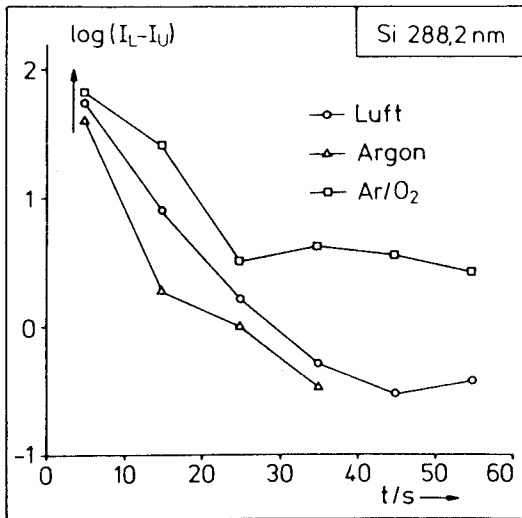


Abb. 33

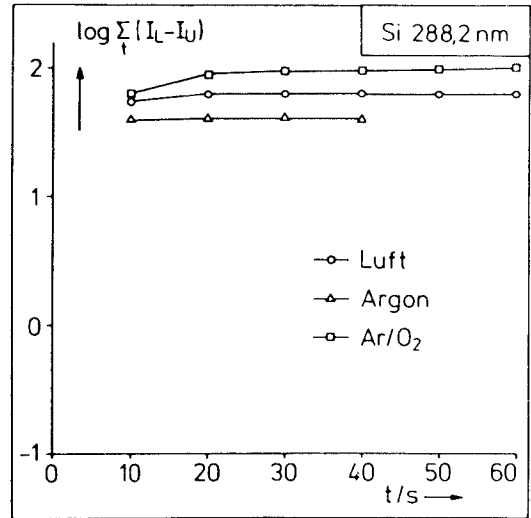


Abb. 34

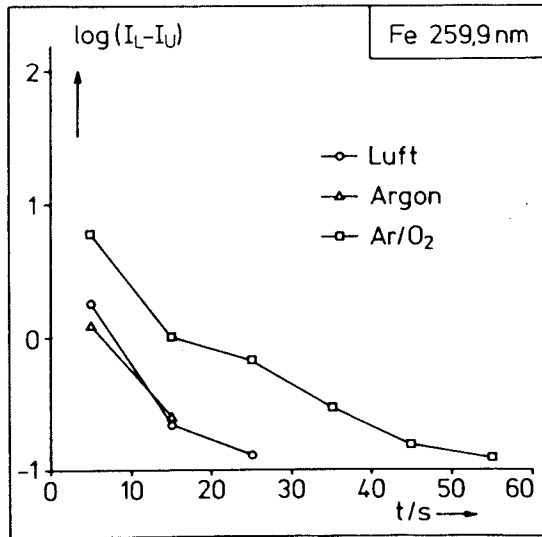


Abb. 35

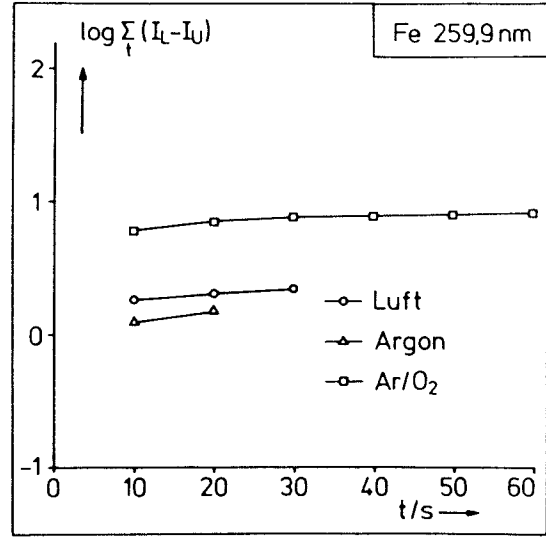


Abb. 36

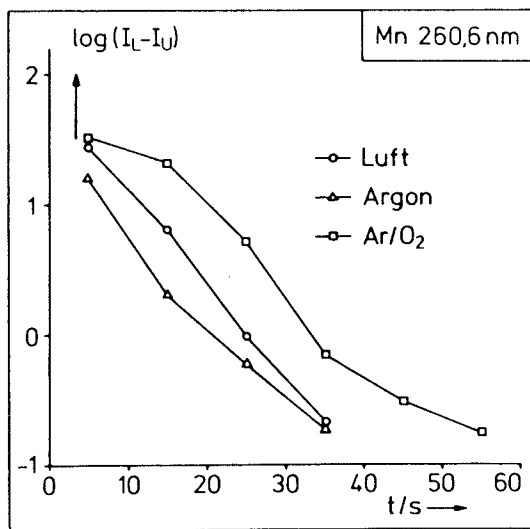


Abb. 37

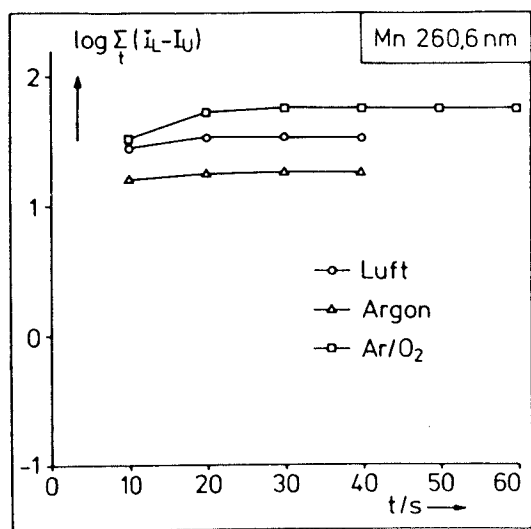


Abb. 38

Abb. 33-38: Zeitlicher Verlauf der Linienintensitäten (links) sowie über die Bogenbrenndauer aufsummierte Intensitäten (rechts) bei Abbrand in Luft, Argon (200 ml min⁻¹) und Argon/Sauerstoff (1:1, 600 ml min⁻¹)

Gezeigt ist einerseits der zeitliche Verlauf der untergrundkorrigierten Intensitäten während des 60-sekündigen Bogenbrandes sowie die über die Bogenbrenndauer aufsummierten Intensitäten bei Abbrand in Luft, Argon (200 ml min^{-1}) und Argon/Sauerstoff ($1:1$, 600 ml min^{-1}). Dargestellt sind die Ergebnisse für die Elemente Eisen, Mangan und Silizium; die entsprechenden Wellenlängen der untersuchten Spektrallinien sind in den Abbildungen angegeben.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Optimierung von Gasdurchfluß und -mischungsverhältnis (siehe 4.3.1) sind die Intensitäten bei Anwendung von Argon durchweg niedriger, bei Anwendung des optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisches höher als bei Abbrand in Luft.

Besonders auffallend ist der sehr schnelle Abfall der Intensitäten um zum Teil mehrere Größenordnungen während der Bogenbrenndauer. Dieser Abfall der Intensität erfolgt bei besser verdampfenden Elementen noch schneller, so daß zum Teil schon im zweiten Zeitintervall von 10 bis 20 s kein nachweisbares Analysensignal mehr vorhanden ist. Für solche Elemente ist der zeitliche Intensitätsverlauf mit dem verwendeten "groben" 10 s - Raster nicht zu erfassen.

Die Konsequenz dieses schnellen Intensitätsabfalls zeigt sich besonders klar an den aufsummierten Intensitätskurven. Bereits nach 20 bis 30 Sekunden Bogenbrenndauer wird praktisch kein Beitrag mehr zum Analysensignal geleistet. Es besteht hier eine gute Korrelation zu den zeitaufgelösten Untersuchungen der Verdampfung des Probenmaterials aus der Anode (vergl. Abb. 39). Nach 30 s Bogenbrenndauer ist das eingesetzte Probenmaterial fast vollständig verdampft.

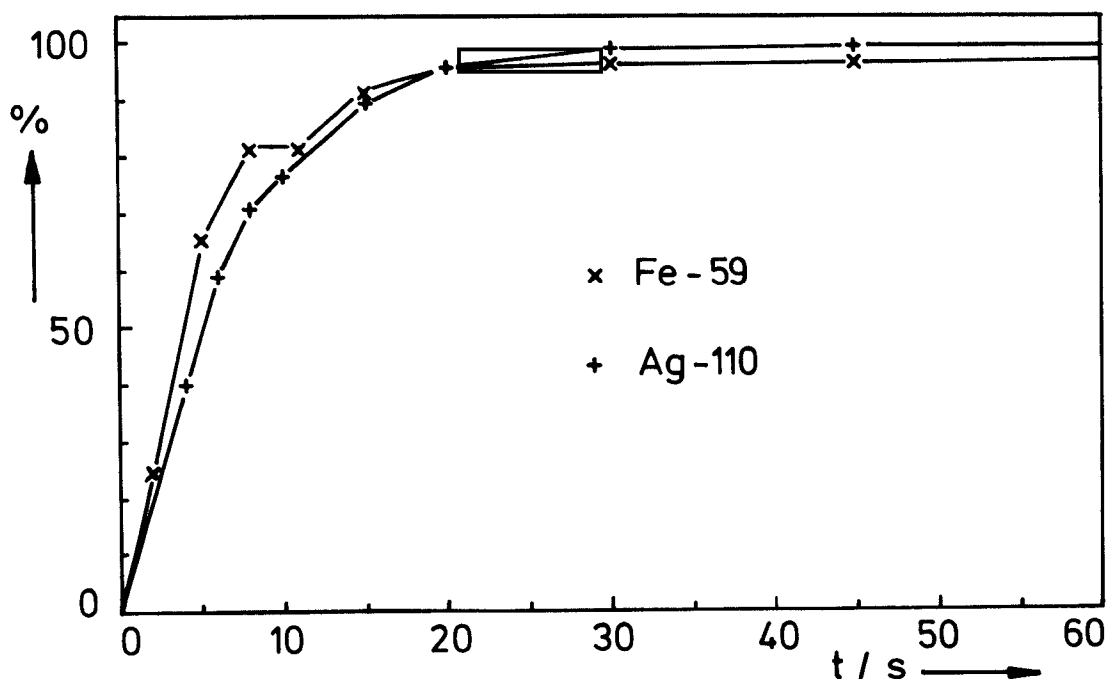


Abb. 39: Aus der Anode verdampfte Anteile der eingesetzten Probensubstanz in Abhängigkeit von der Bogenbrenndauer bei Abbrand in Luft 22)

Auch der Materialrücktransport vom Graphitzylinder (siehe 4.3.4) ist nach 20 s vernachlässigbar gering. Nach 20 bis 30 s nimmt also die Linienschwärzung auf der Photoplatte nicht mehr zu, wohl aber die Schwärzung des Untergrundes. Das Verhältnis Linien- zu Untergrundintensität wird von diesem Zeitpunkt an immer ungünstiger.

Aus diesem Grund wurde die Belichtungszeit bei Anwendung von Argon und Argon/Sauerstoff-Gemischen auf 30 s begrenzt.

Beim Abbrand in Luft treten unter dem Einfluß des Luftstickstoffs ab etwa 20 s Bogenbrenndauer (der Zylinder erreicht jetzt allmählich seine Endtemperatur, vergl. 4.1) verstärkt Cyanbanden auf. Da bei den eigenen Untersuchungen zum Teil auch Linien gemessen wurden, die im Bereich der Banden liegen, wurde für den Abbrand in Luft eine Belichtungszeit von 20 s gewählt.

