

Albin Czernichowski

**BADANIA NAD ROZKŁADEM STAŁYCH SUBSTANCJI NIEORGANICZNYCH
W PLAZMIE TERMICZNEJ**

**Praca wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Politechniki Wrocławskiej
i przedłożona Radzie Wydziału Chemicznego
w celu uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk technicznych**

**Promotor: Prof. dr Włodzimierz Trzebiatowski
członek rzeczywisty PAN**

Wrocław 1965

SPIS ROZDZIAŁÓW

I. Wstęp	1
II. Cel pracy	7
III. Część teoretyczna	9
1. Diagnostyka plazmy	9
2. Intensywność linii spektralnych	9
3. Równowaga a stany stacjonarne w plazmie, Pojęcie temperatury plazmy	13
4. Jonizacja	19
5. Określenie temperatury plazmy	21
5.1. Spektralne metody określenia temperatury plazmy	22
5.1.1. Metody oparte na zależności między intensywnością linii spektralnej wypromieniowanej przez zbiór wzbudzonych cząstek a temperaturą	22
5.1.1.1. Metoda pomiaru intensywności dwóch lub więcej linii spektralnych	23
5.1.1.2. Metoda pomiaru intensywności wzdłuż jednej linii spektralnej	27
5.1.1.3. Metoda pomiaru rozkładu intensywności w widmach molekularnych	31
5.1.2. Metoda określenia profilu linii spektralnej	33
5.1.3. Metoda odwrócenia linii spektralnej	36
5.1.4. Pomiar szerokości linii spektralnej (efekt Dopplera)	36
5.1.5. Analiza kontinuum elektronowego	37
5.2. Metody niespektralne określenia wysokich temperatur	38
6. Spektralna metoda określenia koncentracji składników plazmy	39
IV. Część doświadczalna	41
1. Opis aparatury do wytwarzania plazmy termicznej	41

1.1. Plazmotron azotowy o mocy 30 kW	43
1.2. Plazmotron argonowy o mocy 12 kW	48
2. Aparatura spektralna do pomiarów diagnostycznych plazmy	50
2.1. Spektrografy	51
2.1.1. Spektrograf Zeiss Model I	51
2.1.2. Spektrograf siatkowy Zeiss PGS-2	53
2.2. Wykorzystanie spektrogramów i pomiary zaczerwienienia linii widmowych	53
2.3. Kalibrowane, wzorcowe źródło światła	54
3. Wprowadzenie substancji stałych do strumienia plazmy	57
3.1. Wprowadzenie ilmenitu do plazmotronu 30 kW	58
3.2. Wprowadzenie substratów do strumienia plazmy argonowej	58
4. Opis urządzenia do frakcjonowanej destylacji produktów rozkładczego zgazowania minerałów w płazmie	61
V. Wyniki	65
1. Obliczenia termodynamiczno-statystyczne	65
1.1. Wyniki obliczeń sum stanów elektronowych dla FeI, FeII, FeIII, TiI, TiII, TiIII, Al, AlI, oraz TiO w zakresie do 15 000° K	65
1.2. Przebiegi temperaturowe rozkładu statystycznego atomów i jonów między różne konfiguracje elektronowe	67
1.3. Wyniki obliczeń stałych równowag jonizacji termicznej $Fe \rightarrow Fe^+ \rightarrow Fe^{++}$, $Ti \rightarrow Ti^+ \rightarrow Ti^{++}$, $Al \rightarrow Al^+$	71
2. Rozkładowe zgazowanie ilmenitu w płazmie azotowej w obecności węgla, w urządzeniu o mocy 30 kW	73
2.1. Analiza spektralna jakościowe strumienia plazmy opuszczającego plazmotron	74
2.2. Określenie temperatur w różnych przekrojach strumienia plazmy	75

2.3. Określenie stężenia składników i ich stopni jonizacji w strumieniu plazmy	89
2.4. Analiza rentgenowska i chemiczna produktów rozkładczego zgazowania ilmenitu, zebranych w odbieralniku	100
2.5. Wyniki frakcjonowanej destylacji produktów rozkładu ilmenitu w plazmie	102
3. Rozkład TiO_2 w plazmie argonowej wytworzonej w plazmatronie o mocy do 12 kW	104
3.1. Analiza spektralna jakościowa plazmy argonowej zawierającej dodatek TiO_2	106
3.2. Określenie temperatur w różnych przekrojach strumienia plazmy	107
3.3. Określenie stężenia Ti , Ti^+ i elektronów w plazmie. Stopień jonizacji atomów Ti	108
4. Rozkład Fe_2O_3 w plazmie argonowej	109
5. Rozkład ilmenitu w plazmie argonowej	112
VI. Dyskusja wyników	114
1. Obliczenia termodynamiczno-statystyczne	114
2. Rozkładcze zgazowanie ilmenitu w plazmie azotowej w obecności węgla, w urządzeniu o mocy do 30 kW	114
3. Frakcjonowana destylacja produktów rozkładczego zgazowania ilmenitu w plazmie	123
4. Rozkład TiO_2 w plazmie argonowej	124
5. Rozkład Fe_2O_3 w plazmie argonowej	126
6. Rozkład $FeTiO_3$ w plazmie argonowej	128
7. Dyskusja błędów	130
7.1. Określenie temperatury	130
7.2. Spektralne określenie prędkości atomów Fe i Ti	132
7.3. Obliczenia prędkości jonów i elektronów oraz stopnia zjonizowania atomów w plazmie	134

7.4. Wnioski wypływające z dyskusji błędów	135
VII. Streszczenie	136
VIII. Literatura	140

I. WSTĘP

Określenie ośrodka wytwarzanego w następstwie wykładowań elektrycznych w rozrzedzonych gazach jako czwartego stanu materii, pochodzi od sir Williama Crookes'a i sięga osiemdziesiątych lat ubiegłego stulecia. I. Langmuir nadał mu w 1923 r. nazwę "plazma", co oznacza zjonizowany gaz, który w zależności od stopnia jonizacji podobny jest ^{do} słabego lub silnego elektrolitu, półprzewodnika czy wreszcie metalu.

Dany stan materii reprezentuje pewien określony sposób organizacji wewnętrznej, któremu odpowiada określona zawartość energii. I tak w stanie stałym energia kinetyczna przypadająca na jedną drobinę wynosi ułamek elektronowolta. Jeśli średnia energia kinetyczna przekroczy tę wartość to struktura krystaliczna zanika i ciało stałe przechodzi w ciecz - drugi stan skupienia materii. Podobnie po przekroczeniu energii przypadającej na drobinę powyżej wartości odpowiadającej siłom Van der Waalsa działającym na nią w cieczy pojawia się następny stan materii - gaz. Materia może istnieć w postaci plazmy tzn. w czwartym stanie skupienia, jeżeli średnia energia kinetyczna przypadająca na cząstkę plazmy przekroczy wartość potencjału jonizacyjnego atomów lub cząstek. Rozciągając skalę energetyczną do jeszcze wyższych wartości można zdefiniować piąty stan - "nugas" - jako zbiór swobodnych nukleonów i elektronów, oraz szósty stan skupienia materii - zawierający swobodne mezony, elektrony i inne elementarne cząstki materii.

Nie można w sposób sztywny ustalić zakresy egzystencji poszczególnych stanów skupienia materii, gdyż zależą one od jej

rodzaju. Pomocne mogą być dobrze znane wartości minimalne i maksymalne średniej energii przypadającej na jedną cząstkę, potrzebne do uzyskania stanu (n+1) ze stanu n-tego, umieszczone w tablicy 1 (opracowanie własne).

Tablica 1.

Przejście	wart. minimalna	wart. maksymalna
1 → 2	$1,43 \cdot 10^{-4}$ eV (He)	$4,78 \cdot 10^{-1}$ eV (grafit)
2 → 3	$9,55 \cdot 10^{-4}$ eV (He)	7,7 eV (W)
3 → 4	3,89 eV (Cs)	24,58 eV (He)
4 → 5	1,12 MeV (^2D)	8,79 MeV (^{56}Fe)
5 → 6	140 MeV (π)	

Plazma obejmuje więc najszersze ze wszystkich stanów skupienia pasmo energii zawierającej około 20 okta^xw. Ten szeroki zakres energii stanowi przyczynę, dla której badania nad plazmą analizujące zachowanie się materii przy energiach różniących się o kilka rzędów do reakcji termojądrowych włącznie, których energie odpowiadają kilku milionom stopni w skali Kelvina, są różnokierunkowe tak pod względem metod badawczych jak i zagadnień.

Chemia zajmuje się badaniem stanów atomów, jonów i ich połączeń występujących w plazmie, które mogą istnieć w wypadku dostatecznie silnego wiązania. Np. energia dysocjacji CO wynosi 11,1 eV [1]. Takie energie przekraczają wartość potencjałów jonizacyjnych wielu atomów czy cząsteczek, powodując przejście gazu w stan plazmy.

^x oktawa - wykładnik potęgowy o podstawie 2, przy czym:

$$2 \text{ oktawa} = \frac{\text{wartość maksymalna}}{\text{wartość minimalna}}$$

Zasięg związków chemicznych w obszarze plazmowym jest jednak nie duży i sięga energii odpowiadających temperaturom kilkunastu tysięcy stopni, co odpowiada zakresowi tzw. plazmy termicznej.

W warunkach laboratoryjnych znane są następujące metody otrzymywania plazmy:

1. wyładowania elektryczne w gazach,
2. jonizacja termiczna,
3. jonizacja przez ciśnienie (fale uderowe)
4. jonizacja przez promieniowanie.

Pierwsza z wymienionych metod, jak dotychczas, najlepiej nadaje się do wytwarzania plazmy na drodze wyładowań jarzeniowych w rozrzedzonych gazach, wyładowań iekrowych lub łukowych w średnio rozrzedzonych i znajdujących się pod normalnym ciśnieniem gazach. Do niej zaliczyć także można bezelektrodowy sposób wytwarzania plazmy za pomocą wysokiej częstotliwości.

Najwygodniej jest jednak otrzymać plazmę w łuku elektrycznym swobodnie palącym się (do $6\ 000^{\circ}\text{K}$) lub specjalnie ukształtowanym (np. łuk Gardiena do $50\ 000^{\circ}\text{K}$). Dążenie do uzyskania plazmy quasi-neutralnej, w której suma ładunków dodatnich i ujemnych w danej objętości jest równa zero, doprowadziły do budowy urządzeń, w których materia ogrzana w łuku, zazwyczaj specjalnie ukształtowanym, wydostaje się poza obszar pola elektrycznego pomiędzy elektrodami. Tego rodzaju urządzenie zwane plasma - jet'em, plazmetronem lub palnikiem plazmowym pozwala osiągać temperatury kilkunastu tysięcy stopni.

Możliwości otrzymania na tej drodze w sposób stabilny bardzo wysokich temperatur sprawiły, że w ostatnich kilku latach nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania tym zagadnie-

niem w dziedzinach, gdzie mogą one mieć praktyczne zastosowanie. Należy wspomnieć o badaniach związanych z silnikami odrzutowymi o napędzie plazmowym i bezpośredniej zamianie energii cieplnej na energię elektryczną w generatorach magneto hydrodynamicznych (MHD), o magazynowaniu energii oraz o oscylatorach plazmowych.

Oprócz tych czyste "fizycznych" zastosowań plazma znalazła już swe praktyczne wykorzystanie w dziedzinie metalurgii, w technice i chemii.

Jeżeli do strumienia plazmy, najlepiej argonowej, wprowadzić drobne proszki trudno topliwych materiałów, to ulegają one stopieniu i wyparowaniu, a osadzone na chłodzonych podłożach dają niezwykle silnie przylegające warstwy. Do plazmowego natryskiwania nadają się metale i ich tlenki, węgliki, azotki, borki, krzemki, a także krzemiany z tym zastrzeżeniem, że temperatura w strumieniu plazmy nie może przewyższać temperatury ich termicznego rozkładu. Przedmioty pokrywane w ten sposób mogą być duże, a sposób pokrywania znalazł zastosowanie m. in. przy produkcji głowic raketowych [2],[3].

W przypadku wdmuchiwania do strumienia plazmy większych, nieregularnych często cząsteczek trudno topliwych materiałów ulegają one sferoidyzacji. Krople stopionego materiału krzepną gwałtownie w chłodniejszych partiach strumienia tworząc idealne kuleczki o prawie jednakowej średnicy. Taki regularny materiał nadaje się doskonale jako wypełniacz do tworzyw syntetycznych, jako substrat do produkcji materiałów ceramicznych, o kontrolowanej mikrostrukturze, do badania reakcji spiekania i do produkcji ciał dwufazowych jak cermetale.

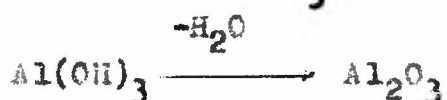
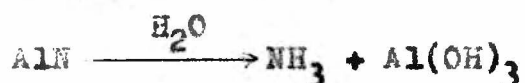
Jeżeli strumień plazmowy neutralnego gazu niosący sto-

piony lub wyparowany materiał skierować na monokryształ otrzymać można duży monokryształ substancji trudnotopliwej (metoda Verneuil'a) - niemożliwy lub trudny do uzyskania inną drogą. Praktyczne zastosowanie znalazło także cięcie plazmowe trudnotopliwych materiałów, np. stali. Strumień cieplny dostarczony z palnika plazmowego osiąga 40 kcal/cm^2 min i jest 6 - 8 razy wyższy niż w palniku tlenowodorowym, tak że materiał nie może odprowadzić na drodze przewodnictwa tak dużych ilości ciepła i ulega topieniu. Pozwala to na głębokie cięcie kształtek - niemożliwe metodami konwencjonalnymi.

Gwałtownie ostatnio wzrosło zainteresowanie dla plazmy w chemii i technologii chemicznej. Stosunkowo łatwe do otrzymania temperatury rzędu kilkunastu tysięcy stopni umożliwiając bowiem przeprowadzenie endotermicznych reakcji chemicznych tak syntez jak i rozkładu różnych związków. Źródła plazmowe pracować także mogą pod zmiennym ciśnieniem od ułamków mm Hg aż do 1000 atm, a szybkie, rzędu $10^7 \text{ }^\circ\text{K/sek}$ ostudzenie plazmy przy użyciu dyszy de Laval'a umożliwia zamrożenie stanu i równowag osiągniętych w wysokich temperaturach [4]. Z technologicznych zastosowań plazmy w dziedzinie chemii wymienić można przykładowo następujące:

a). Reakcje syntezy:

Synteza NO oraz wiązanie azotu z powietrza [4], [5], [6], [7], przez zastosowanie plazmy do tzw. procesu Serpeka, polegającego na azotowaniu Al_2O_3 do AlN, który poddaje się następnie hydrolizie:



Przy użyciu plazmy wysynteżować można takie związki jak: BN, TiN, Mg_3N_2 , TaN, ZrN, C_2N_2 [6], UC, NH_3 , SO, FN [5], HCN [4], [5], halogenki boru [3].

b). Reakcje rozkładu:

Rozkład metanu lub cięższych węglowodorów w celu otrzymania acetyleny [5], [7], rozkład rodonitu $MnSiO_3$ [3], berylu $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ czy cyrkonu $ZrSiO_4$ [8] na mieszaninę odpowiednich tlenków, łatwych do rozdzielania na innej drodze, ciekawy projekt rozdzielania zjonizowanych w plazmie minerałów na zasadach spektrometrii masowej [9],

c). Inne procesy:

Plazmowe mielenie SiO_2 [10], chlorowanie a następnie rozdzielanie za pomocą destylacji wysokotemperaturowej takich minerałów jak kaolin [8], [11], [12], beryl czy euxenit (Y, Ce, Ca, U Th) $(Nb, Ta, Ti)_2O_6$ [8], karbotermiczna redukcja rodonitu w fazie ciekłej lub innych minerałów w fazie gazowej [8], próby otrzymywania wolframu przez redukcję WO_3 wodorem w plazmie [5], redukcja Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, B_2O_3 , TiO_2 i TiO węglem [13], redukcja wodorem tlenków V, Ni, Fe i Mo [14], otrzymywanie boru przez redukcję halogenków [15], otrzymywanie $TiCl_3$ przez redukcję $TiCl_4$ wodorem oraz azotowanie $TiCl_4$ do TiN [16]. Wspomnieć jeszcze trzeba o plazmowym topieniu i rafinacji metali w atmosferze obojętnej, co daje czystości takie, jak indukcyjne topienie w próżni [5], [17].

Ten krótki niekompletny przegląd daje pojęcie o olbrzymich możliwościach jakie odkrywają się przed chemią dzięki zastosowaniu techniki plazmowej.

II. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było zbadanie rozkładczego zgazowania ilmenitu FeTiO_3 w plazmie termicznej pod kątem zachodzących w niej procesów fizykochemicznych i jej technologicznych przydatności. W tym celu wprowadzano do strumienia plazmy azotowo-węglowej ilmenit, analizowano jakościowo i ilościowo produkty jego rozkładu za pomocą metod spektralnych, analizy chemicznej i rentgenowskiej, a także zaproponowano i sprawdzone praktyczny sposób rozdzielenia produktów zgazowania ilmenitu.

Celem tej pracy były również spektralne badania rozkładu TiO_2 , Fe_2O_3 oraz ilmenitu w plazmie argonowej dla wyjaśnienia równowag w fazie gazowej w układach $\text{Ti} - \text{O}$, $\text{Fe} - \text{O}$, $\text{Fe} - \text{Ti} - \text{O}$, a tym samym częściowe wyjaśnienie równowag w skomplikowanym układzie Fe-Ti-O-N-O w bardzo wysokich temperaturach.

Ilmenit jest jednym z cenniejszych minerałów tytanowych o trudnej jak dotychczas technologii wydobywania zaś głównego składnika to jest tytanu. W Polsce niewielkie złoża piasków ilmenitowych występują na wybrzeżu bałtyckim [18]. Stosowane dotychczas metody metalurgiczne opierają się na różnej zdolności redukcyjnej tlenków tytanu i żelaza. Prowadząc redukcję ilmenitu węglem w piecach elektrycznych w temperaturze 1 800° C uzyskuje się surówkę i żużel zawierający TiO i duże zanieczyszczeń. Prowadząc proces w temperaturze 1 000° C otrzymuje się TiO_2 i żelazo, które można usunąć sposobem separacji magnetycznej lub przez chlorowanie. Metoda chemiczna Blumenfelda (1924 r.) polega na rozpuszczaniu ilmenitu w stężonym H_2SO_4 , wytrącaniu FeSO_4 , hydrolizie pozostałych soli tytanowych i prażeniu osadu do TiO_2 .

Nie udało się dotychczas w zadowalający sposób przeprowadzić ilmenitu w metaliczny tytan, czy nawet w cenne jego związki, jak TiC , TiN lub $TiCl_4$.

III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Diagnostyka plazmy

Określenie własności fizycznych i chemicznych ciała stałego, cieczy lub gazu na ogół nie sprawia zasadniczych trudności.

Określenie temperatury, składu jakościowego i ilościowego plazmy jest zadaniem znacznie trudniejszym i obejmuje się mianem diagnostyki plazmy. Poniżej omawiane metody diagnostyczne plazmy ogranicza się do plazmy termicznej i temperatur nie przewyższających $50\ 000^{\circ}\text{K}$. Obszerniejsze informacje można znaleźć w [5], [19], [20], [21], [22] i [23].

Wiele cennych danych o temperaturze, składzie i koncentracji plazmy dają metody spektralne. Plazma emituje dyskretne linie wywodzące się od atomów lub jonów oraz szerokie pasma cząsteczkowe wywodzące się z zawartych w niej molekuł, które nakładają się na widmo ciągłe pochodzące z promieniowania rekombinacyjnego i promieniowania hamowania występującego na skutek oddziaływania elektronów z jonami dodatnimi. Spektralna diagnostyka plazmy, będąca głównym narzędziem w tej pracy, opiera się na spektroskopii atomowej, dzięki której można określić bezpośrednio temperaturę, skład jakościowy i koncentrację niektórych składników plazmy. Dane te pozwalają na obliczenie koncentracji innych jej składników i stopni jonizacji plazmy. Te wyniki dają na ogół możliwość określenia równowag istniejących w plazmie.

2. Intensywność linii spektralnych

Linia widmowa pojawia się na realnym spektrogramie wtedy, gdy w wielu atomach zachodzi jednocześnie odpowiedni akt emisji. Linia ta powinna być nieskończenie cienka (monochromatyczna).