4.3.3 Radiale Intensitäts- und Temperaturverteilung im Bogenplasma

Um im Zuge der Untersuchung der Anregungs- und Verdampfungsprozesse innerhalb der Bogenanordnung zu klären,

- wo im Plasma die Anregung bevorzugt stattfindet,
- ob sich die einzelnen Elemente in ihrem Anregungsverhalten hierbei unterschiedlich verhalten,
- ob sich bemerkenswerte Unterschiede bei Anwendung von Entladungsatmosphären ergeben,

vor allem aber um festzustellen,

- ob sich bestimmte Stellen im Bogenplasma in besonderem Maße zur analytischen Auswertung eignen,

wurde die radiale Verteilung von Intensität und Temperatur in den beiden Plasmen gemessen. (Der Begriff "radial" bezieht sich hier auf die gemeinsame, horizontale Achse des Graphitzylinders und der beiden Kathoden, da die Plasmen wegen des Einflusses der Konvektion nicht rotationssymmetrisch ausgeformt sind wie bei einer konventionellen, vertikal angeordneten Bogenlichtquelle, bei der i.a. die Achse der Elektroden mit der des Plasmas übereinstimmt.) Die gemessenen Intensitäten und Temperaturen stellen Mittelwerte dar für entsprechende Volumina parallel zur Zylinderachse durch beide Bogenplasmen, deren Bild sich auf dem Spektrographenspalt überlagert (vergl. Abb. 40).

Abb. 40 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für diese Untersuchungen. Die Anregungszone wurde auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet (zur genauen geometrischen Anordnung siehe Abb. 10). Ferner zeigt Abb. 40 die Aufteilung der beobachteten Zone der Plasmen in vier Einzelzonen, die vier Meßpositionen bei der Schwärzungsmessung der entsprechenden Spektrallinien entsprechen. Wie aus der Darstellung ersichtlich ist, läßt sich die Plasmazone

unmittelbar über der Anode nicht beobachten, da die Anode 1 mm tiefer liegt als der obere Rand der Kathoden, und so diese Zone von der dem Spektrographen zugewandten Kathode abgeschattet wird.

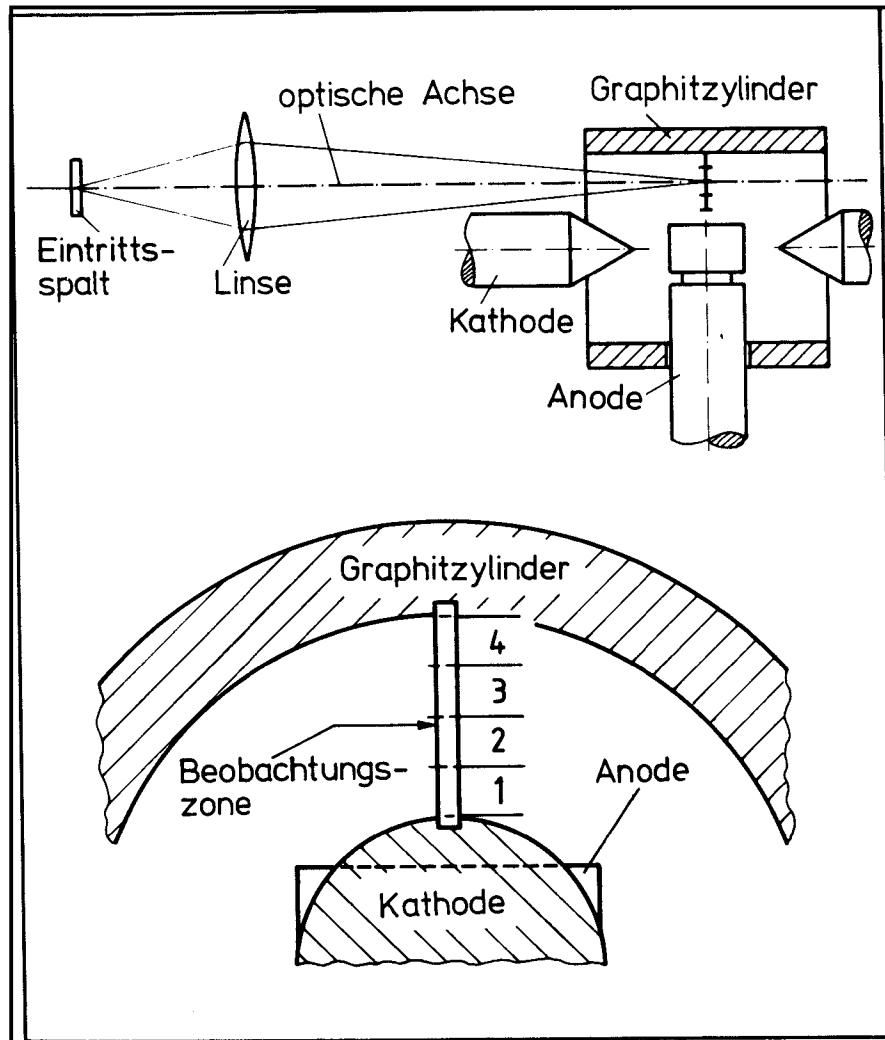


Abb. 40: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Intensitäts- und Temperaturverteilung sowie Aufteilung der Beobachtungszone in vier Meßpositionen

Untersucht wurde die Intensitäts- und Temperaturverteilung bei Abbrand in Luft und bei Anwendung verschiedener Entladungsatmosphären.

4.3.3.1 Intensitätsverteilung

Die Abb. 41 bis 45 zeigen den Verlauf der Intensität über der Beobachtungszone (linke Begrenzung ist der obere Kathodenrand, rechte die innere Zylinderwand, vergl. Abb. 40) bei Abbrand in Luft und im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch (Ar/O_2 1:1, 600 ml min^{-1}). Die Intensitätsverläufe in den anderen untersuchten Entladungsatmosphären wurden hier der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, da sie sich nicht wesentlich von denen in Luft, bzw. im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch unterscheiden. Dargestellt wurden die Intensitätsverläufe solcher Elemente, deren betrachtete Spektrallinien über die gesamte Beobachtungszone weder zu stark (über den Kathoden) noch zu schwach (nahe der Zylinderwand) waren.

Wie bereits bei der Untersuchung der Gesamtlinienintensitäten (Kap. 4.3.1) festgestellt, liegen die Intensitäten der gezeigten Elemente mit Ausnahme von Magnesium bei Anwendung des optimalen Argon/Sauerstoff-Gemischs höher als in Luft. Auf den qualitativen Verlauf der Intensität hat die Entladungsatmosphäre offensichtlich keinen nennenswerten Einfluß. In beiden Fällen hat der Intensitätsverlauf im Bereich unmittelbar über den Kathoden und der Anode ein (relatives) Maximum. In Richtung Zylinderwand fällt die Intensität schnell bis zu zwei Größenordnungen ab. Dieses Verhalten zeigen alle beobachteten Elemente, d.h. daß alle beobachteten Elemente bevorzugt im Plasmabereich unmittelbar über den Elektroden angeregt werden. Über der Anode ist erwartungsgemäß die Konzentration der aus dieser Elektrode verdampften Teilchen am größten.

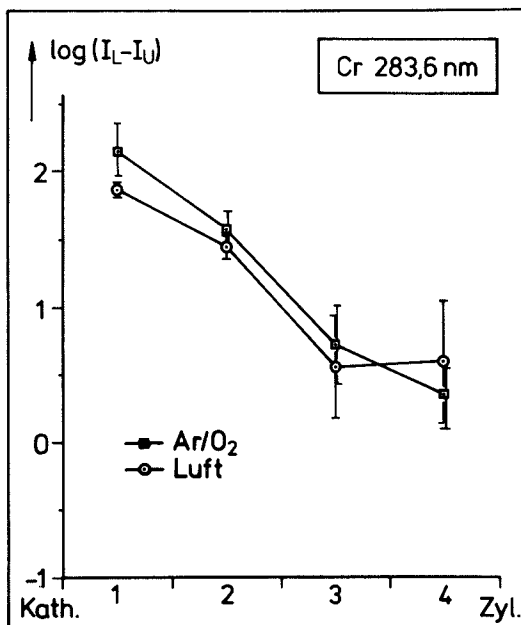
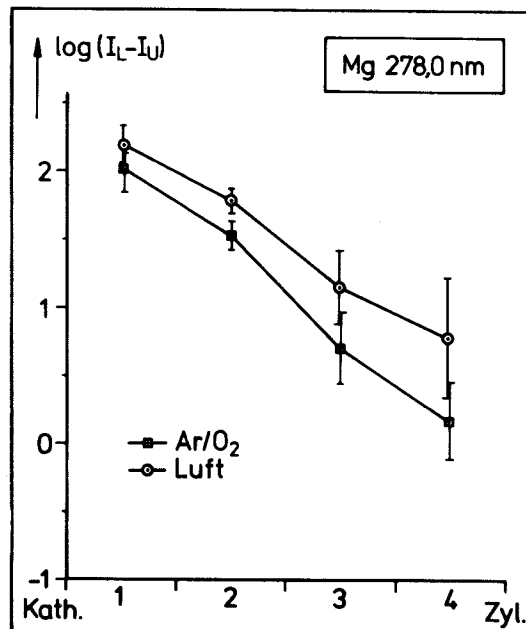
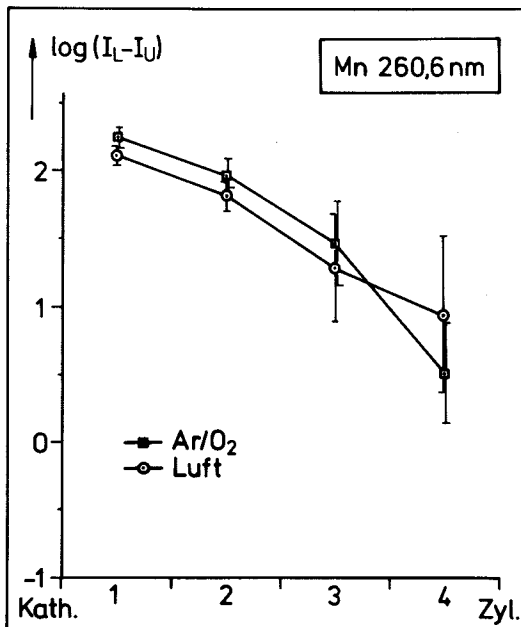
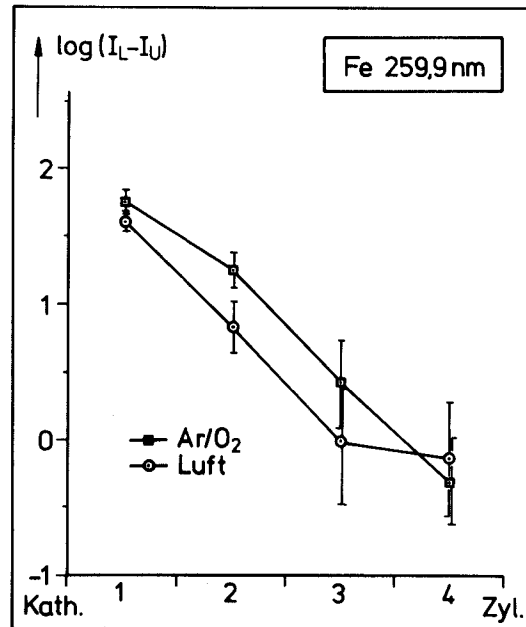
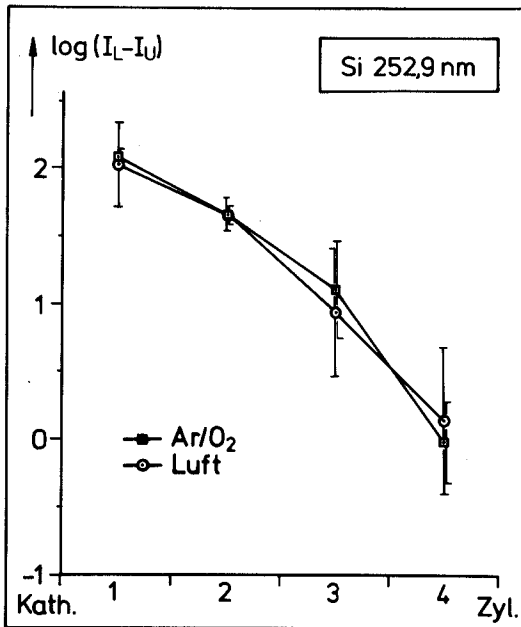


Abb. 41-45:

Intensitätsverteilung im
Bogenplasma zwischen Katho-
den (links) und Zylinder-
innenwand (rechts)

Ein wesentlicher Aspekt bei der Auswahl einer geeigneten Beobachtungszone zur analytischen Auswertung ist neben einer hohen Linienintensität die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Beide Gesichtspunkte sollen für den Zweiplasmenbogen am Beispiel von einem Element und einer Entladungsatmosphäre stellvertretend für alle anderen untersuchten Elemente und Entladungsatmosphären diskutiert werden.