W rzeczywistości ma ona zawsze pewną, dość znaczną szerokość wynikającą wg relacji Heisenberga z rozmycia poziomów energetycznych

$$\Delta E \cdot \Delta t \gg h \quad (1)$$

gdzie Δt jest czasem życia wzbudzonego poziomu energetycznego E . To rozmycie w obszarze widzialnym i ultrafioletowym ma wartość około $0,0001 \text{ \AA}$, co stanowi naturalną szerokość linii widmowej. Rzeczywista szerokość linii widmowej jest zazwyczaj o dwa rzędy większa i spowodowana jest głównie zjawiskiem Dopplera. Ponadto pewne poszerzenie linii widmowych wywołują takie czynniki jak pole magnetyczne i elektryczne (efekty Zeemana i Starka) oraz zderzenia atomów w czasie trwania aktu wypromieniowania energii. Intensywność I_{em}^{nm} spektralnej linii emisyjnej jest zdefiniowana jako energia emitowana przez źródło o jednostkowej objętości w jednostkowy kąt bryłowy w czasie jednej sekundy. Jeśli jest N_n atomów w 1 cm^3 w początkowym stanie n to w przypadku warstwy optycznie cienkiej:

$$I_{em}^{nm} = \frac{1}{4\pi} N_n \cdot A_{nm} \cdot h\nu_{nm} \left[\frac{\text{erg}}{\text{sek. cm}^3} \right] \quad (2)$$

gdzie $h\nu_{nm}$ jest energią kwantu o częstotliwości ν_{nm} zaś A_{nm} - einsteinowskim prawdopodobieństwem spontanicznej emisji, tzn. prawdopodobieństwem tego, że dany atom wzbudzony do poziomu energetycznego E_n wyemituje w ciągu 1 sek kwant promieniowania $h\nu_{nm}$. Wielkość A_{nm} związana jest z mocą oscylatora f_{nm} absorpcyjnej linii widmowej zależnością:

$$f_{nm} = 1,51 \cdot \lambda^2 \cdot \frac{g_n}{g_m} \cdot A_{nm} \cdot 10^{-16} \quad (3)$$

gdzie : moc oscylatora f_{nm} absorpcyjnej linii widmowej zwią-

zanej z przejściem atomu z poziomu E_m na poziom E_n podaje liczbę klasycznych oscylatorów, które w określonym czasie zaabsorbowałyby tę samą energię co pojedynczy atom znajdujący się w stanie energetycznym E_m . λ jest długością fali wyrażoną w angströmach, g_n i g_m są ciężarami (wagami) statystycznymi (stopniami zwyrodnienia) poziomów górnego i dolnego. Wagi statystyczne są miarą cenności danych składników zespołu statystycznego. W przypadku poziomu energetycznego opisanego wypadkową liczbą kwantową J istnieje $(2J+1)$ możliwości jego ustawienia w polu magnetycznym czy elektrycznym albo inaczej: stan energetyczny poziomu J opisany jest przez magnetyczną liczbę kwantową M , która dla danego J przyjmuje wartości $J, (J-1), \dots, 0, \dots, -J$. Tak więc:

$$g = 2J+1 \quad (4)$$

Jeżeli początkowa ilość obserwowanych atomów w stanie n była N_n^0 i nie zachodził proces tworzenia nowych atomów w tym stanie, to z definicji prawdopodobieństwa przejścia, wyprowadzić można ilość atomów w stanie n po czasie t

$$N_n = N_n^0 \cdot e^{-A_{nm} \cdot t} \quad (5)$$

W przypadku, gdy istnieje możliwość przejścia ze stanu n do różnych stanów m , zależność będzie:

$$N_n = N_n^0 \cdot e^{-\left(\sum_m A_{nm}\right) \cdot t} \quad (6)$$

Po czasie $\tau = \frac{1}{A_{nm}}$ lub $\tau = \frac{1}{\sum_m A_{nm}}$ pozostanie w stanie n tylko $1/e$ część początkowej ilości atomów, Czas τ jest więc średnim czasem życia atomu w stanie energetycznym n i wynosi dla normalnych przejść około 10^{-8} sek.

Jeżeli dla danego atomu możliwe są elektronowe stany energetyczne $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots, E_n, \dots$ to ilości atomów znajdujących się w tych stanach będą proporcjonalne, zgodnie z prawem Maxwella-Boltzmannna, do $g_0 e^{-E_0/kT}, g_1 e^{-E_1/kT}, \dots$ itd. gdzie k jest stałą Boltzmannna, T - temperaturą absolutną. Opisany rozkład atomów pomiędzy możliwe stany energetyczne słuszny jest w przypadku równowagi termodynamicznej układu atomów. Ilość atomów w stanie n względem stanu podstawowego (zerowego) będzie:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} \exp \left(- \frac{E_n}{kT} \right) \quad (7)$$

Bardzo często wygodnie jest odnosić ilość atomów w stanie n do ogólnej ilości atomów $N = N_0 + N_1 + \dots, N_n + \dots$ i wtedy wzór (7) przekształca się do:

$$N_n = N \frac{g_n}{Q(T)} \exp \left(- \frac{E_n}{kT} \right) \quad (8)$$

gdzie $Q(T)$ jest tzw. sumą stanów albo inaczej funkcją podziału energii elektronowej między poszczególne stany energetyczne (termy), wyrażoną wzorem:

$$Q(T) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp \left(- \frac{E_n}{kT} \right) \quad (9)$$

W przypadku liniowego promieniowania plazmy, gęstość promieniowania jest niższa niż ta wartość dla ciała doskonale czarnego i dlatego nie może być mowy o pełnej termicznej równowadze. Jednakże linie rezonansowe jak również pewne intensywne linie posiadają gęstość promieniowania zbliżoną do gęstości promieniowania ciała doskonale czarnego. Warunkiem stosowalności wzorów (7) i (8) jest to, aby ilość zderzeń powodujących wzbudzenie

atomu na rozpatrywany poziom energetyczny była duża w porównaniu z liczbą wypromieniowania energii z tego poziomu. W tym wypadku opisywany proces można nazwać wzbudzeniem termicznym. Takie wzbudzenie zachodzi w przypadku spełnienia nierówności [20]:

$$3 \cdot 10^7 \cdot \frac{N_e \cdot \bar{\sigma}_n}{\lambda_{nm}} (E_n + kT) \gg 1 \quad (10)$$

gdzie E_n jest energią wzbudzenia danej linii w elektronowoltach, λ_{nm} prawdopodobieństwo przejścia tej linii, N_e koncentracją elektronów w plazmie, $\bar{\sigma}_n$ - przekrojem czynnym (cm^2) wzbudzenia danego poziomu energetycznego n od poziomu podstawowego przy pomocy elektronów o rozkładzie energetycznym Maxwella-Boltzmann. Lewa strona równania (10) może być dodatkowo powiększona liczbowo o wartość wynikającą z procesu wzbudzenia poziomu E_n także z poziomów $E > 0$, a zwłaszcza z poziomu rezonansowego (tzw. wzbudzenie stopniowe). Potrzebne do tego energie elektronów są mniejsze od E_n .

Intensywność spektralnej linii emisyjnej można wyrazić inaczej

$$I_{em}^{nm} = \frac{1}{4\pi} N \cdot \frac{g_n}{g(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \cdot A_{nm} \cdot h \nu_{nm} \quad (11)$$

Jest to zależność, za pomocą której określić można temperaturę, koncentrację atomów lub prawdopodobieństwo spontanicznej emisji. Wzór (11) słuszny jest także dla jonów i molekuł wypromieniowujących energię świetlną wskutek przeskoków elektronowych.

3. Równowagi a stany stacjonarne w plazmie. Pojęcie temperatury plazmy

W skład plazmy termicznej wchodzi molekuly, atomy, jony dodatnie i ujemne oraz elektrony. Wymienione czastki (poza elektronami) znajdowac sie moga w podstawowym stanie energetycznym lub znacznie czesciej w jednym z wielu mozliwych stanow wzbudzonych.

W skonczonym, zamknietym ukkladzie gazowym o identycznych czastkach ustala sie stacjonarny rozklad czastek wedlug predkosci lub energii znany pod nazwa rozkladu Maxwella-Boltzmann (MB). Temperaturę takiego układu można formalnie zdefiniować jako wielkość, która pomnożona przez stałą Boltzmann daje najbardziej prawdopodobną energię kinetyczną rozkładu MB.

Jeżeli układ zamknięty stanowi mieszaninę kilku gazów różniących się między sobą typem czastek i początkową całkowitą energią, wówczas stan układu po ustaleniu się równowagi dynamicznej będzie zależeć od rodzaju oddziaływań pomiędzy czastkami. W przypadku gdy wszystkie czastki mogą się ze sobą zderzać i przekazywać energię, w układzie ustali się równowaga termodynamiczna i jednoznaczny rozkład MB określający temperaturę układu. Jeżeli efektywne przekazywanie energii odbywa się tylko między czastkami tego samego rodzaju, wówczas każdy zbiór identycznych czastek będzie miał własną temperaturę, która może być odmienna od temperatury innych czastek.

Jeżeli układ nie jest zamknięty i wymienia energię z otoczeniem, wówczas temperatura w sensie klasycznym może być określona tylko w tych częściach układu, w których istnieje rozkład MB. Stan stacjonarny takiego układu będzie zachowany, jeżeli ilości energii pochłoniętej i wydzielonej przez układ będą sobie równe.

Pochłanianie energii odbywa się w pewnych granicznych strefach układu. Czastki wewnątrz układu przekazują ją w

sposób kierunkowy dalej do tych granicznych stref, w których odbywa się wydzielanie energii. Rozkład zbliżony do rozkładu MB może istnieć tylko w tych elementach objętości układu, w których kierunkowo przekazywana energia jest znacznie mniejsza od całkowitej energii własnej rozważanych części, a więc przeważają zderzenia nieuporządkowane. Nie można oczekiwać rozkładu MB w obszarach, w których przekazywane energie są porównywalne z energią własną cząstek. Jednakże w stanie stacjonarnym układu również w tych obszarach istnieje równowaga dynamiczna i pewien własny rozkład. Przez analogię możemy określić "temperaturę" podobnego obszaru jako miarę najbardziej prawdopodobnej energii cząstek, ale nie jest to temperatura zdefiniowana przez rozkład MB. Obszary, w których rozkład cząstek według energii znacznie odbiega od rozkładu MB to przede wszystkim te, w których istnieje duży gradient temperatury, a więc części graniczne układu. Odstępstwa od rozkładu MB mogą również wystąpić w znacznych obszarach układu, kiedy źródłem energii jest pole sił. W tym przypadku układ otrzymuje stale na znacznych przestrzeniach energię z pola w wyniku skierowanego ruchu cząstek.

Istnieją inne jeszcze przyczyny zakłócające stan pełnej równowagi w plazmie. Wskutek promieniowania molekuł, atomów i jonów część energii uchodzi z układu bezpowrotnie do otoczenia, w rezultacie czego zachodzi stała dezaktywacja wzbudzonych cząstek, a więc ich ochładzanie. Straty tej energii powinny być kompensowane przez procesy zderzeniowe. Jeśli są one nieefektywne - to rozkład cząstek między różne poziomy energetyczne może się różnić od rozkładu MB. Jednak w warunkach wysokich temperatur i normalnych ciśnień ilość zderzeń jest rzędu 10^9 na sek i w czasie wypromieniowania

energii (10^{-8} sek) cząsteczka otrzyma dostateczną ilość energii przekazanej jej za pośrednictwem zderzeń. Dysproporcje między energią wypromieniowaną i pochłoniętą zarysowują się dopiero przy ciśnieniach rzędu 0,1 atm. Istnieje możliwość nieustalenia się równowagi chemicznej; może to nastąpić w reakcjach chemicznych o dużej energii aktywacji albo w procesach, które są uwarunkowane zderzeniami większej liczby cząstek. Nie jest więc wykluczone, że w jakimś procesie ^{jestli} powstaną swobodne atomy, to ich rekombinacja może się dokonać po upływie znacznego czasu. Odstępstwa od równowagi termicznej w plazmie spowodowane są także przez to, że energia oscylacji molekuł zmienia się w energię kinetyczną ruchu postępowego bardzo powoli. W większości wypadków trzeba rzędu tysiąca zderzeń, by ten proces nastąpił. Różne składniki plazmy mogą mieć więc różne temperatury, które powinny być określone odpowiednimi metodami.

Ze szczegółowych rozważań wynika, że:

1. Przy wszystkich ciśnieniach temperatura elektronów powinna być wyższa niż temperatura innych składników plazmy. Efekt ten jest szczególnie duży przy niskich ciśnieniach.
2. Przy wszystkich ciśnieniach temperatura elektronów w pobliżu elektrod znacznie przewyższa temperaturę we wnętrzu wyładowania. Natężenie pola elektrycznego w pobliżu elektrod jest znacznie większe niż w środku wyładowania, a więc i energia pobierana przez naładowaną cząstkę w tych warunkach jest duża. Najwięcej energii otrzyma tu elektron ze względu na stosunkowo długą drogę swobodną. W przestrzeniach przyelektrodowych możliwe są wobec tego odstępstwa od rozkładu MB.

3. Nie ma dużych różnic temperatury między molekułami, atomami i jonami we wnętrzu płomienia plazmowego i pod normalnymi ciśnieniami.

4. Temperatury molekuł i atomów mogą różnić się w obszarach bliskich powierzchni granicznych wyładowania, gdzie ma miejsce daleko posunięta dysocjacja. Tutaj też brak jest rozkładu MB z powodu dużego gradientu temperaturowego. Doświadczalnie stwierdzono, że w łuku elektrycznym palącym się pod ciśnieniem normalnym lub wyższym temperatury różnych składników są prawie równe co uzasadnia przypuszczenie, że we wnętrzu strumienia plazmy opuszczającego plazmotron, pod ciśnieniem normalnym istnieje stan prawie dokładnej równowagi termodynamicznej, i że temperaturę tak otrzymanej plazmy określa temperatura któregośkolwiek z jej składników [24], [25], [26], [27], [28] [29] i [30].

Jak już zaznaczono, przy bardzo niskich gęstościach plazma nie znajduje się w równowadze termicznej i samo pojęcie temperatury nie ma sensu. Ze wzrostem ciśnienia plazma przybliża się do stanu równowagi termodynamicznej, a gęsta, zimna i słabo zjonizowana plazma znajduje się z reguły w stanie równowagi termicznej, to znaczy, że jej stan można opisać w sposób termodynamiczny. Energia cieplna E , przypadająca na jedną cząstkę znajdującą się w plazmie w równowadze termodynamicznej wyraża się wzorem:

$$E = \frac{3}{2} kT \quad (12)$$

Jeżeli energia oddziaływania między cząstkami jest mała w porównaniu z energią cieplną to plazma będzie się zachowywać jak gaz idealny, którego ciśnienie p znajdujemy z równania stanu dla gazu idealnego:

$$p = \left(\sum N_k \right) kT \quad (13)$$

gdzie p jest mierzona w barach $[\text{erg}/\text{cm}^3]$ zaś N_k jest koncentracją danego typu cząstek (elektron, jon, atom) wyrażoną liczbą cząstek w centymetrze sześciennym.

Przy dużej gęstości plazmy, jej energię określa nie tylko energia cieplna ruchu cząstek, ale i energia potencjalna ich wzajemnego oddziaływania oraz nowe zjawisko: zwyrodnienie. Zmieniają się termodynamiczne właściwości plazmy i plazma przestaje zachowywać się jak gaz idealny. Każda naładowana cząstka otoczona jest w plazmie otoczką cząstek przeciwnego znaku, ekranujących jej pole elektryczne. Odległość ekranowania jest rzędu przestrzennej wielkości rozdzielania ładunków. Ładunki mogą się samorzutnie rozdzielić na odległość, zwaną długością Debye'a $\frac{1}{\kappa}$, przy której energia elektrostatyczna nie przewyższa energii ruchu cieplnego. Zgodnie z wzorem wyprowadzonym przez Debye'a i Hückel'a dla elektrolitów i stosującym się również do plazmy [5], [21], [23]:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \sum N_k Z_k}{kT} \quad (14)$$

gdzie N_k są ilością jonów w 1 cm^3 , zaś Z_k ich ładunkami. Energia bardzo gęstej plazmy zmniejsza się wskutek wzajemnego przyciągania się każdej cząstki i okrążającej ją otoczki o nadmiarze przeciwnych ładunków. Zmniejsza się więc też ciśnienie plazmy, co stanowi już odstępstwo od praw gazu doskonałego. Całkowite ciśnienie takiej plazmy będzie [23]:

$$p = \left(\sum N_k - \frac{1}{2} \cdot \frac{\kappa^3}{4\pi} \right) \cdot kT \quad (15)$$

Przy jeszcze wyższych gęstościach plazmy następuje jej

zwyródnienie: gaz elektronowy przechodzi w gaz Fermi'ego jak to ma miejsce w metalach. Wskaźnikiem zwyródnienia jest stosunek ilości elektronów do sumy stanów dla elektronów, który przy braku zwyródnienia powinien być znacznie mniejszy od jedności [20] :

$$\frac{N_e \cdot h^3}{2 (2\pi \cdot m_e \cdot kT)^{3/2}} \ll 1. \quad (16)$$

Wzory (15) i (16) dają możliwość oceny stopnia przybliżenia danego stanu plazmowego do stanu gazu idealnego.

4. Jonizacja

Jeżeli częściowo zjonizowana plazma utrzymywana jest w stałych warunkach zewnętrznych, to jednocześnie istnienie procesów jonizacji i rekombinacji doprowadza do stanu stacjonarnego, w którym zrównują się szybkości jonizacji i rekombinacji. W przypadku dostatecznie gęstej plazmy stan stacjonarny pokrywa się ze stanem równowagi termodynamicznej, gdyż proces prosty i odwrotny zachodzą na tej samej drodze, jonizacja następuje wskutek uderu elektronowego, zaś rekombinacja wskutek potrójnego zderzenia.

Ilościowo stan jonizacji określa stopień jonizacji α , wyrażający stosunek ilości zjonizowanych cząstek do początkowej ilości cząstek. W plazmie całkowicie zjonizowanej $\alpha = 1$. W stanie równowagi termodynamicznej stopień jonizacji zależy tylko od temperatury i stężenia cząstek biorących udział w procesie jonizacji. W każdej plazmie (z wyjątkiem wodorowej) proces jonizacji zachodzi stopniowo to znaczy od atomu zostają oderwane elektrony w kolejności od najsłabiej do coraz to silniej związanych.

Warunek równowagi termodynamicznej dla każdego stopnia

jonizacji wyraża się wzorem Eggerta-Saha 20, 31 i 32:

$$\frac{N_e \cdot N_j}{N_a} = \frac{2 \cdot Q_j(T)}{Q_a(T)} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-E/kT} \quad (17)$$

gdzie N_e , N_j , N_a są koncentracjami odpowiednio elektronów, jonów i atomów rozpatrywanego składnika plazmy, $Q_j(T)$ sumą stanów dla jonu zaś $Q_a(T)$ - sumą stanów dla atomu (suma stanów elektronu = 2), m_e - masa spoczynkowa elektronu, k - stała Boltzmann, h - stała Plancka, E - energia jonizacji atomu do jonu w [eV]. Sumy stanów wylicza się w/g wzoru (9).

Często spotyka się inną formę równania (17):

$$\log \frac{N_e \cdot N_j}{N_a} = -5040 \frac{E_j}{T} + \frac{3}{2} \log T + \log \frac{2 \cdot Q_j(T)}{Q_a(T)} + 15,38 \quad (18)$$

Naturalnie równania Eggerta-Saha stosować można także dla opisywania ilościowej równowagi dalszej jonizacji jonu. Przy założeniu równowagi termodynamicznej i przybliżenia plazmy do stanu gazu idealnego powyższe równania nadają się do obliczania równowagi w plazmie n -składnikowej, przy czym określenie jej parametrów wymaga stosowania trudnego do rozwiązania układu $(n + 3)$ równań wykładniczych. Rozwiązanie układu tych równań podane jest w ogólnej formie w [33].

Zastosowanie równania Eggerta-Saha dla obliczania stopnia jonizacji plazmy wymaga dyskusji zakresu stosowalności tego równania. Zgodnie z Elwertem [20] i [34] warunek istnienia równowagi termodynamicznej w procesie jonizacji termicznej, czyli jednakowego prawdopodobieństwa jonizacji atomu za pomocą udaru elektronowego i rekombinacji powstałego jonu na drodze potrójnego zderzenia, a także makswelewskiego rozkładu energii elektronów, jest spełniony dopiero od koncentracji elektronów powyżej

$N_e \gg 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ co odpowiada w przybliżeniu 10% jonizacji ośrodka znajdującego się pod normalnym ciśnieniem.