Abb. 46 zeigt den radialen Verlauf der Intensität der Siliziumlinie 252,9 nm bei Anwendung des optimalen Argon/Sauerstoff-Gemischs (Ar/O_2 1:1, 600 ml min^{-1}), sowie den Verlauf der Untergrundintensität und der auf den Untergrund bezogenen Linienintensität.

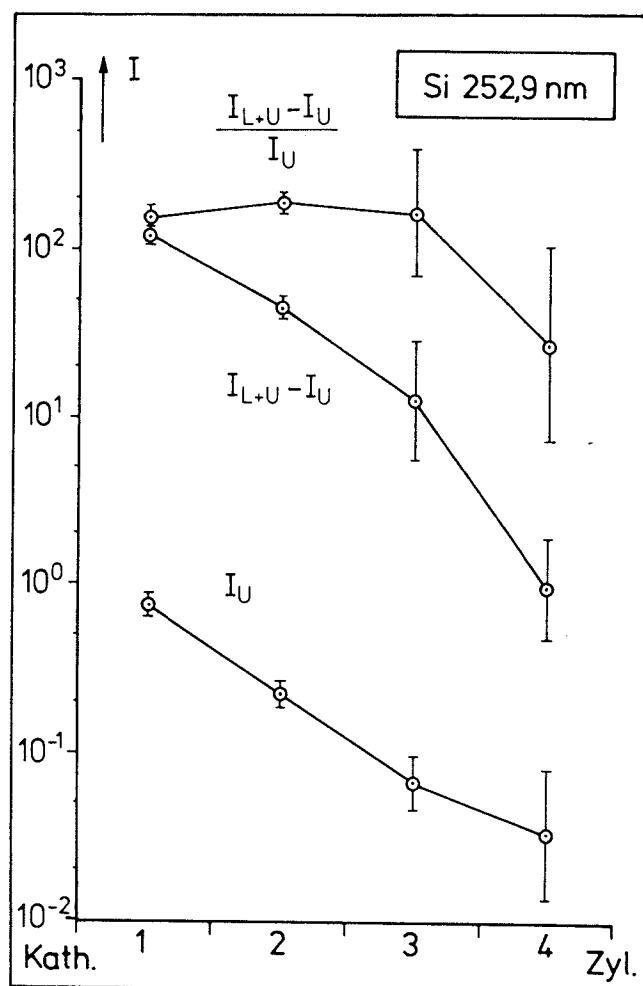


Abb. 46: Radialer Verlauf der Linienintensität $I_{L+U}-I_U$, der Untergrundintensität I_U und der auf den Untergrund bezogenen Intensität $(I_{L+U}-I_U)/I_U$, (Ar/O_2 1:1, 600 ml min^{-1})

Zusätzlich zu den gemittelten Intensitätswerten sind die entsprechenden Standardabweichungen dargestellt.

Die Kurve der untergrundkorrigierten Intensität $I_{L+U}-I_U$ hat ihren höchsten Wert im Bereich unmittelbar über den Kathoden und fällt in Richtung Zylinderwand schnell ab. Die Standardabweichung der Meßwerte ist im Kathodenbereich

sehr gering (etwa 3 %). Sie steigt mit zunehmender Entfernung von den Kathoden auf deutlich höhere Werte an (etwa 30 %).

Die Intensität des Untergrunds I_U zeigt in erster Näherung einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Die Strahlungsintensität ist in Elektrodennähe am größten, in der Nähe der Zylinderwand am geringsten. Die Standardabweichung der Meßwerte ist im Bereich über den Kathoden gering, in Richtung Zylinderwand nimmt sie zu.

Allerdings fällt die Kurve der Untergrundintensität im elektrodennahen Bereich zunächst schneller ab als die untergrundkorrigierte Linienintensität. Das hat zur Konsequenz, daß die Kurve der auf den Untergrund bezogenen Linienintensität $(I_{L+U}-I_U)/I_U$ ihr Maximum nicht im Bereich unmittelbar über den Elektroden hat, sondern etwas höher über den Elektroden in Richtung Zylinderinnenwand (Meßposition "2"). Den Werten der Linien- und Untergrundintensitäten entsprechend sind die Standardabweichungen der auf den Untergrund bezogenen Linienintensitäten in Elektrodennähe bis etwa zur Mitte zwischen Kathoden und Zylinderinnenwand gering (etwa 3 %), mit abfallenden Intensitätswerten in Richtung Zylinderinnenwand nehmen sie stark zu (etwa 40 %).

Der starke Anstieg der Standardabweichung der Strahlungsintensität mit zunehmender Entfernung von den Elektroden läßt sich folgendermaßen erklären: Während der Bogenbrenndauer findet die Entladung teilweise zwischen einer Kathode und dem unter Anodenpotential stehenden Graphitzylinder statt (vergl. 4.1.3, Abb. 18). Der Bogen frißt sich kurzzeitig an einem Brennfleck auf der Zylinderinnenwand fest, verformt sich unter dem Einfluß des Magnetfeldes, wandert weiter und springt wieder auf die Anode über. In Abb. 47 sind schematisch mehrere Möglichkeiten des Bogenbrandes

zwischen Kathode und Graphitzylinder dargestellt.

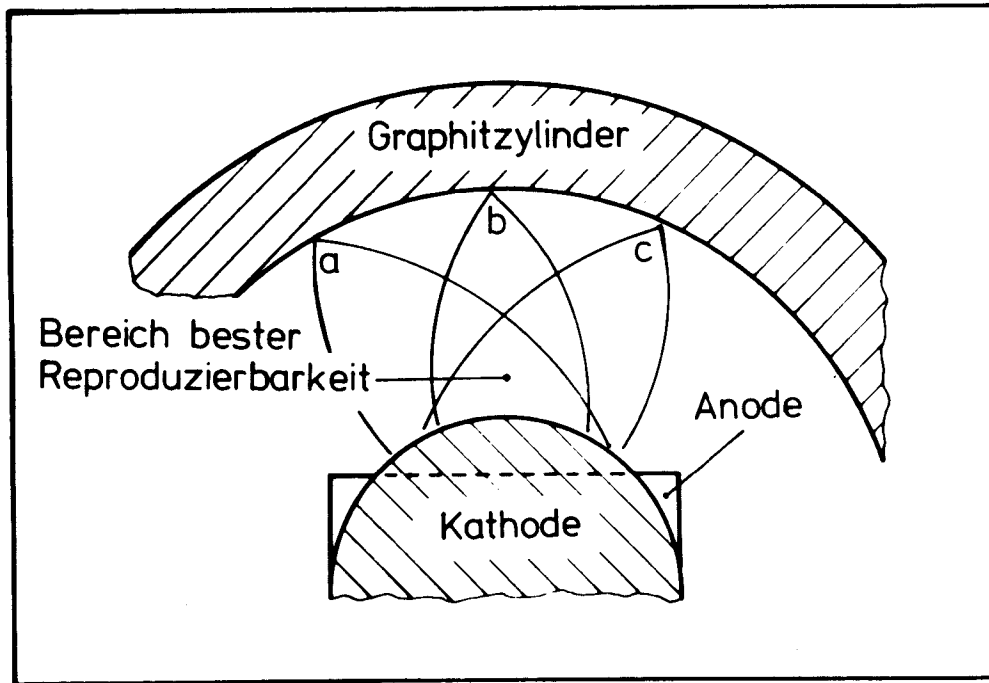


Abb. 47: Verschiedene Möglichkeiten (a,b,c) des Bogenbrandes zwischen Kathode und Zylinder sowie Bereich bester Reproduzierbarkeit für die analytische Auswertung

In jedem Fall überdeckt der Bogen den Bereich unmittelbar über den Elektroden (entspr. Meßposition 1 u. 2, Abb. 40), während sich der Bereich in der Nähe der Zylinderinnenwand (entspr. Meßpositionen 3 u. 4, Abb. 40) durch wechselnde Entladungsbedingungen auszeichnet. Die beste Reproduzierbarkeit der Intensitätswerte ergibt sich so im Bereich unmittelbar über den Elektroden.

Zur analytischen Auswertung eignet sich in erster Linie diese Plasmazone über den Elektroden. Hier, direkt oberhalb der Anode, ist die Konzentration der aus der Anode verdampften Teilchen und damit auch die Strahlungsintensität am größten, gleichzeitig ist hier die Reproduzier-

barkeit der Messung am besten. Werden die gemessenen Intensitätswerte auf die Untergrundintensität bezogen, wie in der Literatur teilweise üblich (19,20,23), so kann der beobachtete Plasmabereich bis zur Mitte zwischen Kathoden und Graphitzylinder ausgedehnt werden (vergl. Abb. 46, Verlauf der auf den Untergrund bezogenen Intensität).

4.3.3.2 Temperaturverteilung

Die Plasmatemperaturen wurden mit Hilfe der Zinklinien 307,6 nm und 328,2 nm bestimmt (vergl. 2.3.1). Aus Gl. 21 ergibt sich dann mit den entsprechenden Werten der Anregungsenergien und (gA)-Werte (vergl. 2.3.1) der verwendeten Linien ($E_{307,6} = 4,01$ eV, $E_{328,2} = 7,75$ eV, $(gA)_{328,2}/(gA)_{307,6} = 1810$) (39)

$$T = \frac{18850}{3,258 + \Delta Y \frac{307,6}{328,2}} \quad (28)$$

Hierbei ist T die Plasmatemperatur in Kelvin und

$$\Delta Y \frac{307,6}{328,2} = \log \frac{I_{307,6}}{I_{328,2}} .$$

Gl. 28 ist in Abb. 48 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist das Intensitätsverhältnis der Zinklinien 307,6 nm und 328,2 nm über der Plasmatemperatur.