Wartość energii jonizacji podstawioną do równania (17), (18), należy pomniejszyć o pewną wielkość ΔE_j wynikającą z obniżenia energii jonizacji w plazmie w porównaniu z energią jonizacji odosobnionego atomu czy jonu. To obniżenie zachodzi na skutek tego, że przy zderzeniach z sąsiednimi jonami przestają istnieć w atomie czy jonie ostatnie poziomy energetyczne, elektrony stają się swobodne. Według [35] poprawka na energię jonizacji wynosi:

$$\Delta E_j = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{N_e} + 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt[3]{\frac{N_e}{T}} \quad [\text{eV}] \quad (19)$$

5. Określenie temperatury plazmy

Wyznaczanie temperatury plazmy należy do bardziej skomplikowanych zadań diagnostyki plazmy. Poprawne wyznaczenie temperatury jest możliwe pod warunkiem wnikliwej analizy badanego strumienia plazmowego i stwierdzenie istnienia lub braku w nim stanu równowagi. Tylko wówczas stwierdzić można czy temperatura rozpatrywanego składnika plazmy jest temperaturą kinetyczną, czy tylko temperaturą wzbudzenia, oraz czy wyznaczona temperatura kinetyczna reprezentuje również temperatury pozostałych składników plazmy. Poprawnych rezultatów można się spodziewać przy rozpatrywaniu takich parametrów badanej plazmy, jak jej skład chemiczny, ciśnienie sumaryczne, ładunek elektryczny, zewnętrzne pola elektryczne i magnetyczne, średnia droga swobodna i ilość zderzeń w jednostce czasu dla wszystkich składników, oraz efektywność przekazywania energii przy zderzeniach. Celowym jest też zastosowanie kilku niezależnych metod oznaczania temperatury w tym samym przekroju tego

samego strumienia plazmy. Istnieje podział metod określenia temperatury plazmy na metody spektralne i niespektralne. Spośród nich ważniejsze są niewątpliwie metody spektralne.

5. 1. Spektralne metody określenia temperatury plazmy

5: 1. 1. Metody oparte na zależności między intensywności linii spektralnej wypromieniowanej przez zbiór wzbudzonych cząstek a temperaturą.

Intensywność spektralnej linii emisyjnej zależna jest od wielu parametrów podanych we wzorach (2) i (11).

Równania te służą tylko w przypadku optycznie cienkich warstw, dlatego dla warstw grubszych należy wprowadzić odpowiednią poprawkę. Zazwyczaj możliwe jest stwierdzenie i ocenienie efektu samopochłaniania promieniowania przez grubsze warstwy. Problem ten opisuje szczegółowo Broida [36].

Wysokie temperatury określać można mierząc absolutne lub względne intensywności linii spektralnych, dla których znane są takie parametry jak energia wzbudzenia, ciężar statystyczny i prawdopodobieństwo przejścia.

Pewnym ograniczeniem metod spektralnych opartych na wykorzystaniu absolutnych lub względnych intensywności linii spektralnych jest niedokładna znajomość wielkości A_{nm} . Prawdopodobieństwo przejścia (A_{nm}) wyliczyć można dokładnie jedynie dla atomu wodoru. Dostępne są jednak przybliżone wartości A_{nm} dla około jednej osmartej części pierwiastków oraz dla widm rotacyjnych molekuł dwuatomowych, uzyskane metodami rachunkowymi lub doświadczalnie. Część tych danych dla kilkunastu pierwiastków zebrana jest w pracy Pearce'a [26]. Bogata literatura na ten temat umieszczona jest w [37].

W celu określenia temperatury plazmy opisywaną metodą

zachodzi często konieczność dodania do niej pierwiastka o znanych prawdopodobieństwach przejść, spełniającego funkcję indykatora termometrycznego. W tabelicy 2 podano kilka rodzajów atomów spełniających te funkcje z odpowiadającymi im przedziałami temperatur.

Tabela 2.

$T^{\circ}K$	indykatory
10 000 - 15 000	H, C, N, O, A
15 000 - 25 000	He, C ⁺ , N ⁺ , O ⁺ , A ⁺
25 000 - 30 000	He ⁺

Dokładność wyznaczenia temperatury metodami spektralnymi na podstawie równania (2) ocenia się od 5 do 10%. Według [36] dokładność ta wynosi 3 - 5% przy użyciu siatkowego monochromatora z fotoelektrycznym pomiarem natężenia linii spektralnych.

Poniżej w podpunktach podano trzy sposoby określania temperatury plazmy za pomocą pomiaru względnej intensywności linii spektralnych.

5.1.1.1. Metoda pomiaru względnych intensywności dwóch lub więcej linii spektralnych.

Jedną z najczęściej używanych metod określania wysokich temperatur jest metoda pomiarów względnych intensywności dwu lub więcej linii spektralnych, zwana niekiedy metodą Ornsteina^x. Stosując równanie (11) dla dwóch linii spektralnych o częstościach ν_1 i ν_2 i dzieląc je przez siebie, otrzyma się:

^x [39], [40], [41] i [42].

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} \frac{1}{2} \exp \frac{-(E_1 - E_2)}{kT} \quad (20)$$

Rozwiązując równanie (20) względem T i podstawiając wartość liczbową stałej Boltzmann - otrzymujemy:

$$T = \frac{5040 (E_1 - E_2)}{\log \frac{g_1 A_1 \nu_1}{g_2 A_2 \nu_2} - \log \frac{I_1}{I_2}} \quad (21)$$

Ze wzoru (21) wynika, że należy porównywać względne intensywności I_1 i I_2 dwóch linii różniących się częstościami ν_1 i ν_2 . Wymaga to znajomości spektralnej zależności czułości kliszy fotograficznej lub detektora fotoelektrycznego.

Przy wyborze linii spektralnych mało różniących się częstościami, różnice czułości kliszy czy fotopowielacza można zaniedbać, i w ten sposób znacznie uprościć pomiar. Dokładność określenia temperatury będzie tym większa, im większa będzie różnica energii wzbudzenia ($E_1 - E_2$). Wygodnie jest rozpatrywać niezbyt silne linie o zbliżonych intensywnościach, ponieważ można wtedy pominąć samoabsorpcję promieniowania w grubszej warstwie plazmy.

Powyższa metoda jest stosunkowo prosta. W przypadku, gdy na spektrogramie brak jest linii choćby jednego z pierwiastków lub jonów o znanych E , g , A należy go dodać do plazmy w takich ilościach aby jego linie występowały wyraźnie, ale równocześnie aby składnik ten nie "oziębiał" plazmy. Podwyższenie bowiem przewodnictwa elektrycznego zmniejsza automatycznie moc palnika plazmowego, a więc i temperaturę wyrzucanego strumienia plazmy. Korzystniej jest w tych wypadkach dodawać pierwiastka o wysokim potencjale jonizacji (He, C, N, O, A) lub wprowadzać łatwo jonizującą domieszkę bezpośrednio za częścią łukową generatora

plazmy. Wygodniej jest wprowadzać "świecące" domieszki w postaci lotnych związków, jak np.: karbonylek żelaza $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lub ferrocen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

W celu podwyższenia dokładności wyznaczenia temperatury i stwierdzenia stanu równowagi termicznej w badanej plazmie jest korzystne określić jej temperaturę mierząc intensywności jak największej liczby linii spektralnych. Współczynniki g_0 i N_0 będą dla różnych linii tej samej emitującej cząstki te same. W związku z tym stałe z równania (11) można wyrazić przy pomocy jednej stałej K:

$$K = \frac{hN}{Q(T)} \quad (22)$$

a więc:

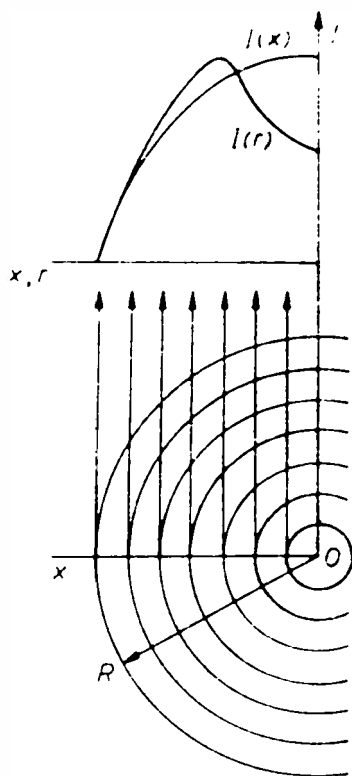
$$\log \left(\frac{I_n}{K \cdot g_n^A \cdot V_n} \right) = \frac{-E_n (\log e)}{kT} \quad (23)$$

Ponieważ K nie zależy od E_n , więc odkładając na wykresie dla różnych linii tego samego atomu lub jonu $\log \left(\frac{I_n}{g_n^A \cdot V_n} \right)$ w jednostkach względnych, w zależności od E_n wyrażonej w elektrownowoltach, uzyskuje się w przypadku równowagi termicznej prostą, której nachylenie równe jest: $-(\log e) \frac{1}{kT} = -\frac{5040}{T}$. Jeżeli punkty pomiarowe układają się na krzywej, znaczy to, że w badanej plazmie brak jest równowagi termicznej między różnymi stanami energetycznymi cząstek.

Metodą powyżej opisaną można określić temperatury do $15\ 000^\circ \text{K}$ przy użyciu linii atomowych, a temperatury jeszcze wyższe, do $40\ 000^\circ \text{K}$, stosując linie jonów np.: linie C^{+++} [43]. Dodatnią stroną tej metody jest jej niezależność od składu plazmy i ciśnienia.

Wyznaczenie temperatury pewnego przekroju strumienia plazmy polega na odwzorowaniu tego przekroju na szczelinie

spektrografu w ten sposób, aby szczelina wybierała z obrazu strumienia żądany wycinek plazmy, prostopadły do osi strumienia. Z otrzymanego spektrogramu należy wybrać kilka linii rozpatrywanego indykatora o znanych parametrach: E, g, A , zmierzyć przy pomocy mikrofotometru zaczerńnienia kliszy wadku w/w linii i zaczerńnienie tła, a następnie znaleźć względne intensywności tych linii w różnych miejscach x przekroju strumienia. Intensywności te nie są proporcjonalne do zdolności emisyjnych $I(r)$ warstw o różnej temperaturze symetrycznie otaczających oś strumienia, lecz do sumy tych emisyjności $I(x)$ w kierunku obserwatora, co pokazano schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Przekrój poprzeczny strumienia plazmy o symetrii cylindrycznej, składającego się z kilku warstw temperaturowych od $r = 1$ do $r = R$ otaczających oś O strumienia. Obserwowana intensywność $I(x)$ składa się ze sumy intensywności $I(r)$ warstw nakładających się w kierunku obserwatora.

Zależność między szukaną wartością $I(r)$ i zmierzoną $I(x)$ dana jest przez całkę Abela:

$$I(x) = 2 \int_{r=x}^R \frac{I(r) \cdot r \cdot dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (24)$$

gdzie: $I(r)$ - intensywność promieniowania warstwy plazmy odległej o r od środka strumienia o zewnętrznym promieniu R , $I(x)$ sumaryczna intensywność obserwowana w odległości x od środka, prostopadle do osi x .

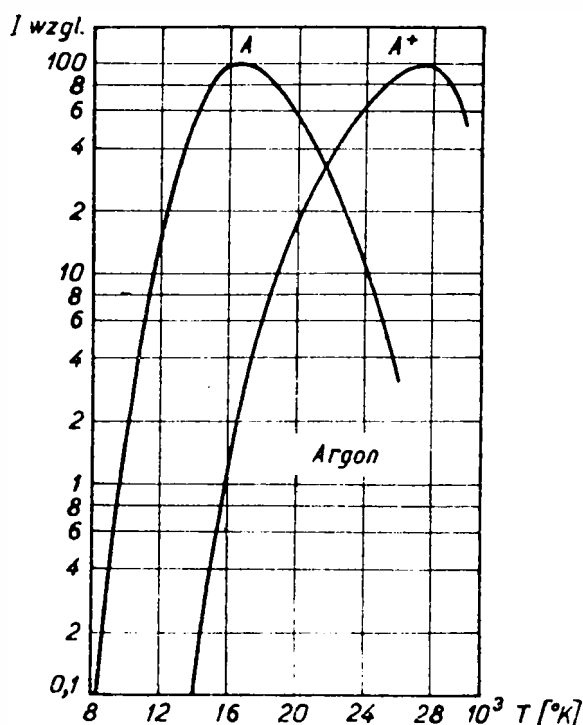
Równanie (24) zostało rozwiązane numerycznie przez Pearce'a, a tablice i sposób korzystania z nich podane są w [26] z uwzględnieniem samoabsorpcji lub w [44] bez jej uwzględnienia. Otrzymane wartości $I(x)$ należy przekształcić w $I(r)$, odczytać dla tej samej odległości od osi strumienia plazmy wartości natężenia różnych linii, pomnożyć je przez odpowiednie współczynniki czułości kliszy i wstawić do wyrażenia $\log \frac{I}{gA \cdot V}$. Z wykresu zależności tego wyrażenia od E (prosta) można zgodnie z równaniem (23) wyznaczyć temperaturę danej warstwy strumienia plazmy.

5. 1.1.2. Metoda pomiaru względnej intensywności wzdłuż jednej linii spektralnej.

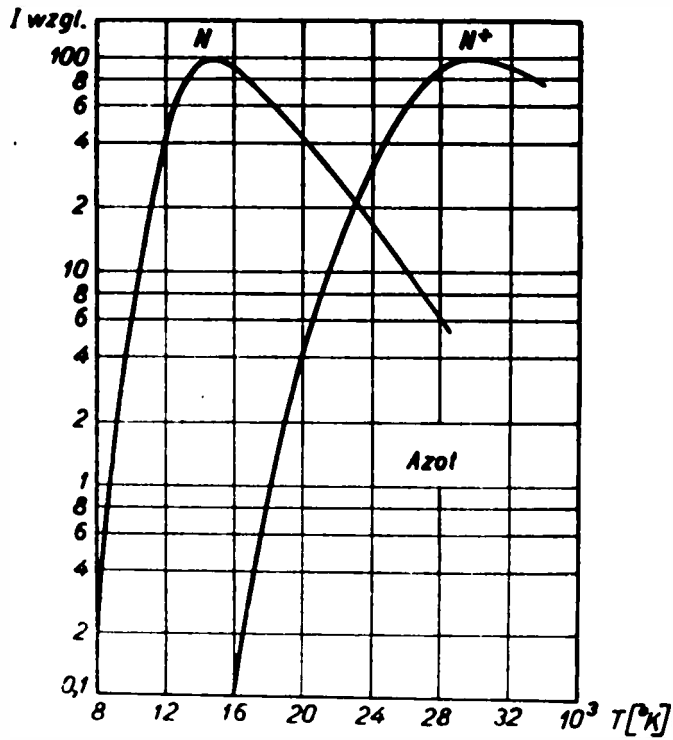
Druga metoda określenia temperatur przy zastosowaniu równania (2), (11) opiera się na tej zasadzie, że intensywność każdej linii posiada maksimum przy pewnej temperaturze. Wraz ze wzrostem temperatury, czynnik eksponencjalny w równaniu (2), (11) zdąża do jedności, podczas gdy liczba cząstek w jednostce objętości odpowiedzialnych za promieniowanie przy stałym ciśnieniu szybko zmniejsza się zgodnie z równaniem stanu gazowego, a także z powodu postępującej jonizacji. Metoda ta nadaje się do określenia temperatur w łuku elektrycznym lub w strumieniach plazmy niewielkich średnic, gdzie temperatura monotonicznie spada od osi ku zewnętrznym warstwom. Po raz pierwszy metodę tę opisał Larenz [45]. Stopień jonizacji plazmy można obliczyć przy pomocy równania Eggerta-Saha (17), (18).

Położenie wspomnianego maksimum natężenia linii zależy od potencjału jonizacji atomu lub jonu, potencjału wzbudzenia linii i koncentracji atomów, jonów i elektronów w plazmie. Spotykane w literaturze wykresy względnej intensywności danej linii odnoszą się do plazmy jednoskładnikowej albo do określonej gęstości elektronowej. Choć ta metoda określenia wysokich temperatur wydaje się mało dokładna z powodu rozmycia maksimum odpowiadającego optymalnej temperaturze to jednak ocenia się jej dokładność na około 5% [38].

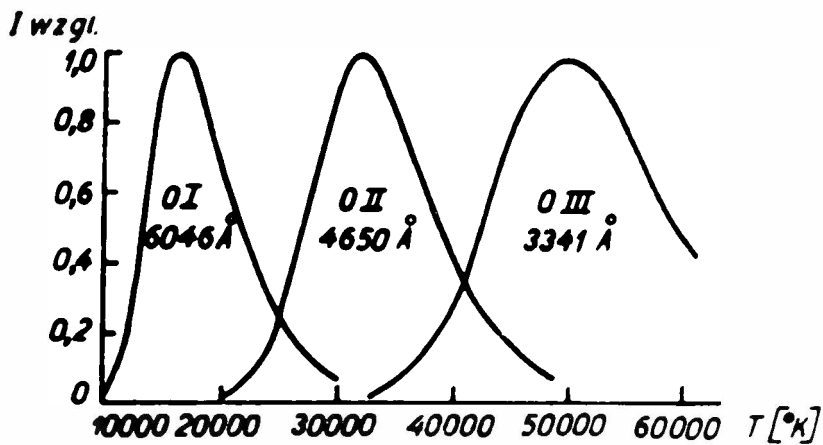
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wykresy względnej intensywności dowolnych linii argonu (A , A^+) oraz azotu (N , N^+) w zależności od temperatury dla czystej plazmy argonowej lub azotowej, otrzymane przez Busch i Finkelburga [46]. Na rys. 4 podane są takie zależności dla linii tlenowych w czystej plazmie wodnej [45]. Dalsze rysunki 5 i 6 dotyczą względnych intensywności Si , Si^+ , Si^{++} i Si^{+++} oraz zawartości C , C^+ , C^{++} , i C^{+++} przy założonych stężeniach elektronowych w zależności od temperatury i pochodzą z prac [25] i [43].



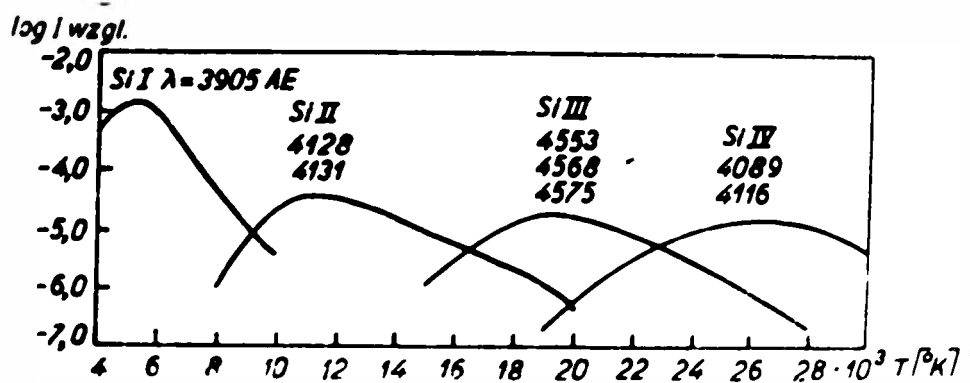
Rys. 2. Intensywność względna linii argonu atomowego i pojedynczo zjonizowanego w zależności od temperatury dla czystej plazmy argonowej [46].



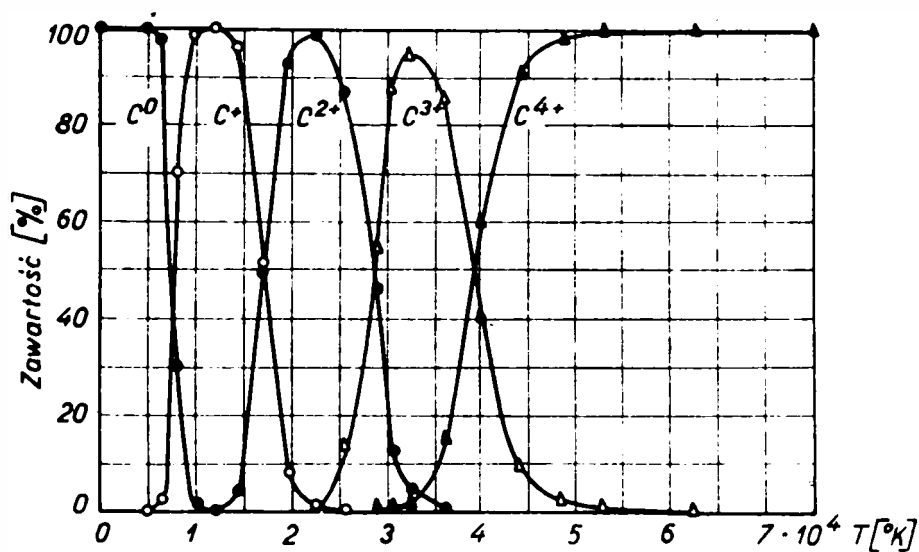
Rys. 3. Intensywność względna linii azotu atomowego i pojedynczo zjonizowanego w zależności od temperatury dla czystej plazmy azotowej [46].



Rys. 4. Intensywność względna atomowych i jonowych linii tlenu w zależności od temperatury dla plazmy wodorowo-tlenowej z rozkładu termicznego wody [45].



Rys. 5. Intensywność względna atomowej i jonowych linii krzemu w zależności od temperatury, obliczona dla ciśnienia gazu elektronowego równego 132 b [25].



Rys. 6. Zawartość procentowa różnych jonów węgla w stosunku do całości węgla w plazmie o stężeniu 10^{14} elektronów / cm^3 , w zależności od temperatury [43].

Określenie temperatury w plazmie o znanym składzie, za pomocą tej metody, polega na fotometrowaniu wzdłuż wybranej

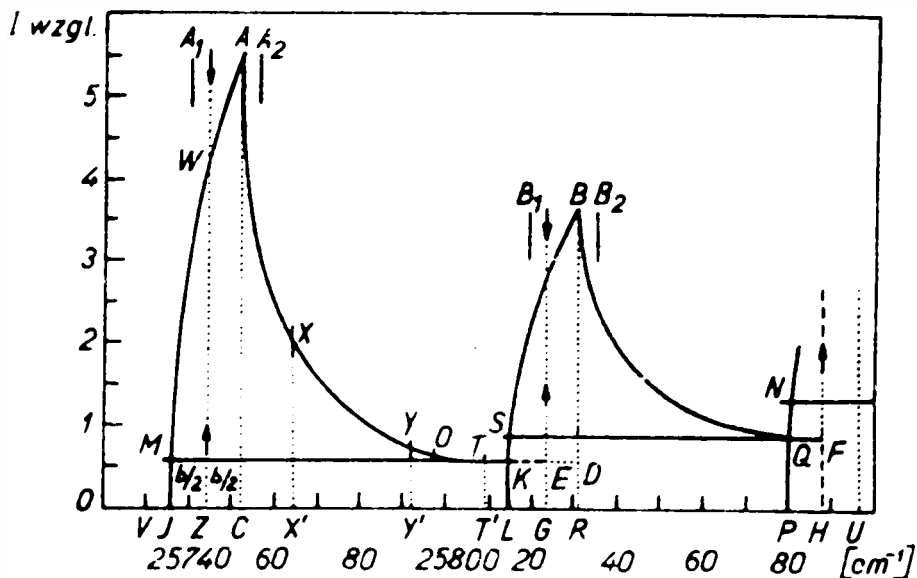
atomowej lub jonowej linii i przekształceniu otrzymanej zależności $I(x)$ w $I(r)$. Jeżeli intensywność kolejnych, coraz to bliższych środka strumienia, warstw plazmy osiągnięte w miejscu $\tilde{r} \neq 0$ maksimum \tilde{I} oznacza to, że plazma w warstwie \tilde{r} posiada temperaturę \tilde{T} , przy której intensywność promieniowania analizowanej linii spektralnej jest maksymalna (wykresy na rys. 2, 3, 4 i 5). Odnosząc następnie względne intensywności $\frac{\tilde{I}}{I}$ dla innych miejsc r , miejscom tym przyporządkowuje się temperatury znalezione dla tych samych stosunków intensywności na wykresie zależności intensywności danej linii od temperatury.

Przykład określenia temperatury w plazmie azotowej opisanym wyżej sposobem, wykonany przez autora znaleźć można w [47].

5. 1.1.3. Metoda pomiaru rozkładu intensywności w widmach molekularnych.

Można wykorzystać wzór (2) i (11) do określenia temperatury jeszcze w inny sposób. Jak wspomniano, względne prawdopodobieństwa przejść obliczyć można z wystarczającą dokładnością dla przejść rotacyjnych w cząsteczkach dwuatomowych, a zwłaszcza dla widm emisyjnych i absorbcyjnych rodnika wodorotlenowego OH, dla emisji rodników: CN, CH i NH oraz cząsteczek C_2 , O_2 i NO. Każde pasmo molekularne składa się z dużej ilości linii wynikających z rotacji i dlatego do pomiarów ilościowych należałoby używać spektrografu o dużej dyspersji [48], [49], co związane jest z całym szeregiem trudności. Dlatego wygodniej jest posługiwać się w celu określenia temperatury rozmytą strukturą pasma otrzymaną w spektrografie o średniej zdolności rozdzielczej ze szczeliną o szerokości $4-20 \text{ cm}^{-1}$. Rys. 7 pokazuje kontury pasm CN

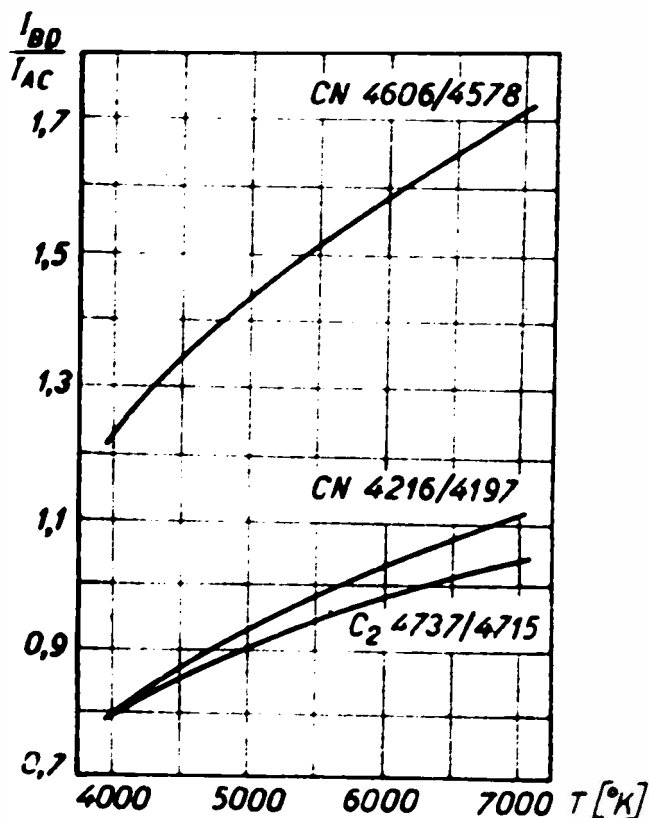
3883 Å i 3872 Å przy temperaturze 6000° K i szczelinie spektrografu o szerokości $b = 8 \text{ cm}^{-1}$ [50].



Rys. 7. Kontury pasm CN 3883 i 3872 Å wypromieniowane przy temperaturze 6000° K i zarejestrowane na spektrografie ze szczeliną o szerokości $b = 8 \text{ cm}^{-1}$, w przypadku braku samoabsorpcji. Strzałki wskazują położenie pasm przy małej szerokości szczeliny spektrografu, [50].

Ze stosunku powierzchni płaszczyzn pod pasmami lub stosunku parametrów proporcjonalnych do krzywizny spadku intensywności w pasmach albo też stosunku intensywności w maksimach pasm odczytać można temperatury rotacyjne z odpowiednich wykresów. Wydaje się, że najwygodniej korzystać ze stosunków intensywności w maksimach pasm (BD : A6 rys. 7), gdyż iloraz ten nie zależy od szerokości szczeliny spektrografu, a poza tym łatwo można przekształcić otrzymany rozkład $I(x)$ w $I(r)$. Stosunkowo niewielki zakres temperaturowy tej metody uwarunkowany jest rozkładem termicznym molekuł. Znalezione w omówieniu prac szkoły Ornsteina [50] wykresy i homo-

gramy, pozwalają określić temperatury w zakresie 1 500 - 10 000 K. Przykładem zależności intensywności względnych BD/AC od temperatury dla widm CN oraz C₂ jest rys. 8 pochodzący z pracy [50].



Rys. 8. Zależność stosunku intensywności maksimów pasma drugiego do pasma pierwszego od temperatury dla widma CN i C₂ [50].

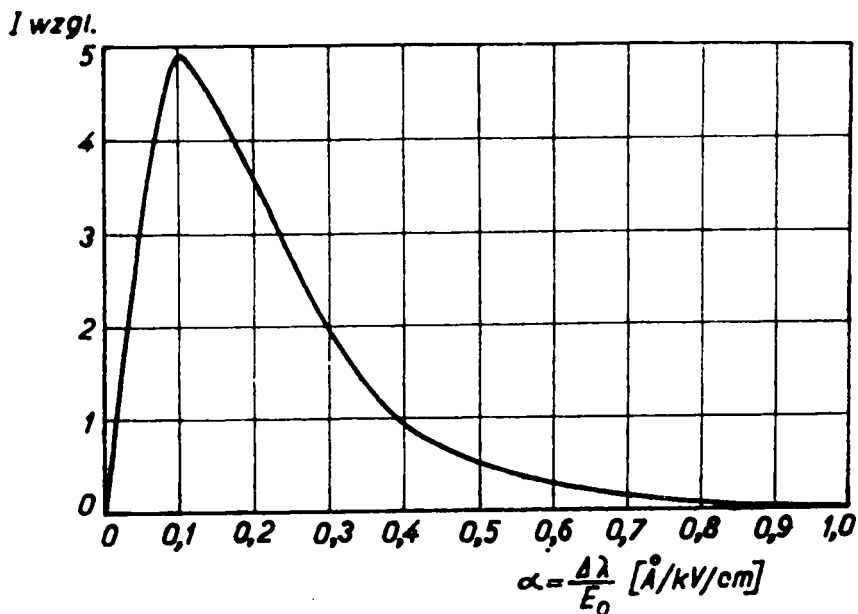
5. 1.2. Metoda określenia profilu linii spektralnej.

Na każdy emitujący w plazmie atom działa niejednorodne pole elektryczne wytwarzane przez otaczające go jony. Pole to dzięki ruchowi jonów zmienia się ciągle co do wielkości i kierunku. Linia spektralna emitowana w tych warunkach przez atom jest poszerzona, a nie rozszczepiona na dyskretne linie jak to ma miejsce w przypadku pola jednorodnego. Dla podporządkowania rozszerzenia linii funkcji pola konieczna jest znajomość prawdopodobieństwa występowania tego pola.

Funkcję tę dobrze opisuje teoria Holtzmarka dla ciśnienia normalnego lub nieco niższego. Rozpatrując zachowanie się każdego skłębika subtelnej struktury linii w takim polu i dodając efekty pochodzące od każdego z nich do siebie, sporządzić można teoretyczny profil danej linii. Rys. 9 pokazuje taki profil dla linii H_{β} 4861, 3 Å [51], czyli zależność intensywności względnej w punkcie odległym o $\Delta\lambda$ [Å] od środka linii emitowanej w obecności pola elektrycznego E_0 [kV/cm]. Pole to związane jest z ilością jonów w 1 cm³ (n_j) wzorem Debye'a:

$$E_0 = 2,61 \cdot e \cdot (n_j)^{2/3} \quad (25)$$

gdzie: e jest ładunkiem jonu podanym w jednostkach elektrostatycznych.



Rys. 9. Profil teoretyczny linii H_{β} 4861, 3 Å [51].

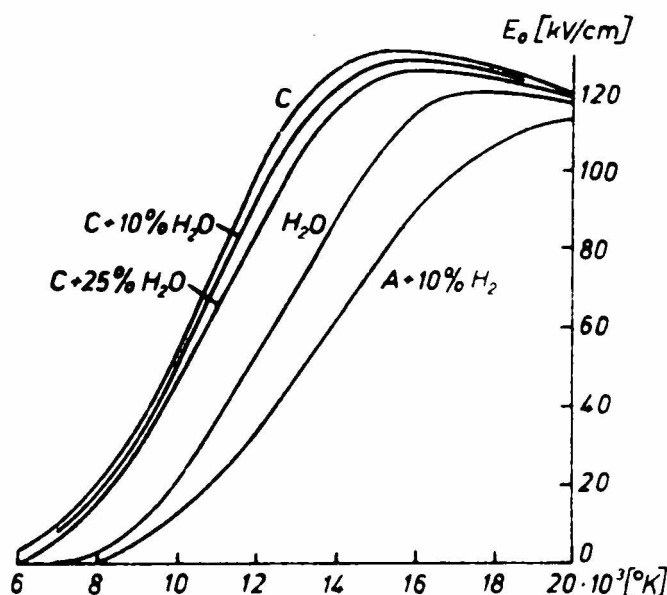
Profil linii obserwowany w doświadczeniu dostosować można, przez dobór odpowiedniej wielkości E_0 , do profilu teoretycznego (najlepiej przy pomocy opadającej eksponencjalnie $I \sim (\Delta\lambda)^{5/2}$ części profilu), co daje informację o gęstości jonów w plazmie. Z drugiej strony, równania Eggerta-Saha (17), (18) zastosowane dla składników plazmy wiążą koncentrację jonową z temperaturą. Znany jest przebieg zależności $E_0 = f(T)$ dla plazmy wodnej [51]. Autor niniejszej rozprawy obliczył tę zależność dla czystej plazmy węglowej i następujących mieszanin dwuskładnikowych:

C + 10% wag. H_2O

C + 25% wag. H_2O

A + 10% obj. H_2

Wykresy zależności natężenia pola elektrycznego E_0 od temperatury T przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Wykres zależności natężenia pola elektrycznego E_0 od temperatury w czystej plazmie węglowej lub wodnej, w plazmie węglowej z domieszką 10% i 25% wagowych produktów rozkładu wody oraz w plazmie argonowej z domieszką 10% objętości wodoru.

Metoda wyznaczania temperatury plazmy za pomocą profilu linii wodorowej H_{β} jest zdaniem Dickermanna [51] niedokładna dla temperatur wyższych niż $18\ 000^{\circ}\text{K}$ z powodu wysokiego stopnia wzbudzenia i jonizacji gazu, natomiast w zakresie temperatur $10\ 000 - 18\ 000^{\circ}\text{K}$ daje możliwość określenia temperatury z dokładnością 5%.

5. 1.3. Metoda odwrócenia linii spektralnej

Metoda ta polega na absorpcji światła ze źródła wzorcowego przez źródło wysokiej temperatury, którą się wyznacza. Określa się temperaturę wzorca przy której zanika dana rezonansowa linia spektralna. Ponieważ wymagana jest znajomość temperatury wzorca - np. włókna wolframowego żarówki wzorcowej lub krateru anody przy łuku elektrycznym - zakres tej metody nie przekracza 4000°K . Metoda ta została zastosowana do szybkiego pomiaru temperatur w płomieniach spalających się mieszanin gazowych [52].

5. 1. 4. Pomiar szerokości linii spektralnej (efekt Dopplera)

Metoda ta pozwala na określenie efektywnej, kinetycznej temperatury plazmy. Położenie linii spektralnej o częstotliwości ν przesuwa się w stronę dłuższych lub krótszych fal w zależności od tego czy atom wypromieniowujący tę linię oddala się czy też przybliża ku obserwatorowi. W gorących gazach panuje chaotyczny ruch cieplny, który powoduje poszerzenie się linii. Połówkowa szerokość linii b opisana jest równaniem:

$$b = 2 \sqrt{\ln 2} \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}} \quad (26)$$

gdzie: R - stała gazowa

M - masa atomowa lub cząsteczkowa cząstki emitującej

linię spektralną o częstotliwości ν

c - szybkość światła.

Metoda wydaje się prosta, gdyby nie trudności eksperymentalne. Szerokość linii spektralnej zależy bowiem również od szerokości szczeliny spektrografu, od ciśnienia, samoabsorpcji, a także nadsubtelnej struktury linii pochodzącej od spinu jądrowego. Poza tym atom podczas zderzeń z inną cząstką wypromieniowuje częstotliwość różniącą się nieco od częstotliwości w stanie niezakłóconego ruchu. Efekty te przewyższają niestety czysty efekt Dopplera nieraz o cały rząd wielkości. Do obserwacji tego efektu wymagany jest również spektrograf o dużej dyspersji. Metoda powyższa nadaje się raczej dla oznaczenia temperatury w płazmie niskociśnieniowej, w której ilość zderzeń między cząstkami jest stosunkowo mała. Znany jest jednak przykład wykorzystania tej metody dla określenia temperatury w łuku elektrycznym palącym się między elektrodami żelaznymi pod normalnym ciśnieniem, przy czym wykorzystano linie pochodzące od przejść elektronowych wewnątrz orbity z liczbą kwantową $n = 3$, które ekranowane są od zderzeń dwoma elektronami orbity $4s$ atomu żelaza [53]. Dyskusję metody określenia temperatur przez pomiar efektu rozszerzenia linii spektralnej znaleźć też można w pracy [54].

5. 1.5. Analiza kontinuum elektronowego

W płazmie termicznej obserwuje się powstawanie ciągłego widma pochodzącego z rekombinacji jonów z elektronami. Jeżeli elektron o masie m i prędkości v jest wychwytywany na poziom energetyczny n powstającego atomu, to powinien być wypromieniowany foton o częstotliwości ν wynikającej z równania:

$$h\nu = h\nu_1 + 1/2 mv^2 \quad (27)$$

gdzie ν_1 jest częstotliwością granicy tej serii w której poziom

n jest najniższy. Skomplikowane rachunki uwzględniające rozkład MB i absorpcję promieniowania prowadzą do wzorów uzależniających temperaturę elektronową od ładunku, parametru zderzenia elektronu z jonem, gęstości elektronów i jonów, ciężaru statystycznego dla atomu i jonu, energii jonizacji oraz intensywności widna ciągłego.

Przykłady określenia wysokich temperatur tą metodą znaleźć można w [53] dla łuku pomiędzy elektrodami żelaznymi (około 6000° K) w [24] oraz w [55] dla łuku elektrycznego stabilizowanego wodą ($12\ 000^{\circ}$ K); w [56], dla silnoprądowych łuków węglowych i innych oraz w [48] dla palnika plazmowego stabilizowanego powietrzem. Podstawy teoretyczne metody podane są w [57].

5. 2. Metody niespektralne określenia wysokich temperatur

Metody niespektralne określenia wysokich temperatur są znacznie mniej dokładne i stosowane w zakresie temperatur do 7000° K. Należy tu cała grupa metod, opartych na pomiarze gęstości gazu, które pozwalają na określenie średniej, kinetycznej temperatury gazu lub plazmy i dlatego metody te nie są czułe na odstępstwa od stanu równowagi. Pomiar gęstości gazu przeprowadzić można, mierząc współczynnik załamania światła dla gazu o znanym składzie przy znanej długości fali. Najłatwiej przeprowadzić pomiar posługując się interferometrem [58]. Gęstość gazu można też mierzyć przy pomocy absorpcji promieni [59], [60] lub promieni rentgenowskich [61]. Rozchodzenie się fal ultradźwiękowych [62] lub uderowych [63] w ośrodku może również dostarczyć informacji o jego temperaturze.

Metody niespektralne obarczone są niestety pewnymi

wadami. Konieczna jest przy ich zastosowaniu znajomość składu plazmy, który zależy od temperatury. Poza tym przy niewielkich średnicach strumienia plazmy badanego metodami pochłaniania promieni rentgenowskich, promieni γ lub α albo metodami interferencyjnymi udział zewnętrznych chłodnych warstw wnosić może duży błąd w pomiarze gęstości plazmy.

6. Spektralna metoda określenia koncentracji składników plazmy

Wzór (2), względnie kolejne jego przekształcenia, z powodzeniem może służyć do określenia koncentracji składników plazmy, które wysyłają widmo emisyjne. Aby znaleźć koncentrację danego składnika plazmy należy znać wszystkie inne parametry równań (2), (11), a więc temperaturę T , intensywność I analizowanej linii spektralnej w jednostkach bezwzględnych oraz jej stałe: prawdopodobieństwo przejścia A , częstość ν , energię wzbudzenia E , wagę statystyczną g górnego poziomu wzbudzonego oraz sumę stanów elektronowych dla danej cząstki (atomu, jonu, molekuly). Wspomnieć należy, że omawiane równania wyprowadzane są przy założeniu optycznie cienkiej warstwy plazmy lub gazu, znajdujących się w stanie równowagi termicznej i posiadających statystyczny rozkład energii opisywany prawami Maxwella-Boltzsmanna. Jeżeli założenia te są spełnione w badanym ośrodku, dokładność pomiaru koncentracji N składnika zależy od dokładności wyznaczenia temperatury, znajomości stałej A obarczonej często błędem dochodzącym do 30% oraz precyzją pomiaru energii wypromieniowanej przez zbiór wzbudzonych cząstek o objętości 1 cm^3 w czasie 1 sek w jednostkowy kąt bryłowy. Konieczne jest więc uwzględnienie geometrii: źródło-odbiornik, a przede wszystkim możliwość pomiaru intensywności promieniowania

danej linii spektralnej w bezwzględnych jednostkach energetycznych. Staje się to możliwe przez porównanie analizowanego źródła światła ze źródłem energii promienistej o znanym rozkładzie energetycznym. Dla pomiarów w zakresie widzialnym dobrze nadaje się do tego celu kalibrowana wstępowa lampa wolframowa. Praktyczny sposób określenia koncentracji cząstek w plazmie podany będzie w części doświadczalnej.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Opis aparatury do wytwarzania plazmy termicznej

Wytwarzanie strumienia plazmy w łukowych urządzeniach, zwanych plazmotronami, jak zaznaczono na wstępie, posiada liczne zalety w stosunku do innych metod. Doprowadzenie energii do gazu, odbywa się na drodze elektrycznej, przy zastosowaniu stosunkowo łatwo dostępnych silnych prądów stałych o niedużym napięciu, pobieranych z przetwornic wirujących lub też z prostowników. Gaz nagrzewany jest w części łukowej urządzenia, pracującej pod ciśnieniem normalnym lub wyższym, co eliminuje konieczność stosowania kłopotliwej aparatury próżniowej. Jako medium gazowe do wytwarzania plazmy stosuje się powietrze, azot, wodór, parę wodną, hel lub mieszaninę wymienionych gazów. Jak już uprzednio zaznaczono, strumienie plazmy otrzymanej w plazmotronach uważać można za zrównoważone termicznie i w przybliżeniu podlegające rozkładowi MB. Ułatwia to określenie temperatur, a także stężeń składników.