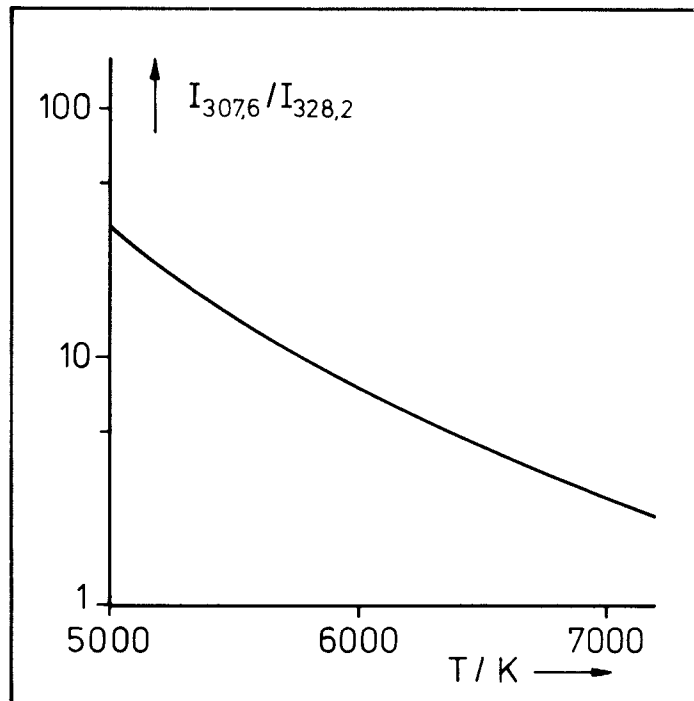


Abb. 48: Intensitätsverhältnis der Zinklinien 307,6 nm und 328,2 nm als Funktion der Plasmatemperatur ³⁹⁾

Die Zinklinie 328,2 nm zeigt bei bestimmten Anregungsbedingungen und besonders bei hoher Zinkkonzentration im Plasma Selbstabsorption (vergl. 2.3.1). Durch entsprechende Vorversuche war sichergestellt worden, daß im Falle des Zweiplasmenbogens und bei der angewendeten Zinkkonzentration in der Probenmischung (100 ppm) keine Selbstabsorption auftritt, die beträchtliche Fehler bei der Temperaturbestimmung verursachen könnte.

Abb. 49 zeigt den Temperaturverlauf in der beobachteten Plasmazone (vergl. Abb. 40) zwischen Kathoden (linke Begrenzung der Kurve) und der Innenwand des Graphitzylinders (rechte Begrenzung der Kurve) bei Abbrand in Luft und im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch (Ar/O_2 1:1, 600 ml min^{-1}).

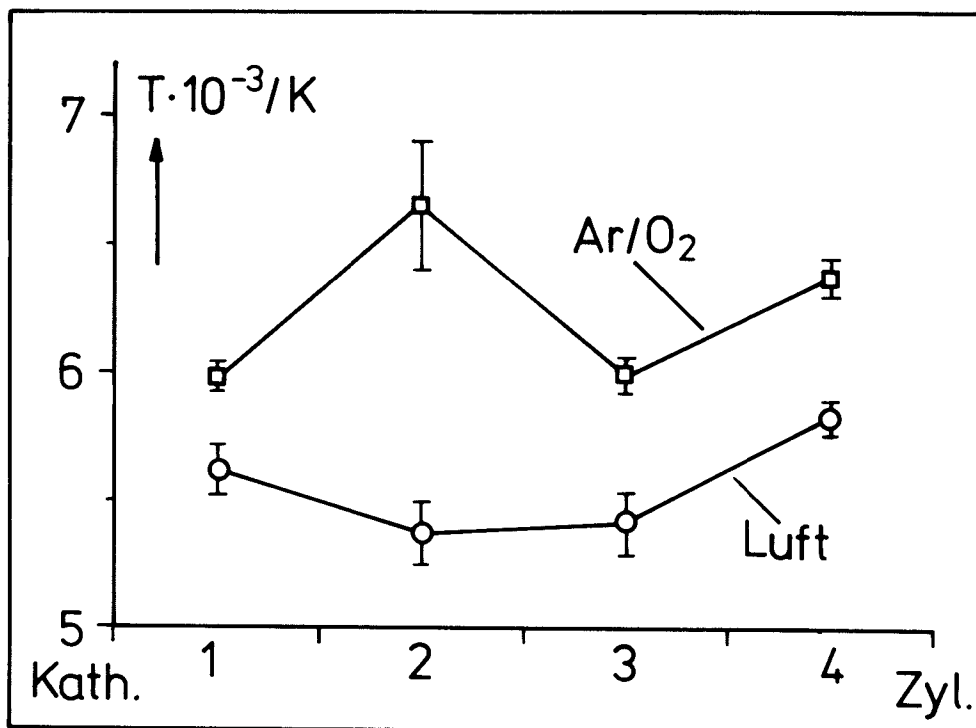


Abb. 49: Plasmatemperaturen zwischen Kathoden (links) und Graphitzylinder (rechts) bei Abbrand in Luft und Argon/Sauerstoff 1:1, 600 ml min^{-1}

Bei Abbrand in Luft liegt die Plasmatemperatur im Bereich unmittelbar über den Kathoden bei etwa 5600 K, sinkt in Richtung Graphitzylinder um etwa 250 K und steigt dann in der Nähe der Zylinderwand auf etwa 5800 K an. (Die gemessenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen früherer Untersuchungen am Zweiplasmanbogen ²³.)

Die Anwendung des optimalen Argon/Sauerstoff-Gemischs bewirkt eine deutliche Temperaturerhöhung im Plasma. Dicht über den Kathoden liegt die Temperatur bei etwa 6000 K, sie steigt in Richtung Zylinderwand zunächst auf etwa 6700 K an, fällt dann wieder ab, um in der Nähe der Zylinderwand wieder leicht anzusteigen (auf etwa 6400 K).

Die erhöhte Plasmatemperatur gegenüber Luft ($N_2/O_2 \approx 4:1$)

bei Anwendung des Argon/Sauerstoff-Gemischs ($\text{Ar/O}_2 = 1:1$) läßt sich auf den Einfluß des Sauerstoffs zurückführen. Bei erhöhtem Sauerstoffanteil in der Entladungsatmosphäre brennen die Graphitelektroden und der Graphitzylinder stärker ab. Diese - exotherme - Reaktion bewirkt eine Erhöhung der Plasmentemperatur. Das Temperaturmaximum von 6700 K zwischen Kathoden und Zylinderwand ist durch die Strömungsverhältnisse innerhalb der Bogenanordnung zu erklären. Abb. 50 zeigt schematisch die Form des Lichtbogens bei Abbrand in ruhender Luft (rechts) und bei Anwendung von strömender Entladungsgasen (links). Durch das Entladungsgas wird der Bogen nach oben verformt. Die Zone höchster Plasmatemperatur befindet sich jetzt im Bereich der Meßposition "2" (vergl. Abb. 40), etwas unterhalb der Mitte zwischen Kathoden und Zylinderwand.

Allgemein ist festzustellen, daß der qualitative Verlauf der Temperatur zwischen Kathoden und Graphitzylinder sich von dem der Intensität unterscheidet, d.h. die heißesten Plasmazonen sind (im Falle des Zweiplasmenbogens) nicht die, welche die höchste Intensität ausstrahlen. Die maximale Strahlungsintensität wird in der Plasmazone unmittelbar über der Anode erreicht, wo die Teilchenkonzentration am höchsten ist (4.3.3.1).

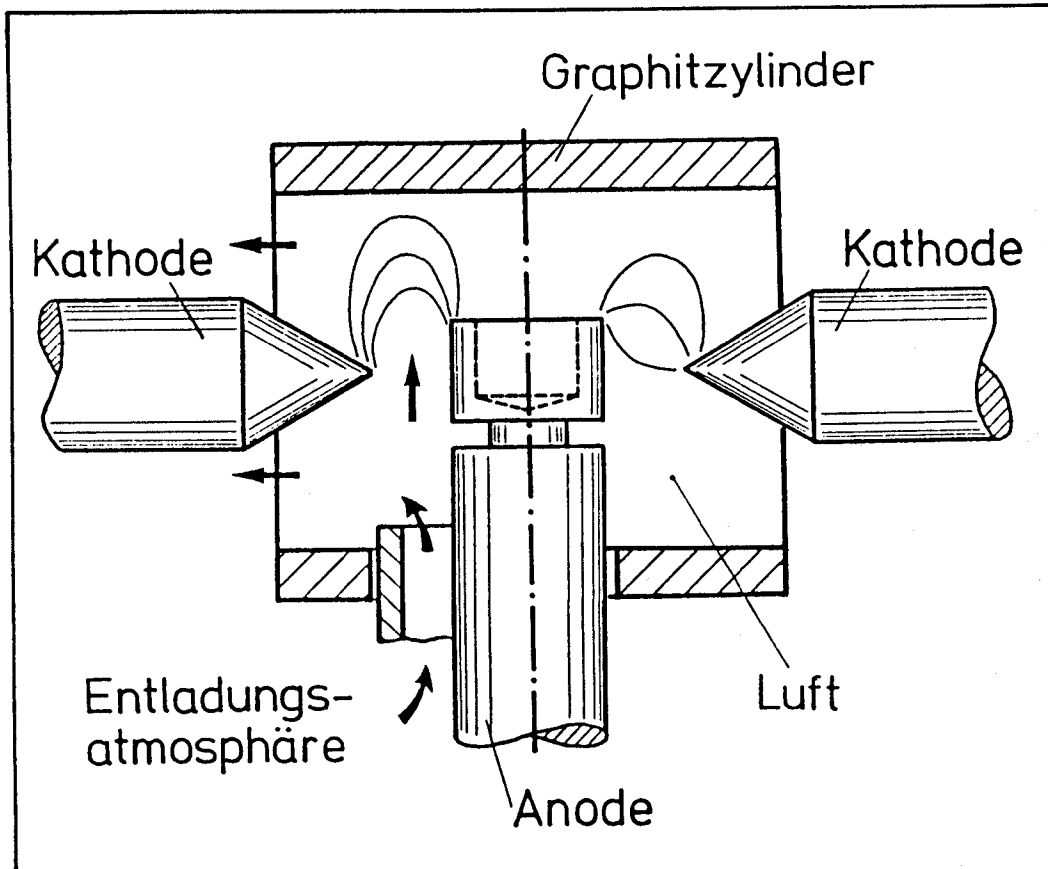


Abb. 50: Verformung des Bogenplasmas (schematisch) unter dem Einfluß der strömenden Entladungsatmosphäre (links) im Vergleich zur Bogenform in ruhender Luft (rechts)

4.3.4 Materialrücktransport vom Graphitzylinder ins Bogenplasma

Frühere Untersuchungen der Transportvorgänge innerhalb der Zweiplasmenbogenanordnung mit Hilfe radioaktiv markierter Substanzen (Ag-110, Fe-59) hatten gezeigt, daß sich aus der Anode verdampftes Material während der Bogenbrenndauer auf der Innenwand des Graphitzylinders niederschlägt und zum Teil wieder zurücktransportiert wird ²²⁾.

Abb. 51 zeigt den zeitlichen Verlauf der auf dem Graphit-

zylinder nachweisbaren Anteile an aus der Anode verdampfter Substanz (Ag-110, Fe-59) bei Abbrand in Luft.