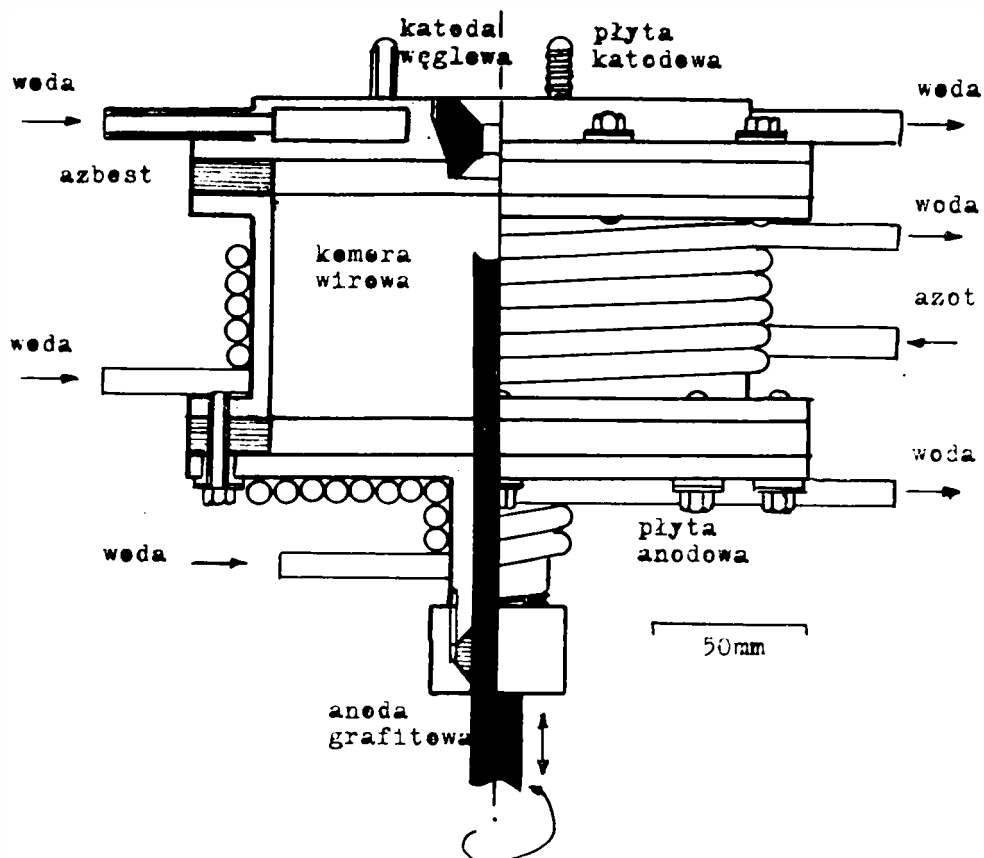
Wspólną częścią wszystkich plazmotronów jest komora łukowa, w której dokoła osi symetrii łączącej elektrody, z których jedna ma otwór na zewnątrz, porusza się wirujące medium ciekłe lub gazowe. Ma ono za zadanie ochładzać zewnętrzne obszary wyładowania łukowego prądu elektrycznego, co nie dopuszcza do powiększania się rozmiarów łuku. Wzrost doprowadzonej do łuku energii powoduje więc wzrost jej gęstości, co w efekcie daje podwyższenie temperatury. Dalszym efektem jest zcieśnienie łuku, gdy zmusza się go do palenia się

w wąskim, wytworzonym przez wir kanale. Wzrost bowiem gęstości prądu powoduje wzrost natężenia pola magnetycznego, które z kolei działa w kierunku dalszego zcieśnienia się łuku (termiczny pinch efekt) [25], [63]. Różnica ciśnień między otoczeniem a osią wyładowania zależy od wielu czynników i jest rzędu paru mm Hg. Opisane procesy powodują, że wyładowanie w komorze plazmotronu zaczyna spełniać w przybliżeniu prawo Ohma. Wytworzona plazma wyrzucana jest przez otwór w jednej z elektrod dzięki różnicy ciśnień między komorą plazmotronu, a otoczeniem, a także z powodu przyspieszenia naładowanych cząstek plazmy w polu elektrycznym łuku. Szybkość wylatującego strumienia plazmy jest znaczna i przekracza kilkakrotnie szybkość dźwięku. Z powodu znacznych ilości ciepła wydzielonych w plazmotronie konieczne jest silne chłodzenie komory oraz elektrod. Moc plazmotronu może być od kilka do kilku tysięcy kW zaś czas działania urządzenia od kilku minut do kilkuset godzin.

W początkowym etapie pracy autor zbudował dwa plazmotrony o mocy 15 i 100 kW na podstawie danych z piśmiennictwa [64]. Były to urządzenia stabilizowane wirem wodnym, wcześniej już opisanym w [65]. Grafitowe anody umieszczone w kanałowym wirze wodnym o średnicy odpowiednio 14 i 25 mm podsuwane były w miarę upalania w górę. Strumień plazmy wylatywał przez otwór w grafitowej katodzie. Temperatura plazmy przy wylocie z katody palnika 15 kW, określona na podstawie rozszerzenia linii H_{β} wynosiła 16600° K. Opisane plazmotrony nie nadały się jednak do badania zgazowywania minerałów w wysokich temperaturach i dlatego przystąpiono do budowy dwóch następnych jednostek: plazmotronu 30 kW stabilizowanego azotem oraz argonowego plazmotronu o mocy do 12 kW.

1.1. Plazmotron azotowy o mocy 30 kW

W oparciu o dane pracy [48] zbudowano plazmotron stabilizowany strumieniem azotu. Półprzekrój przez urządzenie pokazany jest na rys. 11.



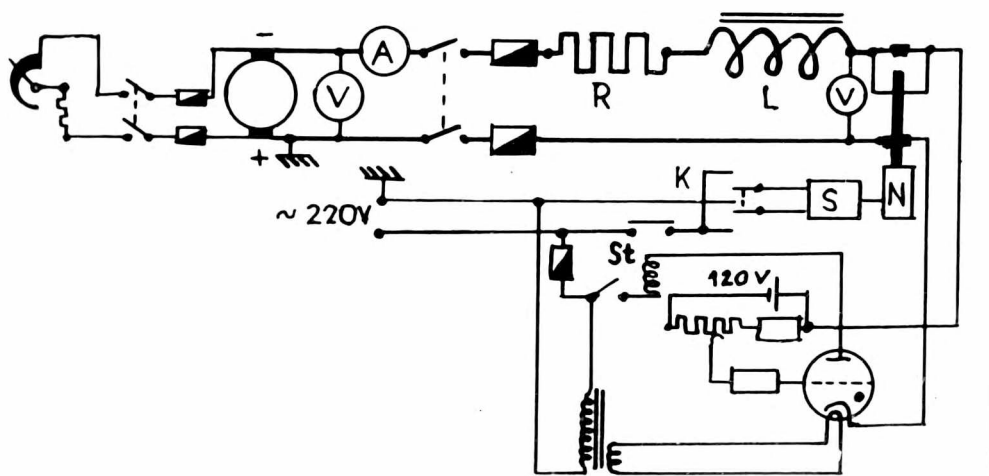
Rys. 11. Półprzekrój przez plazmotron 30 kW stabilizowany azotem.

Do stalowej płyty katodowej z trzema śrubami służącymi do przykręcenia odbieralnika, chłodzonej silnym strumieniem wody, wkręcona jest węglowa katoda z otworem $\varnothing 12$ mm. Do płyty katodowej umocowane są symetrycznie dwa ucha, do których przykręca się kable doprowadzające prąd elektryczny. Płyta przytwierdzona jest ósmioma śrubami M6, poprzez pierścień uszczelniający z prasowanego azbestu, do cylindrycznej, stalowej komory wirowej. Izolację elektryczną płyty katodowej od

komory wirowej zapewniają tekstolitowe izolatorki. Komora wirowa chłodzona jest węzownicą miedzianą przyłutowaną do niej. Do komory przyspawane są stycznie, na przeciw siebie dwie rurki doprowadzające azot, zakończone cienkimi dyszami. Komora ta zamknięta jest od dołu stalową płytą anodową, przykręconą tak, jak płyta katodowa, poprzez uszczelkę azbestową osmioma śrubami stalowymi izolowanymi od płyty za pomocą izolatorków. Do płyty anodowej przyspawana jest tulejka, zapewniająca osiowe wprowadzenie do komory wirowej grafitowej anody o średnicy 16 mm. Szczelność wprowadzenia anody uzyskano przez zastosowanie azbestowego dławika dociskanego nakrętką. Płyta anodowa oraz tulejka chłodzone są wodą przepływającą przez węzownicę miedzianą. Prąd elektryczny doprowadzony jest do anody przy użyciu miedzianych szczotek dociskanych do pręta sprężyną. Opisane wprowadzenie anody i doprowadzenie prądu umożliwia jej przesuwanie w kierunku do katody i przeciwnym, a także jej obrót dokoła własnej osi. Eksploatacja tego palnika plazmowego wymaga bowiem zetknięcia anody z katodą w chwili "rozpalania" łuku, odsunięcia elektrod na pewną odległość, a następnie podsuwanie anody w górę, w miarę jej upalania. Obrót anody wokół własnej osi wyrównuje ewentualne niewielkie odchylenia w wymaganym centrycznym ustawieniu anody względem katody. Dla posuwu anody zastosowano urządzenia z reflektorów przeciwlotniczych, zasilane poprzez przekładnię ślimakową silnikiem elektrycznym trójfazowym, o mocy 180 W.

Plazmotron azotowy 30 kW zasilane w samowzbudnej prądnicie prądu stałego Siemens-Schuckert 220V, 300 A (65 kW) (napędzanej przez 100 kW silnik trójfazowy) poprzez szeregowo włączony opór żeliwny oraz uswojenie wtórne transformatora 50Hz o mocy 22 kW. Powody włączenia do obwodu elektrycznego

oporności esmowej i indukcyjnej podane są dalej. Schemat elektryczny pokazany jest na rys. 12.



Rys. 12. Schemat elektryczny zasilania plazmotronu 30 kW oraz zasilania automatyki posuwu anody w tym plazmotronie.

Plazmotron uruchamiano przez zwarcie elektrod przy niewielkim napięciu regulowanym oporem w obwodzie wzbudzenia prądnic, po czym rozsuwano elektrody za pomocą silnika S poprzez kontakt K. Z kolei ustalano wzbudzenie prądnic tak, aby otrzymać założone parametry elektryczne plazmotronu, najczęściej 90 V, 300 A. Opór dobrany był tak, aby spadek napięcia na nim był w przybliżeniu taki, jak na plazmotronie, co zapewniało stabilizację zasilania plazmotronu: zmniejszenie prądu powodowało spadek napięcia na oporze R, a tym samym jego wzrost pomiędzy elektrodami plazmotronu (napięcie na biegunach prądnic nie zależy bowiem w przybliżeniu od obciążenia prądowego). Ten wzrost napięcia przeciwdziałał spadkowi prądu - i odwrotnie. Także i załączona w szereg znaczna indukcyjność L przeciwdziałała gwałtownym zmianom parametrów elektrycznych plazmotronu. W czasie pracy zużywała się

grafitowa anoda. Stwarzało to konieczność jej podsuwania tak, aby utrzymać założone parametry elektryczne plazmotronu. W tym celu zaprojektowano i wykonano automatykę tego procesu sterując pracę napędzającego silnika układem zawierającym stycznik rtęciowy, tyratron TG 1-0.1/1.3, baterię 120 V oraz potencjometr (rys. 12). Jeżeli napięcie między elektrodami plazmotronu wzrosło na skutek wzrostu odległości między nimi powodowało to "zatkanie" się tyratronu i zadziałanie stycznika napędzającego posuw anody aż do momentu, gdy to napięcie zrównało się z napięciem podawanym na siatkę lampy, przez potencjometr i baterię. Czułość układu jest ok. 3 V w zakresie 60 - 120 V nastawionego napięcia. Działanie plazmotronu sprawdzano każdorazowo przez rejestrację prądu oraz napięcia między elektrodami na trójpunkt-owym rejestratorze kompensacyjnym.

Ilość podawane^{go} z butli do plazmotronu azotu o czystości 99,5% kontrolowana była za pomocą cechowanego rotametu. Seria doświadczeń wykazała, że optymalny strumień azotu wynosi 21.6 N l/min dla 300 A, 90 V. Taką ilość azotu dostarczano do plazmotronu we wszystkich opisywanych dalej doświadczeniach.

Grafitowa anoda miała kształt cylindrycznego pręta o średnicy 15,8 mm i długości 400 mm i była sporządzona z prętów ESW-254 produkcji Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu. W anodzie nawiercano otwór o średnicy 10 mm na głębokość 250 mm służący do pomieszczenia badanej substancji wprowadzanej do plazmy. Katoda sporządzona była z węgla i miała odpowiednie kształty oraz sposób umocowania (rys. 11) wynikające z funkcji którą spełniała. Temperatura sąsiadujących z anodą części katody musi być odpowiednio wysoka aby zapewnić dostateczną termoemisję elektronową oraz przewyższać

punkt topnienia opuszczających plazmotron przez nawiercony w niej 12 mm otwór produktów rozkładu badanej substancji. Nie można jednak dopuścić do zbyt wysokiej temperatury katody, powodującej jej erozję. Użyty materiał, kształty katody oraz sposób jej chłodzenia zapewniały spełnienie postawionych warunków.

Widmo strumienia plazmy, opuszczającej plazmotron obserwowane przez poziome 5 mm wycięcia w rurze, osłaniającej ten strumień i przytwierdzonej do płyty katodowej trzema śrubami. Rura stalowa o średnicy 48/40 mm była chłodzona wodą, przepływającą przez dolutowaną do niej węzownicę miedzianą. Wycięcia w rurze umożliwiały obserwację przekrojów plazmy, oddalonych od katody o 5, 20, 50, 100, 200 i 250 mm. Niewykorzystane w danych obserwacjach wycięcia były szczelnie przysłaniane.

Produkty opuszczające palnik plazmowy mogły być zbierane w specjalnym odbieralniku, względnie rozdestylowywane, co opisane będzie w rozdziale 4.

Odbieralnik składał się z rury miedzianej o średnicy wewnętrznej 24 mm i długości 330 mm otoczonej płaszczem wodnym. Rura zakończona była kolankiem stalowym kierującym ochłodzone częściowo gazy zawierające zawieszane cząstki stałe do małego cyklonu o średnicy 20 mm, chłodzonego na zewnątrz węzownicą miedzianą. Wstępnie odpylony gaz zasysany był wraz z powietrzem - do filtra workowego - sporządzonego z tkaniny. Rura wraz z cylonem przytwierdzona była do płyty metalowej za pomocą śrub.

Czas działania opisanego plazmotronu zależał od szybkości upalania się anody i jej długości początkowej. W podanych wyżej warunkach czas ten nie przekraczał kilkunastu

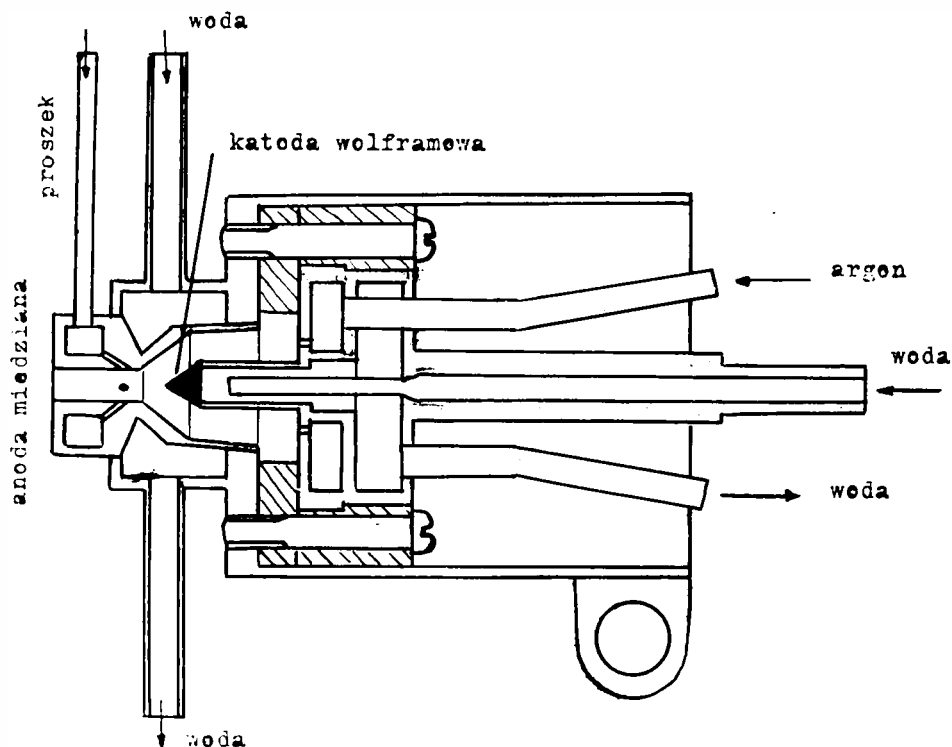
minut.

1. 2. Plazmotron argonowy o mocy 12 kW

W celu umożliwienia badań nad rozkładem substancji stałych bez obecności domieszek węgla i azotu zbudowano mały plazmotron stabilizowany argonem. Podobne plazmotrony znajdują coraz to szersze zastosowanie, a opisy ich budowy, podane są m.in. w [5], [6], [66] - [78].

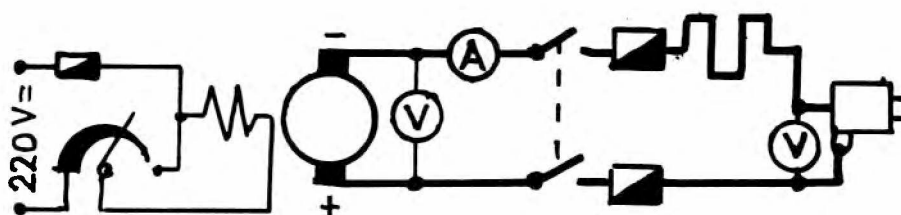
Plazmotron pokazany na rys. 13 składa się z miedziovej anody z otworem o średnicy 5 mm, chłodzonej silnym strumieniem wody oraz wolframowej katody szczelnie umocowanej do miedzianej rurki, również chłodzonej. Część anodowa i katodowa izolowane są od siebie odpowiednimi kształtkami z tekstolitu. Stabilizujący strumień argonu dopływa rurką miedzianą do komory gazowej umieszczonej w części katodowej, skąd wydostaje się do przestrzeni międzyelektrodowej skośnie nawierconymi otworami otaczającymi katodę. Woda chłodząca doprowadzana jest do katody rurką miedzianą (będącą równocześnie doprowadzeniem prądu) i odprowadzana z komory inną rurką. Istnieje możliwość wprowadzania do wytworzonego w plazmotronie argonowego strumienia plazmy innego gazu lub zawiesiny drobnego proszku w gazie. Do tego celu służy stanowiąca jedną całość z anodą komora, która łączy się z otworem katody czterema kanalikami o średnicy 0,7 mm, nawierconymi pod kątem 30° do osi wyładowania. Analizowaną substancję doprowadza się do komory wąską rurką miedzianą. Komora jest zamknięta stalową nakrętką co umożliwia łatwy dostęp. Prąd doprowadzony jest do anody za pomocą miedzianego cylindra. Tylko takie koncentryczne doprowadzenie prądu do plazmotronu zapewniło właściwą jego pracę i "nieprzyklejanie się" łuku do pewnych tylko części elektrod, spowodowane nierównomiernym rozłożeniem pola magnetycznego wytwarzanego

przez doprowadzenia.