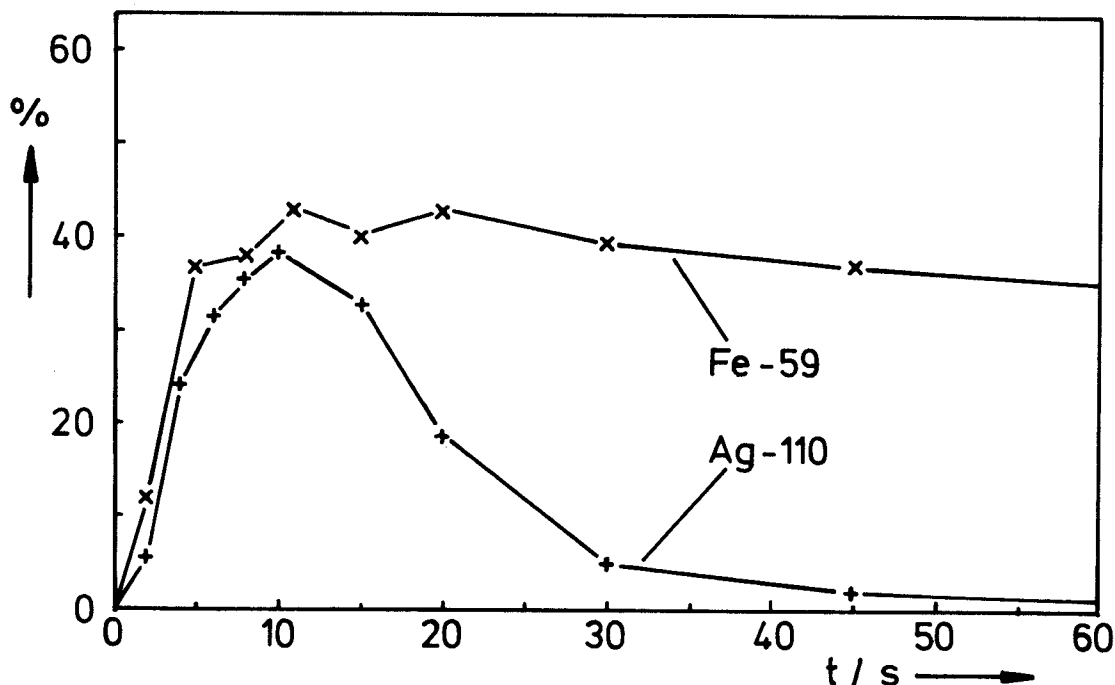


Abb. 51: Auf dem Graphitzylinder nachweisbare Anteile an aus der Anode verdampfter Substanz in Abhängigkeit von der Bogenbrenndauer bei Abbrand in Luft 22)

Der zeitliche Verlauf des auf dem Zylinder nachweisbaren Anteils an verdampftem Silber erreicht bei etwa 10 s Bogenbrenndauer ein Maximum und fällt dann wieder ab. Nach 60 s Bogenbrenndauer ist praktisch kein Silber mehr auf der Zylinderinnenwand nachzuweisen.

In den ersten 10 s Bogenbrenndauer steigt die Eisenkonzentration auf dem Graphitzylinder wie die des Silbers an. Nach dem Durchlaufen des Maximums bei 10 s fällt die Kurve nur flach ab, beträchtliche Anteile an Eisen bleiben als Eisencarbid auf der Zylinderinnenwand gebunden.

Im Zuge der Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders sollte geklärt werden, ob das im Laufe der Bogenbrenndauer vom Zylinder zurücktransportierte Material im Bogenplasma tatsächlich neu angeregt wird und dadurch ein Beitrag zur verlängerten Teilchenverweilzeit im Plasma geleistet wird.

Um diese Frage zu beantworten, mußte der Prozeß der Neuanregung und -strahlungsemission im Plasma getrennt von der Emission solcher Teilchen beobachtet werden, die aus der Anode verdampfen und direkt - ohne vom Zylinder reflektiert worden zu sein - angeregt werden. Abb. 52 zeigt schematisch den entsprechenden Versuchsablauf. Zunächst wurden, jedoch ohne Spektren aufzunehmen, Proben mit 100 ppm bzw. 10 ppm der untersuchten Elemente bei verschiedenen Bogenbrennzeiten (2, 5, 10, 15, 20 s) und in verschiedenen Entladungsatmosphären (Luft, Argon 200 ml min^{-1} , Argon/Sauerstoff 1:1 600 ml min^{-1}) abgebrannt. Auf der Innenseite der Graphitzylinder befand sich jetzt eine Schicht von Probenmaterial. (Diese Schicht soll im folgenden kurz "Beschichtung" genannt werden, die so mit einer Schicht Probenmaterial behafteten Zylinder "beschichtete" Zylinder und die entsprechende Bogenbrenndauer "Beschichtungszeit".) Die beschichteten Zylinder wurden mit jeweils neuen Kathoden und neuer Anode ohne Probe in den entsprechenden Entladungsatmosphären mit den jeweils optimalen Belichtungszeiten (Luft 20 s, Argon 200 ml min^{-1} 30 s, Argon/Sauerstoff 1:1 600 ml min^{-1} 30 s, vergl. 4.3.2) abgebrannt. Dabei wurde die emittierte Strahlung spektroskopisch ausgewertet.

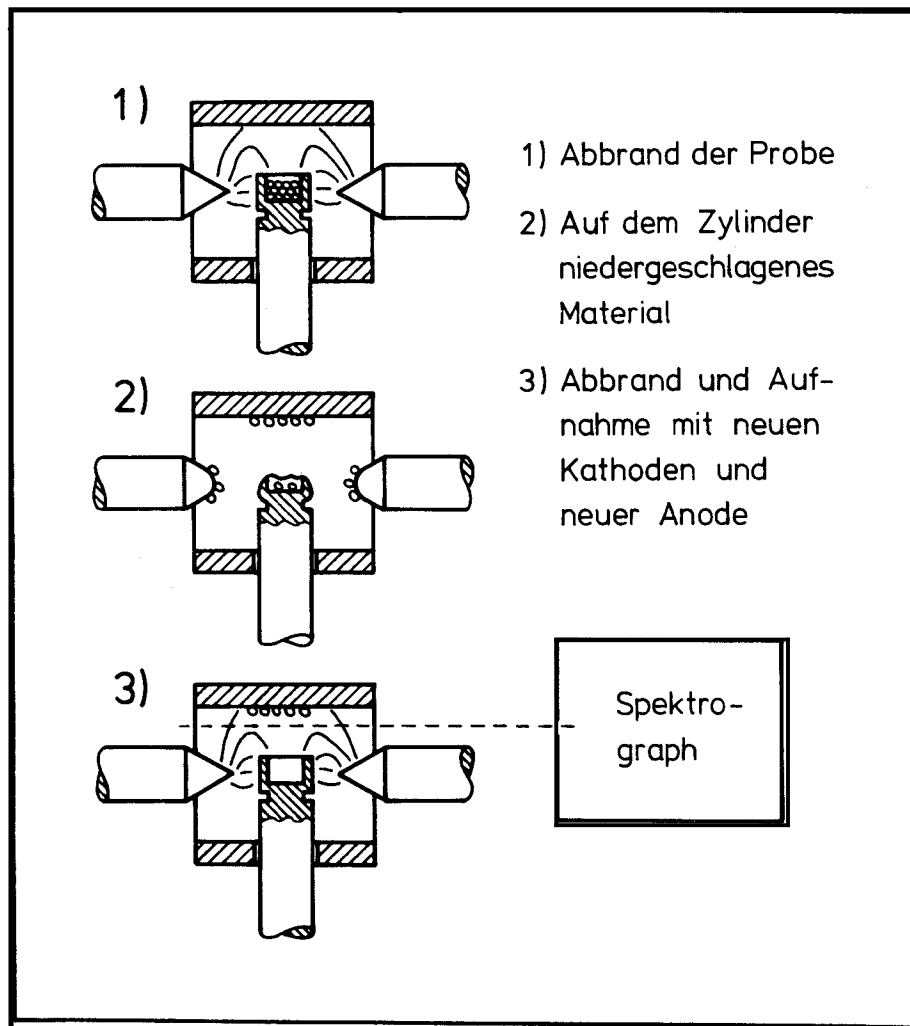


Abb. 52: Spektroskopische Untersuchung des Materialrücktransports vom Graphitzylinder ins Bogenplasma (schematisch)

Die hieraus erhaltenen Linienintensitäten wurden bezogen auf die Intensitäten, die beim Abbrand von 100 ppm- bzw. 10 ppm - Proben bei entsprechenden Bedingungen erzielt wurden, um das Verhalten verschiedener Elemente, die zum Teil stark unterschiedliche Linienintensitäten zeigen, in einer graphischen Darstellung zu vergleichen.

Die Abb. 53-55 zeigen die relativen Intensitäten, die bei Abbrand der beschichteten Zylinder erzielt wurden, in Ab-

hängigkeit von der Beschichtungszeit. Neben Luft wurden als Entladungsatmosphären Argon und das optimale Argon/Sauerstoff-Gemisch angewendet.

Sowohl in Luft als auch bei Anwendung von Luft verschiedener Entladungsatmosphären ergibt sich beim Abbrand der beschichteten Zylinder ein deutliches analytisches Signal, welches beweist, daß Material vom Zylinder ins Bogenplasma zurücktransportiert und neu angeregt wird.

Bei Abbrand in Luft (Abb. 53) hat sich bereits nach 2 s Beschichtungszeit Material auf dem Zylinder niedergeschlagen. Bei 5 s Beschichtungszeit erreicht die Intensität des zurücktransportierten und erneut angeregten Materials ein Maximum, um dann schnell mit ansteigender Beschichtungszeit abzufallen. Bei 20 s Beschichtungszeit ist kein Material mehr auf dem Zylinder, das zurücktransportiert und - nachweisbar - neu angeregt wird.

Nach 20 s Bogenbrenndauer ist die Verdampfung aus der Anode praktisch vollkommen abgeschlossen (vergl. 4.3.2, Abb. 39), es gelangt kein neues Material mehr auf den Graphitzylinder, welches von dort ins Plasma zurücktransportiert werden könnte. Entsprechend fällt auch der zeitliche Verlauf der Intensität ab (vergl. 4.3.2, Abb. 33-38).

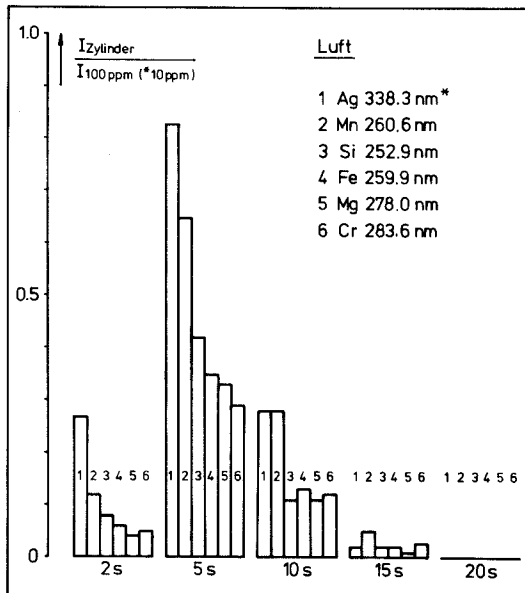


Abb. 53

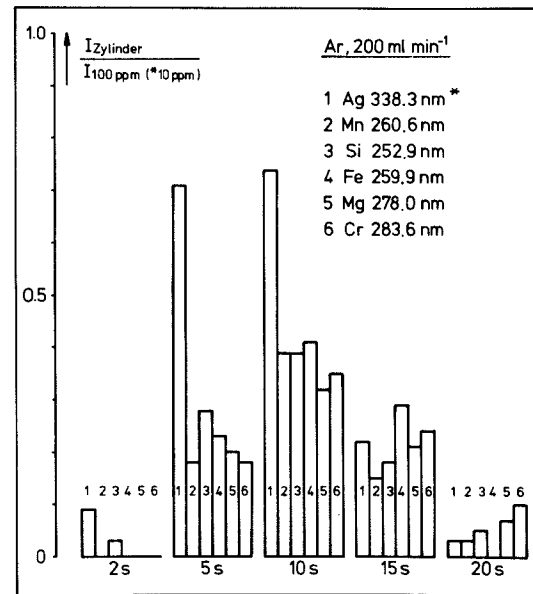


Abb. 54

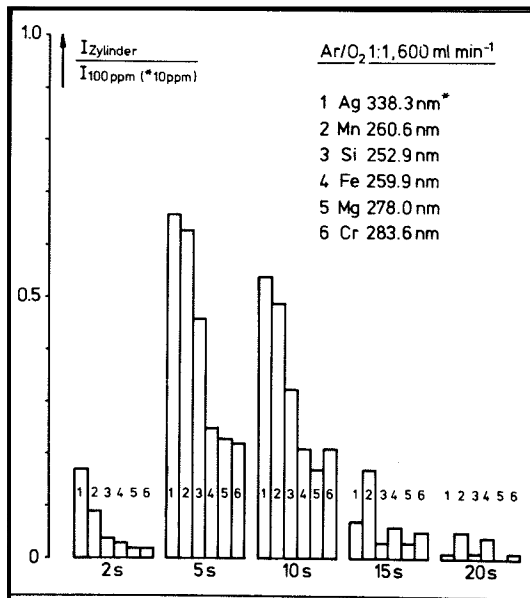


Abb. 55

Abb. 53-55:
Materialrücktransport vom
Graphitzylinder abhängig
von der Beschichtungszeit

In Argon (Abb. 54) setzt der Rücktransport später ein. Bei 2 s Beschichtungszeit ergibt sich kein nennenswertes Signal. Ein, im Vergleich zu Luft flaches, Maximum wird bei 10 s Beschichtungszeit erreicht. Danach fällt die Intensität langsam ab.

Im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch (Abb. 55) ergibt sich ein schneller Anstieg mit einem Maximum bei 5 s Beschichtungszeit verbunden mit einem langsamen Nachlassen ähnlich wie in Argon.

Sowohl in Argon als auch im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch wird nach 20 s Bogenbrenndauer noch Material vom Graphitzylinder ins Plasma zurücktransportiert und neu angeregt.

Bemerkenswert scheint, daß sich die betrachteten Elemente in ihrem Rücktransportverhalten qualitativ nicht signifikant unterscheiden. Der Mechanismus des Materialrücktransports vom Graphitzylinder scheint für alle Elemente ähnlich zu wirken. Das schließt jedoch die Rückverdampfung als alleinigen Rücktransportmechanismus aus (vergl. 4.2.6). Auch solche Elemente, deren Siedepunkt weit über der maximalen Zylindertemperatur von 1870 K liegt, die also nicht in nennenswertem Umfang vom Zylinder verdampfen können, werden vom Zylinder ins Plasma zurücktransportiert (z.B. Silber, Siedepunkt 2485 K, vergl. Abb. 51).

Eine Erklärung für diesen Effekt liefert ein neues Modellkonzept für den Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders: Neben der Rückverdampfung ist die Korrosion des Graphitzylinders hauptverantwortlich für den Materialrücktransport ins Plasma (dieser Effekt soll im folgenden kurz "korrosiver Materialrücktransport" genannt werden). Unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft bzw. der Entladungsatmosphäre brennt der Zylinder ab, bevorzugt an seiner heißesten

Stelle über der Anode, wo auch die Konzentration des niedergeschlagenen Materials am größten ist (vergl. 4.1.3.). Auch bei Anwendung von reinem Argon als Entladungsatmosphäre kann wegen der offenen Gasführung (vergl. 3.1) der atmosphärische Sauerstoff zu diesem Abbrand beitragen. Mit zunehmendem Sauerstoff-Anteil in der Entladungsatmosphäre wird dieser Effekt verstärkt. Außerdem führt die Energiezufuhr durch die verstärkte Oxidation des Graphitzylinders und der Elektroden zu einer verbesserten Verdampfung und Anregung des Probenmaterials (vergl. 4.3.1.3, 4.3.3.2).

4.3.5 Schnellkameraaufnahmen

Um schnell ablaufende Phänomene des Bogenbrandes zu untersuchen, wurden die Lichtbögen des Zweiplasmenbogens im Graphitzylinder mit einer Schnellkamera gefilmt.

Im Vordergrund des Interesses standen dabei die Fragen, ob sich das Bild der Bogenentladung in Abhängigkeit von der Entladungsatmosphäre verändert, insbesondere ob entladungsgasspezifische Kurzzeiteffekte auftreten, die sich mit Langzeitaufnahmen nicht erfassen lassen, die aber unter Umständen einen Einfluß auf die gemessenen Linienintensitäten haben, und ob nicht reproduzierbare Kurzzeiteffekte auftreten, die die Wiederholbarkeit von Analyseenergebnissen beeinträchtigen.

Die Aufnahmefrequenz betrug 1600 Bilder pro Sekunde, der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 56 dargestellt.

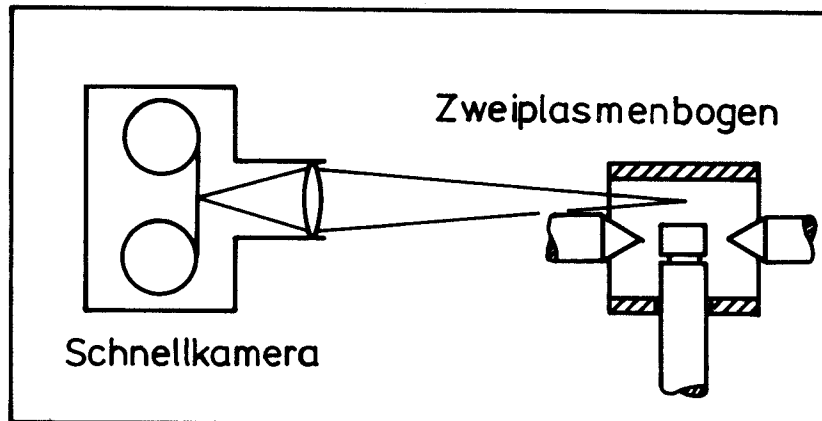


Abb. 56: Schnellkameraaufnahmen, schematischer Versuchsaufbau

Aufgenommen wurde das Bild des Bogenbrandes in Luft, in Argon (Durchflüsse 200, 400, 600 ml min⁻¹), sowie in verschiedenen Argon/Sauerstoff-Gemischen (Durchfluß jeweils 600 ml min⁻¹, Ar/O₂-Mischungsverhältnisse 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 2:3)

Die Phänomenologie des Bogenbrandes soll am Beispiel "Abbrand in Luft", stellvertretend für alle anderen untersuchten Entladungsatmosphären, diskutiert werden. Abb. 57 zeigt schematisch das Bild des Bogens, in Abb. 58 sind verschiedene Phasen des Bogenbrandes in Schnellkameraaufnahmen dargestellt.

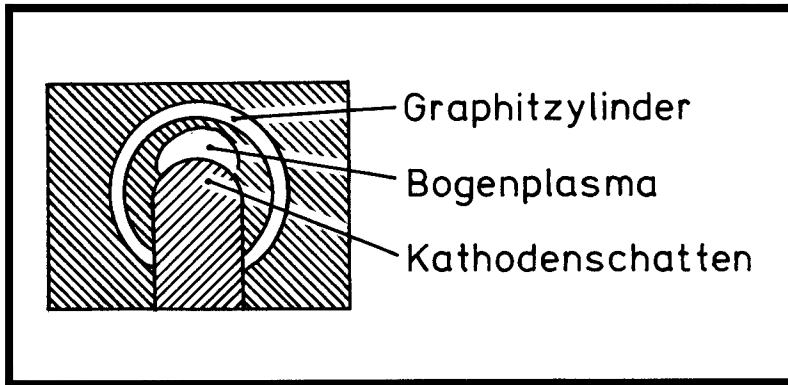


Abb. 57:
Schema zu
Abb. 58

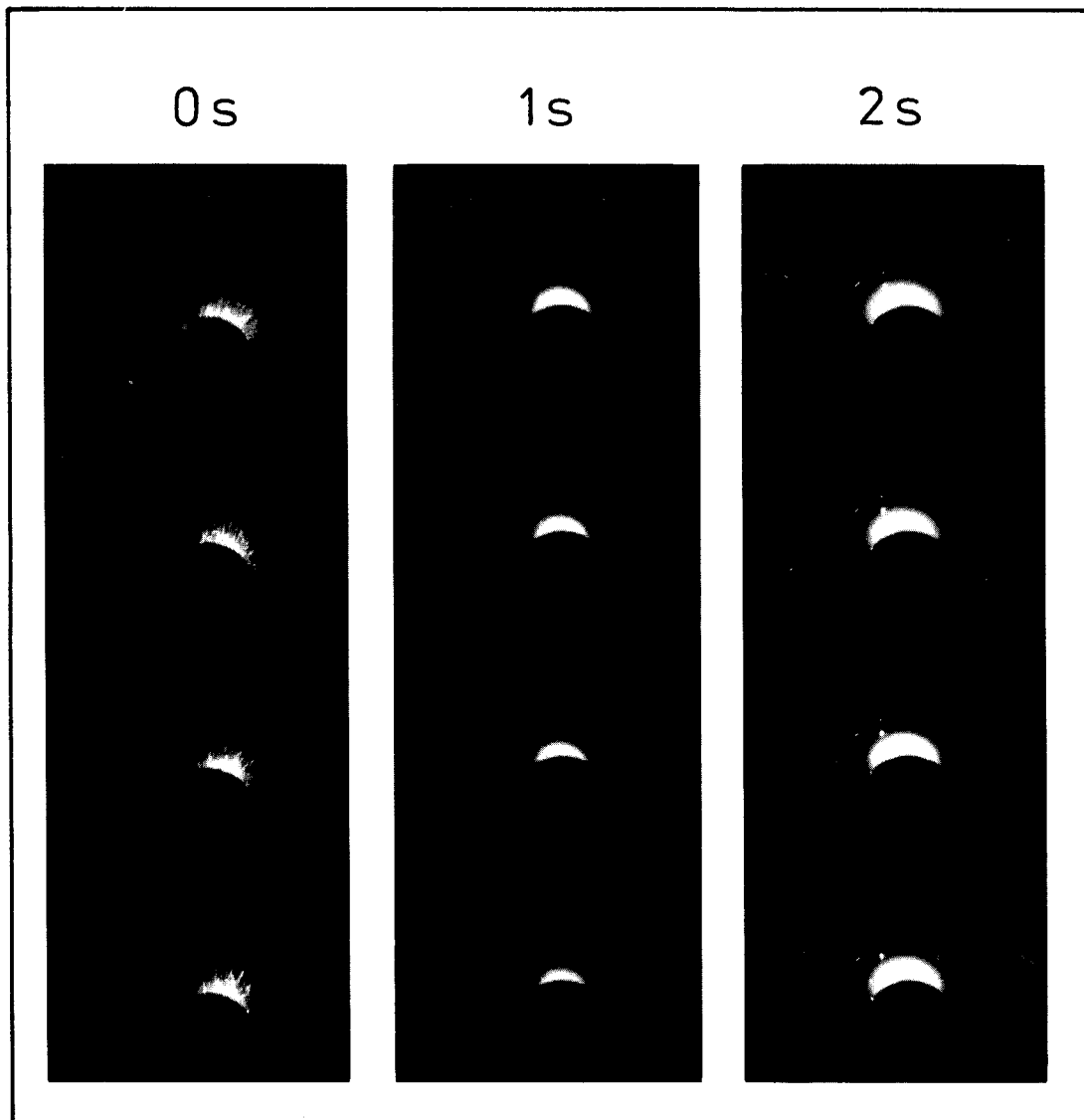


Abb. 58: Schnellkameraaufnahmen, Zündphase (0 s), Stabilisierung des Bogenbrandes (1 s) und stabiler Bogenbrand (2 s) mit eruptivem Auswurf von Probenmaterial aus der Anode, Aufnahme­frequenz 1600 Bilder pro Sekunde, zeitlicher Ablauf in der Darstellung von oben nach unten, Abbrand in Luft

Es lassen sich drei voneinander verschiedene Phasen des Bogenbrandes erkennen.