Rys. 13. Przekrój przez plazmotron argonowy o mocy 12 kW.

Plazmotron zasilany był z obcowzbudzonej prądnicy prądu stałego Siemens-Schuckert o mocy 55 kW (55V, 1000 A) (napędzanej silnikiem trójfazowym 100 kW) i wzbudzonej z możliwością regulacji z równocześnie napędzanej prądnicy prądu stałego, opisanej w rozdziale 1.1. Schemat obwodu elektrycznego plazmotronu 12 kW podany jest na rys. 14.



Rys. 14. Schemat obwodu elektrycznego palnika plazmowego 12 kW.

Plazmotron rozpoczynał pracę po zwarceniu elektrod cienkim pręcikiem węglowym przy niskim napięciu między elektrodami i niewielkim przepływie gazu.

Po zapaleniu się łuku szybko cofano pręcik, zwiększano przepływ argonu, a następnie regulatorem wzbudzenia ustalano założone natężenie prądu.

Opisany plazmotron pracować może w przedziale 100 - 500A przy napięciu między elektrodami zależnym od ich wzajemnej odległości, natężenia prądu oraz ilości stabilizującego gazu. W pracy stosowano ^{napięcie} zazwyczaj w granicach 20-25V.

Od natężenia 200 A wzwyż obserwuje się nadzwyczaj stabilną pracę urządzenia i brak jakichkolwiek śladów zużycia się elektrod. Także jakościowa analiza spektralna wylatującego z palnika strumienia plazmy wykazała brak linii metali użytych jako elektrody. Daje to podstawy do przypuszczenia, że działanie opisywanego palnika może być praktycznie nieograniczone w czasie.

Ilość argonu podawanego do plazmotronu była 3 - 10 l/min. Wartość optymalną przepływu gazu ustalono dla danych warunków prądowych plazmotronu tak, aby wewnętrzny, intensywnie świecący stożek wychodzącego z anody strumienia plazmy sięgał jak najdalej do wylotu. Zapewniało to w przybliżeniu optymalną sprawność cieplną plazmotronu i stabilne jego działanie.

We wszystkich opisywanych dalej doświadczeniach plazmotron eksploatowano przy parametrach 360 A, 21,5 V (7.7 kW) 6,9 N l argonu/min. Ostatni parametr kontrolowany był przy pomocy wycechowanego rotametri.

2. Aparatura spektralna do pomiarów diagnostycznych plazmy.

Dla dokonania najważniejszego w diagnostyce plazmy

określenie temperatury, a także innych jej parametrów tak jak składu jakościowego i stężeń poszczególnych składników, wykorzystano metody spektralne. Promieniowanie emitowane przez plasma-jet skierowywano za pomocą odpowiedniego układu optycznego na szczelinę spektrografu, a otrzymane na kliszach spektrogramy analizowano jakościowo przy użyciu spektroprojektorów, a ilościowo - mikrofotometrem. Uwzględnienie spektralnej czułości kliszy fotograficznej, a także przejścia na bezwzględny układ jednostek intensywności w celu określenia stężeń składników w płamie - możliwe było dzięki zastosowaniu odpowiedniego, kalibrowanego źródła światła.

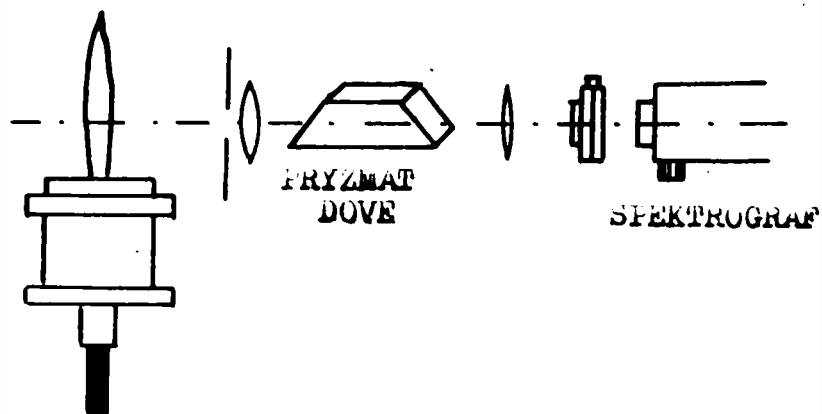
2. 1. Spektrografy

Stosowane były dwa spektrografy: spektrograf Zeiss "Model I" przystawiony do plazmotronu szotowego 30 kW oraz duży spektrograf siatkowy Zeiss PGS-2 dla określenia widma argonowego plasma-jet.

2. 1.1. Spektrograf Zeiss Model I

Jest to niewielki przyrząd z kamerą 9 x 12 cm, do którego zamontować można pryzmat Ruthefurda, dający dyspersję 6-30 Å/mm w zakresie odpowiednio 3750 - 5000 Å lub siatkę dyfrakcyjną, uzyskując rozdzielczość 40 Å/mm. Maksymalna wysokość szczeliny spektrografu wynosiła 13 mm, otwór względny spektrografu wynosił 1:290. Spektrograf umieszczano na stoliku wyposażonym w przesuw pionowy i poziomy. Pionowo skierowany ku górze strumień plazmy opuszczającej palnik 30 kW wymagałby spektrografu z poprzeczną szczeliną, dla wykonywania spektrogramów z przekrojów poprzecznych tego strumienia. Zagadnienie rozwiązano w ten sposób, że stosowano obrócenie obrazu plazmy o 90° za pomocą pryzmatu Dove'go o krawędzi 40 mm i odwzorowa-

nie obrazu na szczelinie spektrografu przy użyciu dwóch soczewek okularowych w układzie teleskopowym (rys. 15).



Rys. 15. Schemat układu optycznego dla wykonania spektrogramów z przekrojów strumienia plazmy z plazmotronu (30 kW).

W ten sposób szczelina spektrografu wybierała ze strumienia bardzo wąski wycinek plazmy prostopadły do jego osi. Proste obliczenie trygonometryczne uwzględniające takie wielkości jak: wysokość szczeliny spektrografu, średnice soczewek, wymiary pryzmatu Dove, wymiary przekroju strumienia oraz odległości między tymi elementami, pozwoliły na dobranie odpowiedniej przesłony na pierwszej soczewce i takich warunków, które dawały bezaberracyjne odwzorowanie obrazu i prawidłowe oddanie intensywności w różnych jego częściach. Stosunkowo niewielka jasność układu optycznego i spektrografu nie przeszkadza zupełnie, gdyż samo źródło posiada duże natężenie światła, tak że ekspozycja nisko czułej kliszy fotograficznej nie przekraczała 10 sek. Używano migawki ze szczeliną, poruszającą się równoległe do szczeliny spektrografu, unikając w ten sposób nierównomierności jej oświetlenia w czasie, jakie dawałaby migawka typu Compur.

2. 1.2. Spektrograf siatkowy Zeiss PGS-2

Jest to duży spektrograf o znacznej rozdzielczości z siatką dyfrakcyjną odbiciową o 651,5 nacięciach na 1 mm i dającą w zakresie 2100-6000 Å rozdzielczość w pierwszym rzędzie równą 7,4 lub z dodatkowo włączonym lustrem odbijającym 3,7 Å/mm. Aparat posiada wbudowaną migawkę oraz zautomatyzowany przesuw kamery 9 x 24 cm. Spektrograf użyto do badania widma strumienia plazmy opuszczającej plazmotron argonowy 12 kW. Poziomo skierowany plasma-jet nie wymagał stosowania pryzmatu Dove i dlatego układ optyczny odwzorowujący strumień plazmy na szczelinie spektrografu składał się z jednej soczewki okularowej skupiającej z wbudowaną diafragmą. Plazmotron umieszczony był na statywie posiadającym możliwość zmiany położenia w kierunku pionowym i poziomym co umożliwiała zdejmowanie spektrogramów z wybranego przekroju strumienia plazmy.

2.2. Wykorzystanie spektrogramów i pomiary zaszernienia linii widmowych.

Jako materiału fotograficznego używano w obu wyżej opisanych spektrografach płyt spektralnych "Agfa" o odpowiednich wymiarach. W zależności od badanego zakresu falowego używano płyt Blau Hart (do 5000 Å) lub Rot Rapid (do 6850 Å). Naświetlone płyty obrabiano w wywoływaczu Agfa 1 i w kwaśnym utrwalaczu a następnie płukano w wodzie bieżącej i suszono. Analiza jakościowa spektrogramów dokonywana była przy użyciu spektroprojektorze Zeissa lub DSP-1, gdzie porównywać można badane widmo z widmem wzorcowym umieszczonym na innej kliszy. Na obu spektroprojektorach obserwowano obraz powiększony 20 x. Dla dokładnego przesledzenia spektrum stosowano także rejestrację na mikrofotometrze rejestrującym Kovo. Przy analizie jakości-

waj posługiwano się tablicami spektralnymi [79] i [80], i prowizorycznym atlasem, sporządzonym przez autora, zawierającym tylko linie badanych substancji.

Pomiary zaozernienia wybranych linii (lub pasm) dokonywano za pomocą mikrofotometru MF-2. W kilka przypadkach posłużono się mikrofotometrem rejestrującym Kovo.

2.3. Kalibrowane, wzorcowe źródło światła

Jak już poprzednio zaznaczono (III: 5.1.2.1, 5. 1.5) niektóre sposoby określenia temperatury plazmy wymagają znajomości względnej czułości spektralnej kliszy. Przy wyznaczaniu stężeń składników metodą spektralną konieczna jest nawet znajomość bezwzględnych ilości energii promieniowanej (erg) przez analizowaną linię czy pasmo z 1 cm³ plazmy w czasie 1 sek. w jednostkowy kąt bryłowy.

Jednym ze sposobów umożliwiających znalezienie w/w wartości jest porównanie analizowanego źródła promieniowania ze źródłem o znanym względnym lub bezwzględnym widmowym rozkładzie energetycznym. Takie źródło wzorcowe umieszcza się tak, aby zachowana była ta sama geometria i ten sam układ optyczny, co w przypadku ustawienia źródła badanego. Fotografując teraz widmo badane i wzorcowe na tej samej kliszy, przy użyciu tego samego układu optycznego obejść można trudne do uwzględnienia poprawki dotyczące jasności spektrografu i układu optycznego, kwantowej wydajności emulsji fotograficznej, itp.

Najczęściej używanym źródłem wzorcowym jest promieniowanie ciągle wysyłane przez ciało stałe podgrzane do odpowiednio wysokiej temperatury T . Intensywność promieniowania I_λ wysyłanego w jednostkowy kąt bryłowy, normalnie do po-

wierzchni i wyrażone w erg/sek podana jest wzorem Plancka w postaci [81],

$$I_{\lambda} = \frac{2E_{\lambda} \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \cdot A \cdot d\lambda \quad (28)$$

gdzie $C_1 = hc^2$ - pierwsza stała promieniowania ($C_1 = 0.588 \cdot 10^{-5}$ erg. $\text{cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$), $C_2 = 1.438$ cm. stop. - druga stała promieniowania, A - powierzchnia emitująca, λ - długość fali, E_{λ} - emisyjność (współczynnik emisji). Ta ostatnia wielkość równa jest jedności dla ciała doskonale czarnego w całym zakresie długości fal. Jeżeli $E_{\lambda} < 1$, lecz takie samo dla różnych długości fal - to ciało takie nazywa się szarym. Wzór (28) dla $\lambda T < 0,5$ cm. stop. można zapisać jako prawo Wiena:

$$I_{\lambda} = 2E_{\lambda} \cdot A \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-C_2/\lambda T} \cdot d\lambda \quad (29)$$

Jako źródło wzorcowe rozkładu widmowego energii promienistej do pomiarów kolorymetrycznych i spektrofotometrycznych przyjęta została przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową żarówką gazowaną o tak dobranym napięciu jej świecenia, że barwa jej światła odpowiada barwie światła ciała czarnego w temperaturze 2854° K. To wzorcowe źródło światła oznaczane jest symbolem A. Względny rozkład energii promieniowania ciała czarnego w temperaturze 2854° K podaje tabl. 3 [82]. Energię promieniowania przy $\lambda = 560$ nm przyjęto na 100. Podane w [82] dane, że wolfram rozżarzony do temperatury rzeczywistej $T = 2773^{\circ}$ K ma względny rozkład widmowy taki, jak ciało doskonale czarne o temperaturze $T_0 = 2850^{\circ}$ K oraz intensywność światła o długości fali 655 nm taką, jak ciało doskonale czarne o temperaturze $T_0 = 2495^{\circ}$ K (temperatura czarna) - pozwoliły odtworzyć wzorzec A.

Tablica 3.

Względny rozkład energii $E'_{\lambda, \nu}$ promieniowania ciała czarnego w temperaturze 2854°K
(źródło J — MKOśw). Energię promieniowaną przy $\lambda = 560$ nm przyjęto za 100

Długość fali nm	Względna energia promieniowania	Długość fali nm	Względna energia promieniowania	Długość fali nm	Względna energia promieniowania
380	9,79	515	69,25	650	165,03
385	10,90	520	72,50	655	168,51
390	12,09	525	75,79	660	171,96
395	13,36	530	79,13	665	175,38
400	14,71	535	82,52	670	178,77
405	16,15	540	85,95	675	182,12
410	17,68	545	89,41	680	185,43
415	19,29	550	92,91	685	188,70
420	21,00	555	96,44	690	191,93
425	22,79	560	100,00	695	195,12
430	24,67	565	103,58	700	198,26
435	26,64	570	107,18	705	201,36
440	28,70	575	110,80	710	204,41
445	30,85	580	114,44	715	207,41
450	33,09	585	118,08	720	210,36
455	35,41	590	121,73	725	213,26
460	37,82	595	125,39	730	216,12
465	40,30	600	129,04	735	218,92
470	42,87	605	132,70	740	221,66
475	45,52	610	136,34	745	224,36
480	48,25	615	139,99	750	227,00
485	51,04	620	143,62	755	229,58
490	53,91	625	147,23	760	232,11
495	56,85	630	150,83	765	234,59
500	59,88	635	154,42	770	237,01
505	62,93	640	157,98	775	239,37
510	66,06	645	161,51	780	241,67

Lampa projekcyjna P/49 Siemens-Ediswan z wolframową taśmą pionową (6V, 108 A) zasilana była z baterii akumulatorów przez niskopięciowy, wysokoprądowy, regulowany opór. Znalezione przy pomocy precyzyjnego pirometru z filtrem 655 nm, że przy napięciu 4.85 V między biegunami lampy taśma uzyskuje temperaturę czarną 2495° K co w przybliżeniu odpowiada wierzchołkowi A. Podstawiając $\lambda = 655$ nm, $T = 2495^\circ$ K oraz wartości stałych C_1 i C_2 do wzoru (29) otrzymano:

$$I_{655\text{nm}} = 1.47 \cdot 10^{12} \cdot A \cdot d\lambda \left[\frac{\text{erg}}{\text{sek cm}^2 \text{ard}} \right] \quad (30)$$

co porównane z wartością względną dla tej długości fali

wziętą z tablicy 3, pozwala na przejście na bezwzględną skalę energetyczną promieniowania. Potrzebne jest jeszcze tylko uwzględnienie takich parametrów, jak przestrzenny kąt "widzenia" lampy przez pierwszą soczewkę układu optycznego, rzutującego obraz włókna lampy na szczelinę spektrografu, powiększenie układu optycznego rzutującego, a także powiększenie spektrografu, wymiany szczeliny spektrografu, czas naświetlania zdjęcia widma ciągłego lampy wzorcowej, dyspersja spektrografu, a także szczegółowe warunki fotometrowania. Przykład podający sposób uwzględnienia tych parametrów podany będzie dalej.

Dodać należy, że określenie temperatur i stężeń przez fotometrowanie odpowiednich linii wymaga przejścia z wartości zaczerńnienia odczytywanej na mikrofotometrze do wartości względnej czy bezwzględnej intensywności linii. W tym celu należy posłużyć się każdorazowo tzw. krzywą charakterystyczną emulsji fotograficznej, która podaje zależność zaczerńnienia od ilości światła, które to czarnienie wywołało. Taka charakterystyka emulsji kliszy spektralnej zdejmowana była na każdej kliszy, aby zapobiec ew. niedokładnościom związanym z procesem obróbki materiału fotograficznego i zmianie jego własności od kliszy do kliszy. Krzywe charakterystyczne danej emulsji dla danej długości fali uzyskiwano fotometrując tzw. paski kalibracyjne uzyskane przez sfotografowanie widma ciągłego żarówki wzorcowej przez umieszczony przed szczeliną spektrografu osłabiacz stopniowy. Do spektrografu Zeiss "Model I" użyto osłabiacza 9-stopniowego ze spektrografu ISP-51 w formie pasków napylonej na kwarcu platyny o znanej przepuszczalności. Przy pomiarach wykonywanych spektrografem PGS-2 wykorzystywano wbudowany weń 6-stopniowy osłabiacz z dołączonym atestem.

3. Wprowadzenie substancji stałych do strumienia plazmy

Sposób wprowadzenia substancji zależny był od jej rodzaju i od typu palnika.

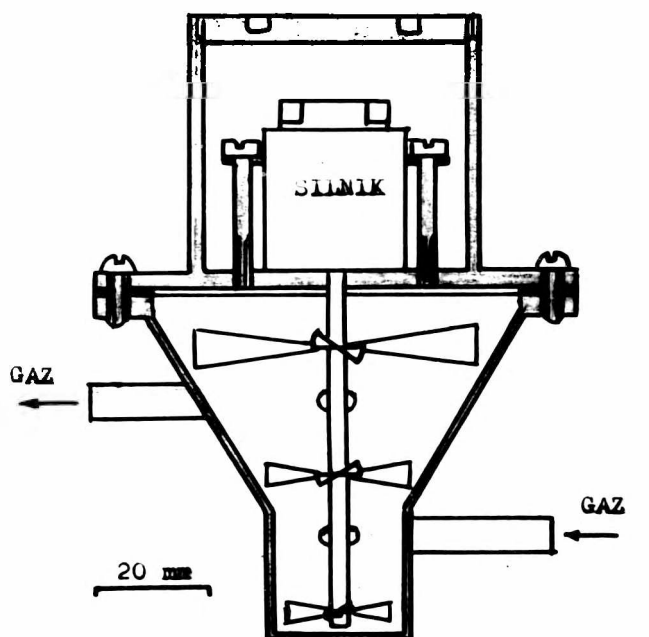
3.1. Wprowadzenie ilmenitu do plazmotronu 30 kW

Jak już wspomniano przy opisie plazmotronu 30 kW, jego anodę stanowił pręt grafitowy o średnicy 15,8 mm, który miał nawiercony głęboki, 250 mm otwór o średnicy 10 mm, służący do pomieszczenia badanej substancji. Ilmenit Travancore, użyty do badań, miał postać ciężkiego, ciemnego piasku. Po zmieszaniu go z 5% dodatkiem paku koksowniczego, ubijano mieszaninę na gorąco w otworze anody uzyskując 2,0 g ilmenitu na 2 cm długości anody. Dodatek paku wiązał piasek ilmenitowy, zabezpieczając go przed wydmuchaniem u otworu anody w czasie gwałtownego jej podgrzania przy rozpalaniu łuku. Nadmiar węgla ze ścianek (49% wag. C) zapewniał możliwość karbotermicznej redukcji ilmenitu w kraterze anody. Ilość wprowadzonej do plazmy substancji jest zależna od szybkości erozji opisanej, konsumpcyjnej elektrody, a więc od parametrów elektrycznych plazmotronu i ilości stabilizującego gazu. Przy utrzymywaniu tych zmiennych na stałym poziomie również szybkość erozji ustalała się i mogła być określana z różnicy mas elektrody przed i po użyciu. Przy 90 V, 300 A, 21.6 N i azetu/min erozja była 0,10 g anody w czasie 1 sek.

3.2. Wprowadzenie substratów do strumienia plazmy argonowej

Aby nie zaburzać pracy łukowej części plazmotronu przez wprowadzenie do komory łukowej łańcuch jonizujących i podwyższających przewodnictwo plazmy domieszek, badaną substancję wprowadzano do wytworzonego wcześniej strumienia plazmy, wznosząc się na sposobie opisanym w [74]. Konstrukcję komory

do wdmuchiwania proszku opisano w punkcie 1.2. Do tej komory dostarczać należy pod ciśnieniem gotową mieszaninę substancji zawieszonych w gazie nośnym (argonie). Na podstawie niekompletnych wskazówek zamieszczonych w [74] zbudowano wirnikowe urządzenie do równomiernego zawieszania drobnych proszków niektórych substancji w gazie (rys. 16).



Rys. 16. Urządzenie wirnikowe do zawieszania drobnego proszku w gazie.

Na osi obracanej przez niewielki silniczek umocowane są trzy poczwórne propelerki tak skierowane, aby dwa dolne zasysały ku górze drobny proszek umieszczony na dnie konicznej komory, zaś górny wiatrak nie dopuszczał do osadzenia się zassanego proszku na wieczku komory. Przez komorę przepływał strumień argonu, który wchodził do niej i wychodził zeń stycznie nasycając się po drodze proszkiem. Ilość proszku zawieszonyego w gazie zależy od przepływu gazu, szybkości obrotu propelerków oraz od natury proszku i przy stałych wymienionych

parametrach jest stała.

Opisywany sposób wprowadzenia substancji do plazmy wymaga spełnienia kilku ważnych, często przeciwstawnych sobie warunków:

a) wprowadzana substancja musi być tak drobna aby w czasie zetknięcia się ze strumieniem plazmy (10^{-4} - 10^{-3} sek) mogła stopić się i wyparować,

b) aby wprowadzony materiał znalazł się w centrum strumienia plazmy jeszcze zanim strumień ten opuści kanał anody plazmotronu, szybkość gazu niosącego ten materiał musi być dostatecznie duża, ale:

c) ilość gazu nośnego nie może być duża, aby nie ochłodziła zbyt wytworzonego strumienia plazmy, uzyskanie więc znacznych szybkości gazu może nastąpić tylko drogą zmniejszenia średnicy dysz wlotowych;

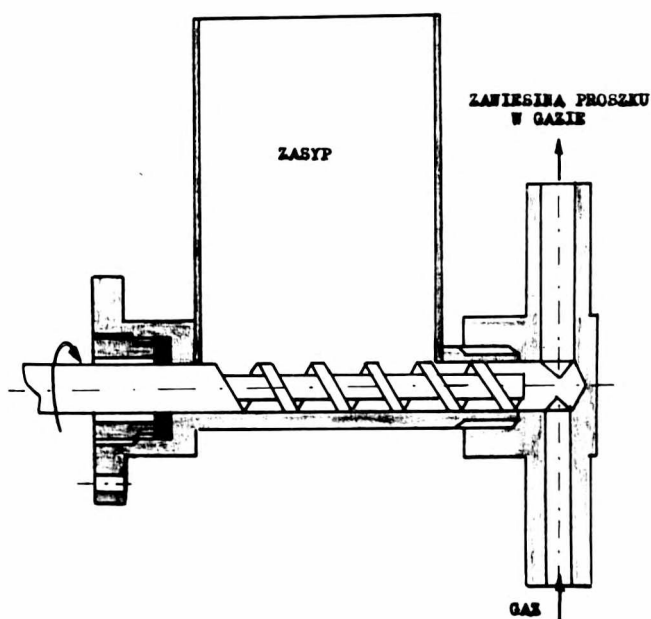
e) dysze wlotowe nie mogą być zbyt małe, aby nie powodować ich zatykania.

Fewnym ograniczeniem tego sposobu podawania substratów do plazmy może też być sama natura proszków. Tylko proszki "sypkie" i niezbyt ciężkie mogą być zadowalająco zawieszane w gazie w opisanym urządzeniu. Warunki te spełniają Fe_2O_3 i TiO_2 , zrekrytalizowane w wysokich temperaturach i następnie zmielone. Aby zapobiec rozfrakcjonowaniu się proszku według wielkości ziaren, które zachodzić może w aparacie do zapyłania gazu, używane proszki o niedużym rozrzucie wielkości ziaren. Takie frakcje otrzymywane przeprowadzając klasyfikację proszku w strumieniu powietrza.

Ilość danej substancji zawieszanej w gazie znajdowano przez ważenie całego urządzenia przed i po pracy.

Nie udawało się w opisanym wyżej urządzeniu zawieszać

drobno nawet zmielonego ilmenitu i dlatego wprowadzenie go do gazu dokonywano przy użyciu innego urządzenia, własnej konstrukcji, przedstawionego na rys. 17.



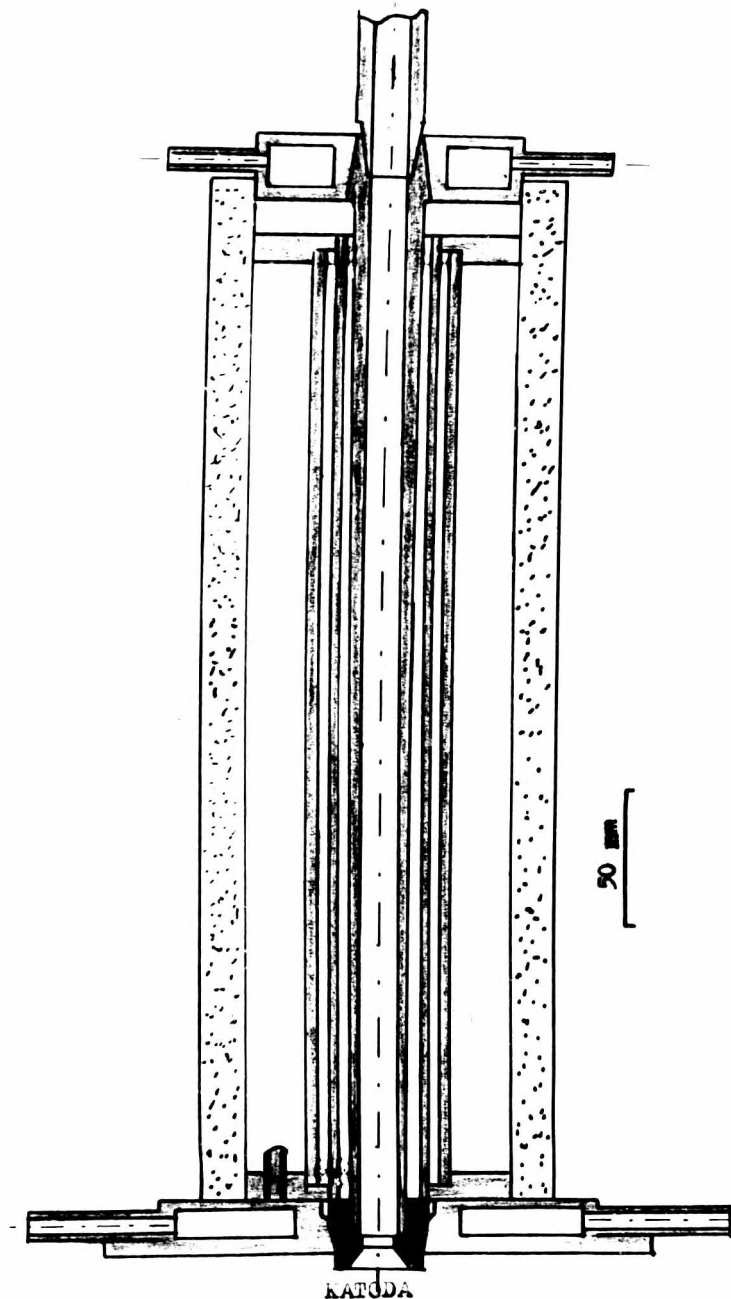
Rys. 17. Urządzenie z podajnikiem ślimakowym do zawieszania proszków w gazie.

Proszek umieszczony był w pojemniku - zasypie, skąd pod własnym ciężarem i pod działaniem drgań ścianek zasypu, wywoływanych elementem używanym w dzwonku elektrycznym, spadał na obracający się działaniem silniczka elektrycznego i przekładni ślimak, który podawał proszek do dyszy rozpylającej. Tu proszek zostawał porywany strumieniem argonu i niesiony dalej. Całe urządzenie było odpowiednio uszczelnione. Aby wyrównać pulsowania spowodowane pracą ślimaka, wstępną zawiesziną gazową kierowano do urządzenia wirnikowego o małej komorze, skąd podawano ją do plazmotronu. Ilość proszku zawieszzonego w argonie określano ważąc całe urządzenie przed i po pracy.

4. Opis urządzenia do frakcjonowanej destylacji produktów rozkładczego zgazowania minerałów w plazmie.

Znaczna energia cieplna, zawarta w strumieniu plazmy

opuszczającej plazmotron azotowy 30 kW (temperatura przewyższa 5000° K) oraz ciepło tracone na oporze szeregowo włączonym w obwód zasilania plazmotronu - podsuwa myśl o wykorzystaniu tych energii dla rozfrakcjonowania składników plasma-jet na drodze wysokotemperaturowej destylacji. Zagadnienie to rozwiązano konstruując odpowiednie urządzenie, przedstawione na rys. 18.



Rys. 18. Przekrój kolumny do wysokotemperaturowej destylacji produktów szgazowania ilmenitu w plazmie.

Węglowa katoda plazmotronu 30 kW, stabilizowanego azotem, połączona była za pomocą szlifów z rurą grafitową o zmiennej grubości ścianek. Rura ta swym drugim końcem połączona była również za pomocą szlifów z chłodzoną płytą metalową, do której doprowadzono prąd. Ta centralna rura będąca elementem grzejnym otoczona była dwoma koncentrycznymi ekranami węglowymi w formie cienkościennych rur osadzonych luźnie w grafitowych oprawkach, oraz grubościenną, ceramiczną rurą, stanowiącą izolację cieplną. Rura centralna mogła być przedłużona podobną rurą grafitową chłodzoną w sposób naturalny. Przez środkową rurę przepuszczano prąd stały o natężeniu regulowanym od 300 - 1300 A uzyskując moc grzejnika do 31 kW nie licząc mocy wprowadzonej do urządzenia przez strumień plazmy (ok. 11 kW). Powodowało to nagrzanie się centralnej rury do temperatury przewyższających 3500° K. Świadczy o tym obecność na rurze czystego, topionego TiC (temperatura topnienia 3520° K), którą obserwowano po doświadczeniach nad rozdestylowywaniem produktów zgazowania ilmenitu (V.2.5.). Dodać należy, że dzięki różnej grubości rury grzejnej oraz nie jednakowemu kontaktowi rury ze strumieniem plazmy, ustalał się pewien rozkład temperatur wzdłuż rury, co ma znaczenie przy rozdestylowywaniu produktów. Urządzenie to jest trwałe mechanicznie, dzięki jego konstrukcji, zapewniającej możliwość rozszerzania się jego elementów (luźne ich połączenia) i termicznie - dzięki zastosowaniu opisywanych materiałów. Element grzejny włączony był szeregowo w obwód zasilania plazmotronu. Dodatkowy prąd grzejny uzyskiwano z prądnicy 1000 A (patrz punkt 1.1) dołączając kable między płytę katodową i górną płytę chłodzoną, zważając na biegunowość oraz odpowiednie wzbudzenie dodatkowej prądnicy.

Opisane wyżej urządzenie posłużyło do zbadania efektu rozdzielania produktów rozkładowego zgazowania ilmenitu w plazmie i może mieć perspektywy zastosowania w technologii.

V. WYNIKI

1. Obliczenie termodynamiczno-statystyczne

Określenie ciśnienia parcjalnego atomów, jonów czy molekuł na drodze spektralnej przy użyciu wzoru (2, 11) wymaga znajomości sumy stanów elektronowych tych cząstek, czyli funkcji określonej przez wzór (9). Brak literatury na ten temat sprawił konieczność obliczenia tych funkcji dla kilku atomów i jonów, a także molekuly TiO . Otrzymane wartości podstawiono następnie do równania Eggerta-Saha i obliczono stałe równowag jonizacji tych atomów i jonów, co pozwoliło na obliczenie prężności jonów i elektronów w badanej plazmie, a także wyznaczenie stopnia jonizacji jej składników. Jako "odpadkowy" produkt obliczeń sum stanów elektronowych wyznaczone temperaturowy przebieg rozkładu statystycznego różnych termów dla kilku atomów i jonów.

1. 1. Wyniki obliczeń sum stanów elektronowych dla Fe I, Fe II, Fe III, TiI, TiII, TiIII, Al, AlI oraz TiO w zakresie do $15\ 000^{\circ}$ K.

Obliczenia prowadzono na podstawie tablic [83], gdzie podane są poziomy energetyczne atomów i jonów i poboczne liczby kwantowe im odpowiadające. Rachunki uwzględniały drugie miejsce po przecinku, jeżeli chodzi o składowe wnoszone przez zespół blisko siebie leżących termów do sumy stanów. Sumy stanów elektronowych policzone dla temperatur $0 - 15\ 000^{\circ}$ K co $1\ 000^{\circ}$. Wyniki dla TiO otrzymane na podstawie najnowszej publikacji [84], zmieniającej nieco poziomy energetyczne i typy termów podawanych w [1]. Poniżej podany

jest przykład obliczenia sumy stanów elektronowych dla cząsteczki TiO w temperaturze 5000° K. Zgodnie z podawanym wcześniej wzorem (9),

$$Q(T) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

gdzie g_n i E_n odpowiednio waga statystyczna i energia n-tego termu elektronowego. Tablica 4 podaje poziomy energetyczne elektronowe i oznaczenia termów, wzięte z [84].

Tablica 4.

Oznaczenie termu	E [eV]
3Δ _r	0
1Δ	0,072
1Σ ⁺	0,284
1Π	1,412
3Φ _r	1,755
1Φ	2,28
3Δ _r	2,408

Cyfra po lewej górnej stronie oznaczenia termu jest jego krotnością g . Aby więc wyliczyć funkcję Q dla TiO w temperaturze 5000° K należy utworzyć sumę;

$$Q = 3e^{-\frac{0}{0,4308}} + 1e^{-\frac{0,072}{0,4308}} + 1e^{-\frac{0,284}{0,4308}} + 1e^{-\frac{1,412}{0,4308}} + 3e^{-\frac{1,755}{0,4308}} + 1e^{-\frac{2,28}{0,4308}} + 3e^{-\frac{2,408}{0,4308}},$$

gdzie liczba 0,4308 jest wartością kT w temperaturze 5000° K, wyrażoną w eV. Wykonując działania otrzymuje się:

$$Q = 3 + 0,85 + 0,52 + 0,04 + 0,05 + 0,00 + 0,01 = 4,47.$$

Obliczenia dla FeI, FeII, FeIII, TiI, TiII, TiIII, AI i AII podane w tablicy 5 były bardzo pracochłonne z powodu ogromnej ilości termów, które trzeba było uwzględnić, zwłaszcza dla pierwszych dwóch pierwiastków. W tablicy 5 umieszczono także wyniki obliczeń funkcji Q dla TiO.

1.2. Przebiegi temperaturowe rozkładu statystycznego atomów i jonów Fe, Ti i A między różne konfiguracje elektronowe

Przez odnośzenie sumy stanów elektronowych danej konfiguracji elektronowej do całkowitej sumy stanów elektronowych wszystkich termów otrzymano ułamek atomów czy jonów zbioru tych cząstek znajdujących się w rozpatrywanej konfiguracji. Na przykład ułamek cząsteczek TiO, znajdujących się w stanie ${}^1\Sigma^+$ w temperaturze 5000°K wynosi $\frac{0,52}{4,47} = 0,116$ (por. przykład obliczeń V. 1.1). Podane dalej wyniki obliczeń rozkładu statystycznego atomów i jonów Fe, Ti i A między różne konfiguracje elektronowe były uzyskane na tej samej zasadzie przy wykorzystaniu bardzo obszernych tabel, będących pośrednim etapem przy wyliczeniu funkcji $Q(T)$ dla tych atomów i jonów.

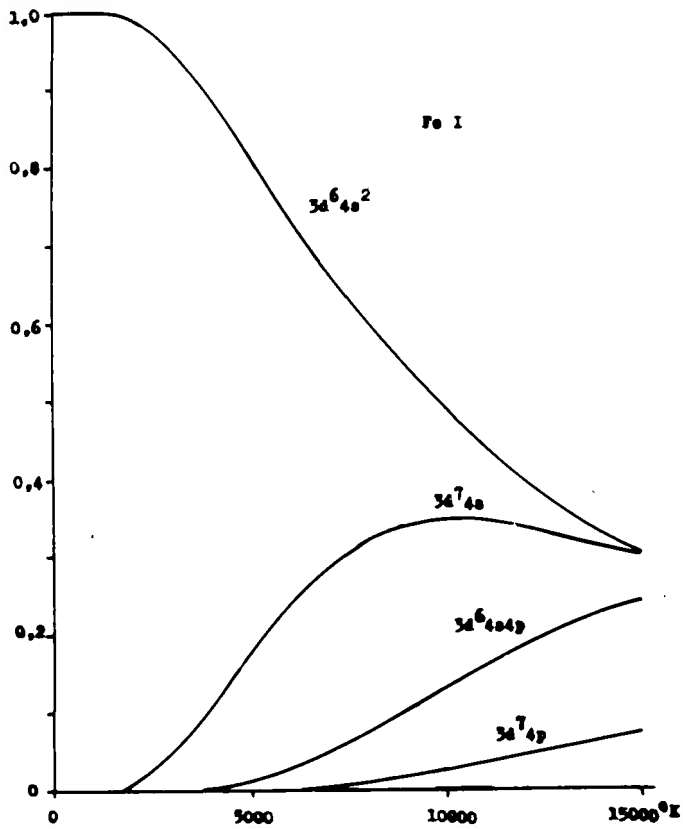
Wyniki obliczeń dla FeI przedstawiono na rys. 19.

Oprócz przedstawionych na rysunku, występują również w kolejności obsadzenia w $15\ 000^\circ\text{K}$ następujące konfiguracje: $3d^6 4s 4d$, $3d^7 4d$, $3d^6 4s 5s$, $3d^8$, $3d^6 4s 5p$, $3d^7 5s$, $3d^6 4s 6s$, $3d^5 4s^2 4p$, $3d^6 4s 5d$ oraz $3d^6 4s 7s$.

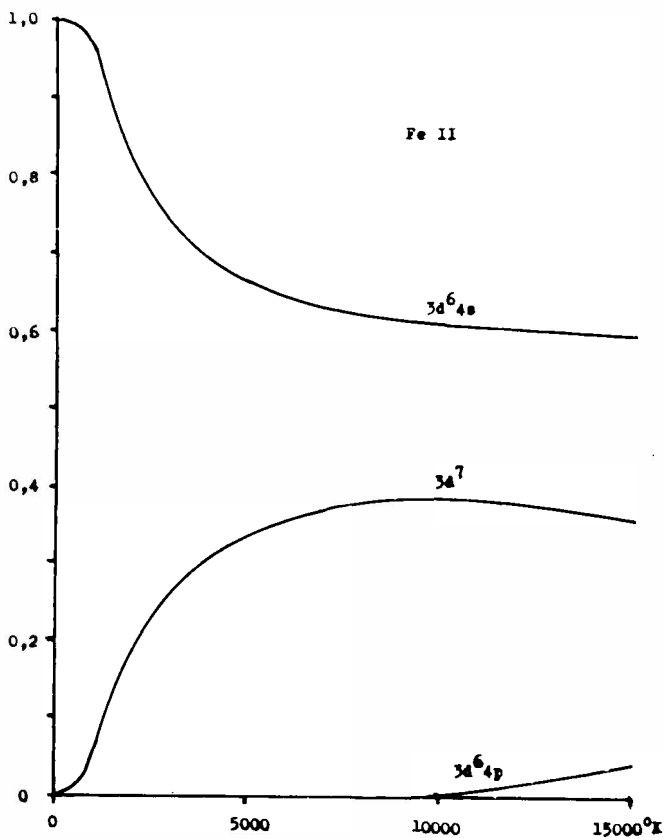
Rys. 20 pokazuje ułamek najbardziej obsadzonych konfiguracji dla FeII w zależności od temperatury. Oprócz przedstawionych na rysunku, występują również następujące konfiguracje $3d^5 4s^2$, $3d^5 4s 4p$, $3d^6 4d$, $3d^6 5s$ oraz $3d^6 5p$.