Die Zündphase (vergl. Abb. 58, "0 s") ist charakterisiert durch starke Funkenbildung bzw. sprühendes Verspritzen von kleinen Partikeln des Probenmaterials. Nach etwa 0,15 s Bogenbrenndauer endet die Zündphase.

In der Phase der Stabilisierung des Bogenbrandes bilden sich zwei kleine, ruhig brennende Plasmen aus (vergl. Abb. 58, "1 s". Aus der Sicht der Schnellkamera, bzw. bei Spektralaufnahmen aus der des Spektrographen, überlagern sich die Bilder der beiden Plasmen; vergl. 4.3.3). Ab etwa 1,5 s Bogenbrenndauer werden Partikeln der Proben- substanz eruptionsartig aus der Anode geschleudert. Sie bleiben teilweise an der Zylinderinnenwand haften. Die Bogenplasmen vergrößern sich, bis sie nach etwa 2 s Bogenbrenndauer in ihrer Größe unveränderlich sind.

Die Phase des stabilen Bogenbrandes hat begonnen (vergl. Abb. 58, "2 s"). Die aus der Anode geschleuderten Teilchen werden noch etwas größer. Nach etwa 2,5 s Bogenbrenndauer hat sich endgültig ein stationärer Zustand eingestellt, Bogen- und Teilchengröße verändern sich nicht mehr ("stationär" bezieht sich hier auf die Bogen- und Teilchengröße, andere Parameter und Effekte wie zum Beispiel die Zylindertemperatur und der Rücktransport vom Zylinder zeigen zu diesem Zeitpunkt noch große Veränderungen, vergl. 4.1, 4.3.4). Deutlich ist in Abb. 58, "2 s", die Eruption von Partikeln der Probensubstanz sowie auf der Zylinderinnenwand haftende, glühende Probensubstanz zu erkennen (vergl. 4.3.4, "Beschichtung" des Graphitzylinders mit Probenmaterial während der Bogenbrenndauer). Die Phase des stabilen Bogenbrandes dauert bis zur Beendigung der Entladung an.

Ein im Kurzzeitbereich nicht reproduzierbarer, im Langzeitbereich (Spektralaufnahmen von 20 s bzw. 30 s Belichtungszeit) jedoch mit großer statistischer Sicherheit gleichmäßig auftretender Effekt ist der Bogenbrand zum Zylinder. Er ist - mit seinen Konsequenzen - in den Abschnitten 4.1.3 und 4.3.3 beschrieben.

Die Auswertung der Schnellkameraaufnahmen des Bogenbrandes in Luft und in den anderen untersuchten Entladungsatmosphären führte zu den folgenden Ergebnissen:

- Im Bild des Bogenbrandes bestehen keine Unterschiede bei Anwendung der verschiedenen untersuchten Entladungsatmosphären.
- Es konnten auch keine von der Entladungsatmosphäre abhängigen Kurzzeiteffekte nachgewiesen werden.
- Es konnten keine über die Dauer des Bogenbrandes unreproduzierbare Effekte beobachtet werden.

Nochmals hingewiesen werden soll auf die sehr schnelle Stabilisierung des Bogenbrandes bereits nach 0,15 s Bogenbrenndauer (vergl. den schnellen Anstieg der Linienintensitäten und den daraus folgenden Verzicht auf eine Vorfunkzeit bei Spektralaufnahmen, 4.3.2; sowie das frühe Einsetzen der Beschichtung der Zylinderinnenwand mit Probenmaterial, 4.3.4).

5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand einerseits darin, eine bestehende hypothetische Modellvorstellung zum Wirkungsmechanismus einer neuartigen spektrochemischen Anregungsquelle, dem "Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder", experimentell und rechnerisch zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren. Andererseits sollte der Einfluß spezieller Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten untersucht werden, mit dem Ziel, optimale Entladungsbedingungen für die Anwendung des Zweiplasmenbogens zur Analyse graphitischer Reaktorwerkstoffe zu finden.

Beim Zweiplasmenbogen im Graphitzylinder handelt es sich um eine fortgeschrittene Spektrallichtquelle zur Pulver- und Lösungsanalyse mit zwei Gleichstrombögen, die zu einer gemeinsamen Anode brennen. Dabei sind die Elektroden von einem horizontal angeordneten Graphitzylinder umgeben. Dem Einfluß dieses Graphitzylinders werden maßgeblich die mit dieser Bogenanordnung experimentell ermittelten niedrigen Nachweisgrenzen zugeschrieben.

Zum Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders bestand die folgende Modellvorstellung: Teilchen der Probensubstanz, die aus der Anode kommend die Zylinderinnenwand erreichen und sich auf ihr niederschlagen, können während der Bogenbrenndauer von der sich erhitzenden Zylinderwand ins Plasma zurückverdampfen. Hier werden sie erneut angeregt und tragen auf diese Weise über eine verlängerte Teilchenverweilzeit im Plasma zu höheren Linienintensitäten und letztlich zu einer verbesserten Nachweisgrenze des betrachteten Elementes bei.

Zur weiteren Klärung des Wirkungsmechanismus des Graphitzylinders wurde

- 1) die Zylindertemperatur ermittelt,

- 2) wurden thermochemische Berechnungen zur Carbid- und Oxidbildung sowie zur Reduktion der Oxide durch Kohlenstoff durchgeführt, um das Rückverdampfungsverhalten verschiedener Elemente vom Graphitzylinder abschätzen zu können,
- 3) wurde der Materialrückstransport vom Zylinder ins Bogenplasma spektroskopisch untersucht.

Im Zuge der Untersuchungen bei der Anwendung von Entladungsgasen wurde

- 4) der Einfluß verschiedener Entladungsatmosphären auf die Linienintensitäten überprüft, um möglichst eine optimale Entladungsatmosphäre zur Anwendung mit dem Zweiplasmenbogen zu finden,
- 5) wurden zeitaufgelöste Spektren aufgenommen, um das Verdampfungs- und Anregungsverhalten der verschiedenen Elemente zu untersuchen und um optimale Belichtungszeiten zu ermitteln,
- 6) wurde anhand der radialen Intensitätsverteilung überprüft, welche Zone im Bogenplasma sich in besonderem Maße zur analytischen Auswertung eignet.

Die wesentlichen Ergebnisse sind folgende:

- 1) Der Graphitzylinder erreicht während der Bogenbrenndauer auf seiner Innenfläche über der Anode eine maximale Temperatur von 1870 K . Diese Stelle und diese Temperatur sind repräsentativ bezüglich der Reflexionseigenschaften des Graphitzylinders.
- 2) Eine Reflexion durch Rückverdampfung von der Zylinderinnenwand kommt für solche Elemente infrage, deren Siedepunkt unter der herrschenden Zylindertemperatur liegt, bzw. die bei dieser Temperatur einen hohen Dampfdruck haben und die keine bei dieser Temperatur thermisch stabilen Carbide oder Oxide bilden.

- 3) Der Materialrücktransport von auf der Zylinderinnenwand abgeschiedener Probensubstanz ins Bogenplasma wurde erstmals spektroskopisch nachgewiesen. Hierbei unterscheiden sich die verschiedenen Elemente hinsichtlich ihres Rücktransportverhaltens nicht so stark, wie die thermochemischen Berechnungen dies hätten vermuten lassen. Ein modifiziertes Modellkonzept ("Korrosiver Materialrücktransport") erklärt diesen Effekt: der korrosionsbedingte Materialabtrag vom Graphitzylinder trägt maßgeblich zum Rücktransport von auf dem Zylinder abgeschiedenen Material ins Plasma bei.
- 4) Als optimale Entladungsatmosphäre ergab sich ein Argon/Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 1:1 bei einem Durchfluß von 600 ml min^{-1} . Bei Anwendung dieser Entladungsatmosphäre werden die bei Abbrand in Luft auftretenden Cyanbanden ausreichend unterdrückt. Außerdem ergeben sich für fast alle Elemente deutlich höhere Linienintensitäten als bei Abbrand in Luft (Verstärkungsfaktor bis 4).
- 5) Die zeitaufgelösten Spektren zeigten, daß sich die verschiedenen Elemente in ihrem Verdampfungs- und Anregungsverhalten nicht signifikant unterscheiden. Die Intensitäten steigen während des Bogenbrandes sehr schnell an, so daß sich eine Vorfunkzeit nicht empfiehlt. Die Belichtungszeit der Spektralplatten begann unmittelbar zu Beginn der Bogenbrenndauer und wurde im optimalen Argon/Sauerstoff-Gemisch nach 30 s, bei Abbrand in Luft nach 20 s beendet.
- 6) Zur analytischen Auswertung eignet sich in besonderem Maße die Plasmazone unmittelbar über der Anode. Hier werden die höchsten Linienintensitäten bei bester Reproduzierbarkeit gemessen.

Abschließend sei noch eine mögliche Weiterentwicklung und Vereinfachung der recht aufwendigen Anordnung des Zwei-

plasmenbogens im Graphitzylinder skizziert (Abb. 59). Wie bei einer konventionellen Bogenlichtquelle sind Anode und Kathode vertikal angeordnet. Ein Graphithalbzyylinder mit Kathodenpotential begrenzt den Entladungsraum nach oben. Aufgrund der veränderten Konvektion (das Plasma wird in Richtung des Lichtwegs des Spektrographen gezwungen) und des Rücktransports von Probenmaterial ins Plasma (vergl. 4.3.4) dürfte der Graphithalbzyylinder hier die gleiche günstige Verlängerung der Teilchenverweilzeit im Plasma bewirken wie der Graphitzylinder beim Zweiplasmenbogen. Die Anwendung von Entladungsgasen ist unproblematisch und kann wie beim Zweiplasmenbogen durchgeführt werden.

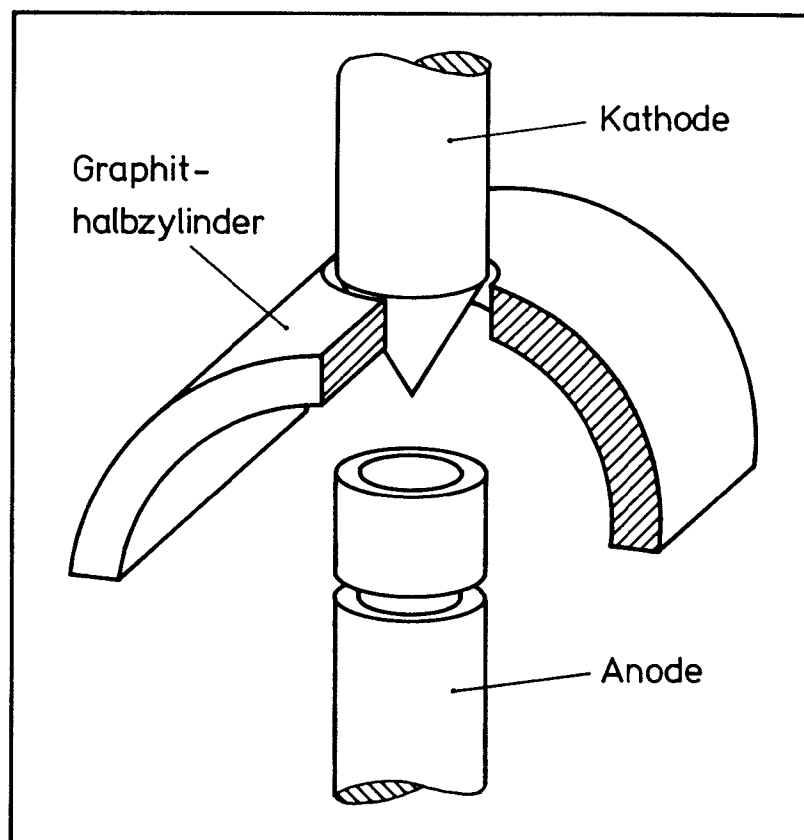


Abb. 59: Vertikal angeordnete Bogenlichtquelle mit Graphithalbzyylinder

Darüber hinaus ergeben sich die folgenden Vorteile:

- Der Aufbau der Bogenlichtquelle ist einfach, konventionelle Bogenstative sind benutzbar.
- Der Elektrodenverbrauch ist geringer.
- Es werden keine Teile des Bogenplasmas durch Elektroden bzw. -halterung verdeckt, die Lichtausbeute ist verbessert.

6. Literaturverzeichnis

- 1.) Fitzer, E., Gebauhr W., Nedopil E.:
Nucleonic 4, Heft 1, 1 (1962)
- 2.) Schrön, W., Rost, L.:
Atom-Spektralanalyse, Leipzig (1969)
- 3.) Zil'bershtein, Kh.I.:
Spectrochemical Analysis of Pure Substances,
Bristol (1977)
- 4.) Baudin, G.:
Prog. anal. atom. Spectrosc., 3, 1 (1980)
- 5.) Kaiser, H.:
Z. anal. Chem., 209, 1 (1965)
- 6.) Matherny, M.:
Z. anal. Chem., 271, 101 (1974)
- 7.) Svoboda, V., Gerbatsch, R.:
Z. anal. Chem., 242, 1 (1968)
- 8.) Zimmer, K.:
Proc. XX.CSI, Prag (1977)
- 9.) Krasnobaeva, N., Charizanov, Ju., Zadgorska, Z.:
Spectrochim. Acta, 24B, 473 (1969)
- 10.) Leushacke, D., Nickel, H.:
Spectrochim. Acta, 26B, 391 (1971)
- 11.) Mazurkiewicz, M.:
Jül-934 (1973)
- 12.) Schaeps, R.:
Jül-1210 (1975)
- 13.) Nickel, H., Schaeps, R.:
Z. anal. Chem., 281, 193 (1976)
- 14.) Rautschke, R.:
"Elektrodenreaktionen mit thermochemischen Reagen-
zien im Gleichstrombogen", Vortrag KFA-Jülich/IRW
(23.05.1978)
- 15.) Simić, M., Kovačić, N., Vukanović, D., Nickel, H.,
Vukanović, V.:
VII. Yugoslav Symposium on Physics of Ionized Gases,
Rovinj, 325 (1974)

- 16.) Vukanović, V., Simić, M., Vukanović, D.:
Spectrochim. Acta, 29B, 33 (1974)
- 17.) Nickel, H., Mazurkiewicz, M., Möller, H., Vukanović, D.,
Simić, M., Vukanović, V.:
Proc. XVIII. CSI, Grenoble, 512 (1975)
- 18.) Vukanović, D., Vukanović, V., Simić, M., Nickel, H.,
Mazurkiewicz, M., Möller, H.:
Proc. II. Yugoslav-German Meeting on Materials Science
and Development, Bled, 125 (1976)
- 19.) Vukanović, D., Simić, M., Vukanović, V., Nickel, H.,
Mazurkiewicz, M.:
Spectrochim. Acta 32B, 305 (1977)
- 20.) Vukanović, D., Simić, M., Kovačić, N., Vukanović, V.,
Nickel, H., Mazurkiewicz, M.:
Spectrochim. Acta, 32B, 445 (1977)
- 21.) Vukanović, V., Simić, M., Vukanović, D., Nickel, H.,
Mazurkiewicz, M.:
Tehnička Fizika - Journal of Engineering Physics,
XVIII, 17 (1978)
- 22.) Möller, H., Mazurkiewicz, M., Nickel, H.:
Jül-1449 (1977)
- 23.) Simić, M.:
Diss. Universität Belgrad (1977)
- 24.) Kovačić, V., Tripković, M., Vukanović, V., Nickel, H.:
Proc. XX. CSI, Prag, 526 (1977)
- 25.) Tripković, M., Todorović, M., Vukanović, V.,
Simić, E.:
Proc. Euroanalysis III, Dublin, 465 (1978)
- 26.) Mathermy, M.:
Arbeitsbericht, Gastprofessur RWTH Aachen, KFA Jülich
(1980)
- 27.) Dobrinski, Krakau, Vogel:
Physik für Ingenieure, Stuttgart (1970)
- 28.) Lindorf, H.:
Technische Temperaturmessungen, Essen (1956)
- 29.) Lindorf, H.:
Temperaturmeßtechnik, Berlin (1965)
- 30.) Westhoff, G.:
Grundlagen und Praxis der Temperaturmessung,
Essen (1965)

- 31.) Betriebsanleitung zum CHOPPER-Q2-PYROMETER 500 der
Fa. G. Schmidt, Hamburg
- 32.) Rautschke, R., Dowe, Ch., Isensee, G., Herbeck, J.:
Z. anorg. allg. Chem., 413, 127 (1975)
- 33.) Kubaschewski, O., Evans, E.LL.:
Metallurgische Thermochemie, Berlin (1959)
- 34.) Kubaschewski, O., Evans, E.LL.:
Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1958)
- 35.) Weast
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition
(1977/78)
- 36.) Wicks, C.E., Block, F.E.:
Thermodynamic Properties of 65 Elements - their
Oxides, Halides, Carbides and Nitrides,
Bulletin 605, Bureau of Mines (U.S.) (1963)
- 37.) Stull, D.R., Prophet, H.:
JANAF Thermochemical Tables
Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.),
37 (1971)
- 38.) Barin, I., Knacke, O.:
Thermochemical Properties of Inorganic Substances,
Berlin (1973)
- 39.) Boumans, P.W.J.M.:
Theory of Spectrochemical Excitation, London (1966)
- 40.) Schpoliski, E.W.:
Atomphysik Bd.I, Berlin (1972)
- 41.) Mannkopf, R., Friede, G.:
Grundlagen und Methoden der chemischen Emissions-
spektralanalyse, Weinheim (1975)
- 42.) Pearse, R.W.B., Gaydon, A.G.:
The Identification of Molecular Spectra,
New York (1950)
- 43.) Zaidel, A.N., Prokof-ev, V.K., Raiskii, S.M.,
Slavnyi, V.A., Shreider, E.Ya.:
Tables of Spectral Lines, New York - London (1970)
- 44.) Honerjäger-Sohm, M., Kaiser, H.:
Spectrochim. Acta, 2, 396 (1944)
- 45.) Kaiser, H.:
Spectrochim. Acta, 3, 159 (1947)

- 46.) Heinrich, G.:
Jül-1338 (1976)
- 47.) Nickel, H.:
Spectrochim. Acta, 21, 363 (1965)
- 48.) Nickel, H.:
Spectrochim. Acta, 21, 2031 (1965)
- 49.) Nickel, H.:
Proc. XIV. CSI, Debrecen, 467 (1967)
- 50.) Rautschke, R.:
Proc. XIV. CSI, Debrecen, 487 (1967)
- 51.) Schroll, E.:
Proc. XIV. CSI, Debrecen, 397 (1967)
- 52.) Doerffel, K., Geyer, R.:
Z. anal. Chem., 200, 411 (1964)
- 53.) Nickel, H.:
Spectrochim. Acta, 23B, 323 (1968)
- 54.) Nickel, H.:
Z. anal. Chem., 249, 353 (1970)
- 55.) Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Münzel, H.:
Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
4. Auflage (1974)
- 56.) Schmidt, M.:
Anorganische Chemie I, II, Mannheim (1969)
- 57.) Periodic Table of the Elements,
Sargent-Welch Scientific Company (1968)
- 58.) Vukanović, V.:
Proc. XIV. CSI, Dbrecen, 183 (1967)
- 59.) Vukanović, V., Ikonov, N., Pavlović, B.:
Spectrochim. Acta, 26B, 95 (1971)
- 60.) Vukanović, V., Ikonov, N., Pavlović, B.:
Spectrochim. Acta, 26B, 109 (1971)
- 61.) Krempf, H.:
Z. anal. Chem., 198, 1, 21 (1963)
- 62.) Schöntag, A.:
Mikrochim. Acta, Wien, 376 (1955)
- 63.) Diermeier, R., Krempf, H.:
Zeitschr. f. Physik, 200, 239 (1967)

- 64.) Adelstein, S.J., Vallee, B.L.:
Spectrochim. Acta, 6, 134 (1954)
- 65.) Vallee, B.L., Thiers, R.E.:
Journal of the Optical Society of America,
46, 2, 83 (1956)
- 66.) Baker, M.R., Adelstein, S.J., Vallee, B.L.:
Journal Opt. Soc. Am.
46, 2, 138 (1956)
- 67.) Dogan, M., Laqua, K., Massmann, H.:
Spectrochim. Acta, 26B, 631 (1971)
- 68.) Thiers, R.E.:
Proc. VI. CSI, Amsterdam (1956)
- 69.) Adelstein, S.J., Vallee, B.L.:
Spectrochim. Acta, 6, 134 (1953)
- 70.) Vallee, B.L., Adelstein, S.J.:
Journal Opt. Soc. Am., 42, 5, 295 (1952)
- 71.) Vallee, S.J., Baker, M.R.:
Journal Opt. Soc. Am., 46, 2, 77 (1956)
- 72.) Dobeneck, D., Hingsammer, J., Kessler, W., Krempf, H.:
Zeitschr. f. Physik, 183, 140 (1965)
- 73.) Krasnobaeva, N., Zadgorska, Z., Nedjalkova, N.:
Spectrochim. Acta, 33B, 656 (1978)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Ich danke allen Mitarbeitern des Institutes für Reaktorwerkstoffe für die hilfreiche und freundliche Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit.