Tab. 5

	T 10 ³ °K															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe I	9,00	15,76	19,46	21,94	24,58	27,72	31,72	36,45	42,50	49,99	58,78	69,34	80,93	94,38	109,39	125,76
Fe II	10,00	19,51	28,07	34,25	39,10	43,40	47,49	51,82	56,48	61,43	66,95	72,79	79,02	85,69	92,75	100,24
Fe III	9,00	15,48	19,07	20,76	21,70	22,45	23,24	24,15	25,26	26,63	28,20	30,21	31,89	33,99	36,16	38,51
Ti I	5,00	15,64	18,34	20,83	24,43	29,32	35,96	44,24	54,39	66,33	80,13	95,79	113,20	131,69	151,66	173,29
Ti II	4,00	26,63	37,35	44,02	49,11	55,42	61,27	66,66	72,22	77,96	83,57	89,05	94,89	100,63	106,42	112,17
Ti III	5,00	15,28	17,81	18,91	19,78	20,64	21,52	22,41	23,33	24,19	25,07	25,90	26,70	27,51	28,29	29,00
A I	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A II	4,00	4,25	4,92	5,05	5,20	5,32	5,42	5,49	5,55	5,59	5,63	5,66	5,68	5,71	5,73	5,74
TiO	3,00	3,48	3,85	4,09	4,29	4,47	4,66	4,85	5,06	5,26	5,47	5,69	5,90	6,11	6,30	6,49



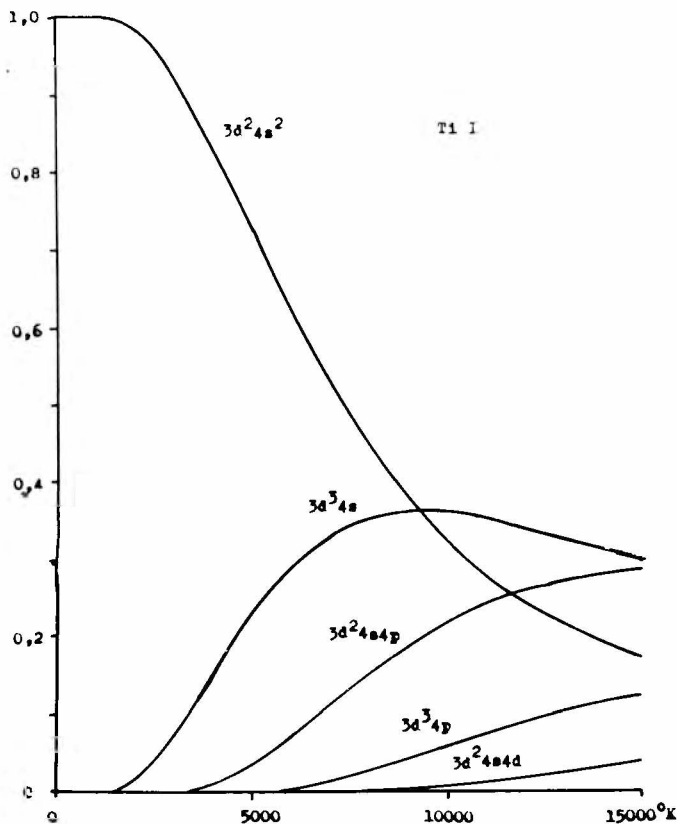
Rys. 19. Statystyczny rozkład konfiguracji elektronowych w atomie Fe w zależności od temperatury.



Rys. 20. Statystyczny rozkład konfiguracji elektronowych dla jonu Fe⁺ (FeII) w zależności od temperatury.

Dla FeIII najbardziej obsadzoną i trwałą jest konfiguracja $3d^6$. W temperaturze około 6000°K pojawia się $3d^5 4s$, osiągając jednak zaledwie 2% ogółu rozpatrywanego jonu w temperaturze $15\ 000^\circ\text{K}$.

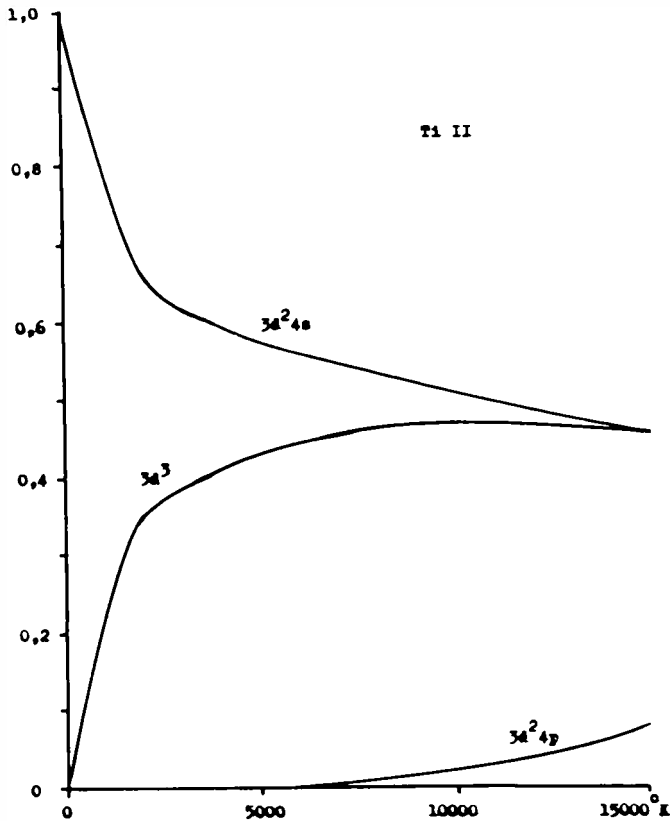
Rys. 21 pokazuje prawdopodobieństwo istnienia TII w opisanych na rysunku konfiguracjach w zależności od temperatury. Oprócz tych konfiguracji występują również w kolejności malejącego prawdopodobieństwa (przy $15\ 000^\circ\text{K}$): $3d^4$, $3d^2 4s 5s$, $3d^3 4d$, $3d^2 4s 5d$, $3d^3 5s$, $3d^2 4p$, $3d^2 4s 6s$, $3d^2 4s 5p$ oraz $3d^3 6s$.



Rys. 21. Statystyczny rozkład konfiguracji elektronowych w atomie Ti w zależności od temperatury.

Rys. 22 przedstawia prawdopodobieństwo występowania TIII w różnych konfiguracjach zewnętrznej powłoki elektronowej w zależności od temperatury. Oprócz konfiguracji wymienionych w rysunku występują także: $3d 4s^2$, $3d 4s 4p$, $3d^2 4d$ oraz $3d^2 5s$.

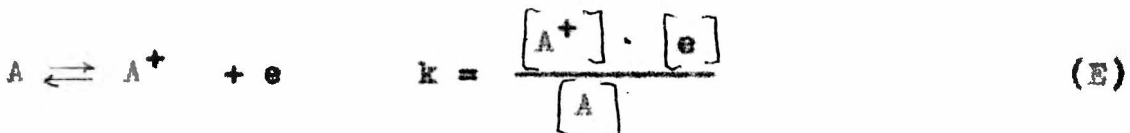
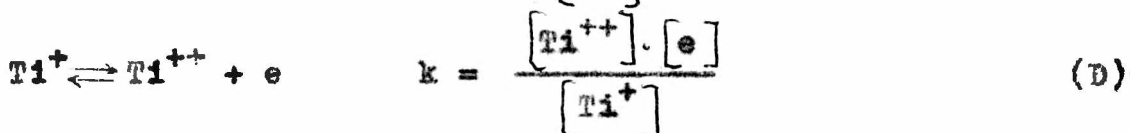
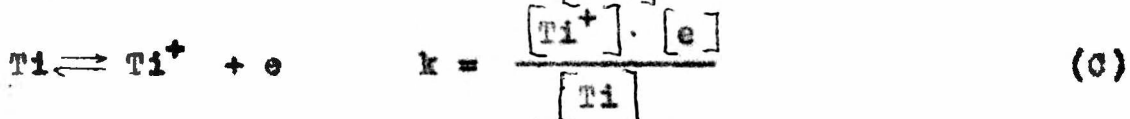
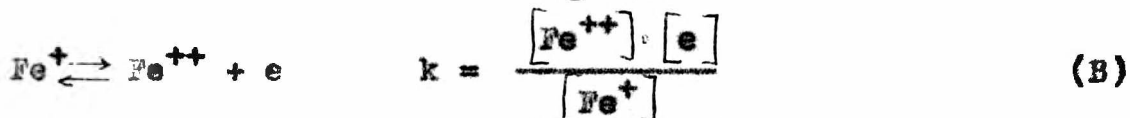
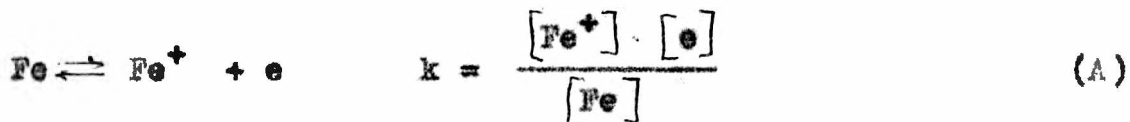
Rys. 22. Statystyczny rozkład konfiguracji elektronowych dla jonu Ti^+ ($TiIII$) w zależności od temperatury.



Jon $TiIII$ ma trwałą konfigurację $3d^2$. Dopiero w $8000^\circ K$ daje się zauważyć przejście 0,1% jonów w stan $3d 4s$, który w $15 000^\circ K$ reprezentuje 1,7% ogólnej ilości jonów Ti^{++} . Atom (AI) oraz jon A^+ (AII) występują w rozpatrywanym przedziale temperatur w ilości powyżej 99,9% w stanie podstawowym: odpowiednio $3s^2 3p^6$ oraz $3s^2 3p^5$.

1. 3. Wyniki obliczeń stałych równowag jonizacji termicznej $Fe \rightarrow Fe^+ \rightarrow Fe^{++}$, $Ti \rightarrow Ti^+ \rightarrow Ti^{++}$ oraz $A \rightarrow A^+$.

Wartości sum stanów podane w punkcie 1.1 wykorzystano do obliczenia dokładnych wartości stałych jonizacji termicznej, stosując wzór (18) Eggerta-Saha, w przedziale temperatur 0 - $15 000^\circ K$ dla następujących reakcji:



Symbole w nawiasach kwadratowych oznaczają ilość danych cząstek w 1 cm³.

Tablica 6 podaje wartości log k wymienionych reakcji (A - E) w zakresie do 15 000° K.

Tablica 6

T [°K]	log K				
	A	B	C	D	E
1000	-18,93	-61,82	-14,01	-48,75	-58,10
2000	+ 0,99	-20,54	+ 3,73	-14,04	-18,10
3000	7,89	-6,58	9,75	- 2,37	- 4,64
4000	11,37	+ 0,41	12,78	+ 3,51	+ 2,08
5000	13,52	4,58	14,63	7,06	6,16
6000	14,93	7,41	15,85	9,45	8,94
7000	15,95	9,42	16,72	11,17	10,91
8000	16,70	10,95	17,35	12,47	12,43
9000	17,29	12,14	17,85	13,45	13,59
10000	17,78	13,12	18,26	14,29	14,54
11000	18,15	13,92	18,58	14,94	15,32
12000	18,49	14,59	18,85	15,53	15,98
13000	18,76	15,14	19,08	16,00	16,54
14000	19,00	15,63	19,28	16,41	17,01
15000	19,19	16,06	19,44	16,76	17,44

2. Rozkładcze zgazowanie ilmenitu w plazmie azotowej w obecności węgla w urządzeniu o mocy 30 kW

Używany do doświadczeń ilmenit naturalny FeTiO_3 (Travancore) miał postać ciemnego, ciężkiego piasku, analiza chemiczna wagowa i kolorymetryczna wykazała następujący skład minerału: 39,2% FeO , 50,7% TiO_2 , 3,5% SiO_2 co w przeliczeniu daje 62,8% FeTiO_3 z nadmiarem 7,1% TiO_2 . Nie jest to duży nadmiar, gdyż struktura krystaliczna ilmenitu jest zachowana w przedziale 44 - 64% TiO_2 [85]. Półilościowe oznaczenie spektralne w zakresie 2500 - 3700 Å wykazało ponadto domieszki Zr, Al (10^{-1} - 10^0), Mn, V (10^{-1}), Mg (10^{-1} - 10^{-2}) Pb, Zn (10^{-2}), Cr (10^{-2} - 10^{-3}), Cu, Ni (10^{-3}). Jakościowa analiza spektralna w zakresie widzialnym wykazała również obecność linii ostatnich Li, Na, Ca, Sr, Ba, Co, La, Nb i Re. Świadczy to o obecności śladów tych pierwiastków.

Rentgenowskie zdjęcie proszkowe wykazało po porównaniu z danymi w [86] tylko jedną fazę: ilmenitową. Badanie własności chemicznych minerału potwierdziło powyższy wniosek.

Ilmenit wprowadzano do plazmy sposobem podanym w IV.

3.1. Ilość wyparowanej w czasie doświadczenia anody wyznaczano przez jej ważenie przed i po doświadczeniu. Wszystkie podane poniżej wyniki odnoszą się do doświadczeń przeprowadzonych przy parametrach (300 ± 10) , A, (80 ± 3) V, 21.6. Nl/min azotu. Czas trwania doświadczenia wynosił od 2,5 do 7 min w zależności od czasu ekspozycji kilku następujących po sobie zdjęć spektralnych.

Przeciętna szybkość erozji anody w wyżej opisanych warunkach, wyznaczona z pięciu doświadczeń wynosi $(0,10 \pm 0,01)$ g/sek) co daje orientacyjne zapotrzebowanie energii elektrycznej na zgazowanie 1 kg ilmenitu: 130 kWh.

Wyznaczono sprawność cieplną plazmotronu przez porównanie energii elektrycznej wprowadzonej do plazmotronu oraz ciepła pobranego z plazmotronu przez wodę chłodzącą. W tym celu zapisywano na rejestratorze wartość prądu elektrycznego, przepływającego przez plazmotron, napięcie pomiędzy jego elektrodami oraz czas trwania doświadczenia. W tym czasie kierowano wypływającą z plazmotronu wodę chłodzącą do kalorymetru. Określając temperaturę wody wpływającej i wypływającej z plazmotronu oraz jej masę, a także ilość ciepła wprowadzonego do plazmotronu, można było wyliczyć ułamek energii zawartej w opuszczającym plazmotron strumieniu plazmy, czyli sprawność plazmotronu, która wynosiła 37%.

2.1. Analiza spektralna jakościowa strumienia plazmy opuszczającej plazmotron

Strumień plazmy opuszczającej plazmotron azotowy podczas zgazowywania ilmenitu odwzorowywano na szczelinie 0,01 mm spektrografu Zeissa "Model I" uzyskując spektrogramy przezroczu strumienia, oddalonego o 20 mm od wylotu z katody. Jako elementu rozczepiającego światło użyto pryzmatu Ruthefurda, a wykonany na kliszy "Agfa Blau Hart" spektrogram analizowano w przedziale 3700 - 4750 Å. Zakres 4750 - 6400 Å sfotografowano na kliszy Agfa Rot Rapid przy użyciu siatki dyfrakcyjnej. Obydwa otrzymane spektrogramy sfotometrowano na mikrofotometrze rejestrującym "Kovo" powiększając widmo 80 x i otrzymując zapis widma w zakresie 3700 - 6400 Å na taśmie o długości 8 m, co pozwoliło na przeanalizowanie widma w tym zakresie. Posługując się tablicami [80] dla linii atomów i jonów, tablicami [87] dla widm pasmowych molekuł oraz pracami źródłowymi [88], [89] dotyczącymi widma pasmowego TiO dokonano analizy jakościowej opisanego strumienia plazmy. Wykazała

ona istnienie liniowego i pasmowego widna emisyjnego, nakłóconego na słabe widno ciągłe. Odbrygnia większość linii pochodząca od FeI i TiI. Obecność tych pierwiastków, niezwykle bogatych w emisyjne linie spektralne w połączeniu z niewielką rozdzielczością spektrografii znacznie utrudniała wykrycie wszystkich elementów na spektrogramie. Oprócz wymienionych, wykryto w strumieniu plazmy linie następujących elementów TiIII, ZrI, AlI, MnI, VI, HgI, CrI, NiI, CoI, LiI, NaI, CaI, GaII oraz SrI.

Bardzo liczne pasma molekularne zidentyfikowano jako pasma CN, C₂, TiO oraz FeO. Wykryto dwa rodzaje pasm CN: systemu czerwonego $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$, cieniowanych w stronę czerwieni oraz systemu fioletowego $B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$ cieniowanych w stronę fioletu. W systemie fioletowym bardzo silne pasma C-1, 1-2, 2-3 itd. oraz C-0, 1-1, 2-2 itd., uniemożliwiły w ogóle wykrywanie innych składników spektrum plazmy. Molekuła C₂ występująca w analizowanej plazmie emitowała silne pasma systemu Swana $A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$, cieniowane w stronę fioletu. Bardzo liczne, aczkolwiek już nie tak silne pasma zidentyfikowano jako pasmo TiO trypletowego, niebiesko-zielonego systemu α $C^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$ (stan podstawowy), cieniowanego w stronę czerwieni oraz systemu pomarańczowego β , singuletowego, cieniowanego również w stronę czerwieni ($^1\phi \rightarrow ^1\Delta$). Oznaczenie przejść podano za [87]. (W rezultacie nowszych badań nad TiO [84] zmieniono oznaczenia termów). Wykryto również kilka bardzo słabych pasm, które można przypisać pasmem FeO systemowi pomarańczowego A i B.

2.2. Określenie temperatur w różnych przekrojach strumienia plazmy

Spośród opisanych w części teoretycznej spektralnych metod określania temperatur jedynie metoda Ornsteina opiera-

jąca się na pomiarze względnych intensywności dwóch lub więcej linii spektralnych (por. III. 5.1.1.1.) rokuje nadzieje wykorzystania w oporciu o linie TiII oraz FeI. Ze względu na przewidywaną wcześniej a następnie potwierdzoną doświadczalnie zmienność składu ilościowego plazmy wraz z temperaturą nie można bowiem było określać temperatury za pomocą pomiaru intensywności wzdłuż jednej linii spektralnej (por. III.5.1.1.2) lub za pomocą profilu linii spektralnej (por. III. 5.1.2). Także i metoda pomiaru rozkładu intensywności w widmach molekularnych (por. III. 5.1.1.3) C_2 lub CN z powodu bogactwa linii nakładających się na pasma, które należałoby fotometrować, nie nadaje się do określania temperatury w opisanym plasma-jet.

Każda linia spektralna posiada pewną szerokość w obrębie której, intensywność jest różna: rośnie ku środkowi linii (dla linii nie absorbowanej) dając tzw. profil. Intensywność całkowitą linii należałoby wyznaczać przez całkowanie przebiegu zależności intensywności od długości fali, w obrębie szerokości linii, czyli wyznaczać pole pod profilem linii - co jest bardzo kłopotliwe. W przybliżeniu pole to proporcjonalne jest do intensywności w środku linii. Pomiar intensywności linii, zarejestrowanej na kliszy fotograficznej, polega na określeniu zaszernienia wywoływanego w emulsji fotograficznej przez daną linię spektralną, zaszernienie to również nie jest w obrębie całej szerokości linii równe, lecz oddaje w pewien sposób jej profil. Konstrukcja mikrofetometru służącego do pomiarów zaszernień wymaga, aby pole, którego zaszernienie jest mierzone, było zaszernione w przybliżeniu równomiernie: warunek taki może być spełniony np. przy wąskiej szczelinie mikrofetometru nastawionej na środek ana-

lizowanej linii.

Istnieje równoczesne ograniczenie przy zmniejszaniu fotometrowanego pola, powodowane ziarnistością materiału fotograficznego i względami konstrukcyjnymi mikrofotometru.

Wszystko to skłania do pomiaru zaozernienia w środku linii sfotografowanej przy stosunkowo szerokiej szczelinie spektrografu. W tych warunkach profil linii jest zupełnie spłaszczony w jej środku, co umożliwia określenie intensywności w środku linii, a więc wartości tylko proporcjonalnej do całkowitej intensywności linii. Nie przeszkadza to jednak w określaniu temperatury metodą Grinsteina (wzory 21 i 23).

Konieczność poszerzenia szczeliny spektrografu (do 0,08 mm) zmniejszyła i tak już bardzo ograniczony wskutek małej dyspersji spektrografu i bogactwa linii widmowych, wybór linii nadających się do sfotometrowania, w celu określenia temperatury.

Poniżej przytoczony jest pełny opis postępowania przy oznaczeniu temperatury strumienia plazmy w przekroju oddalonym o 5 mm od wylotu z katody.

Analizowany przekrój odwzorowano na szczelinie spektrografu Zeissa "Model I" przy pomocy układu optycznego teleskopowego, w którym przedmiot umieszczony był w ognisku soczewki okularowej 1,25 D o średnicy 26 mm, skąd równoległe promienie po przejściu przez pryzmat Dove i soczewkę okularową 2D tworzyły odwrócony i pomniejszony obraz strumienia plazmowego na szczelinie spektrografu, będącej w ognisku tej drugiej soczewki. Na kliszy "Agfa Rot Rapid" zdjęto widmo analizowanego przekroju przy czasie naświetlania 5", a równocześnie na tej samej kliszy naświetlono poprzez osłabiacz 9-stopniowy widmo żelaza z 2A łuku prądu stałego między elektrodami żelaznymi (10", 90"), widmo ciągłe kalibracyjnej żarówki wolframowej (2" i 5")

oraz skalę długości fal (zdjęcie 1). Za pomocą spektroprojektoru wybrano 5 linii FeI (rys. 23) nadających się do określenia temperatury, tzn. różniących się energią wzbudzenia E , nie nakładających się na inne linie spektralne, mających znane choćby względne wartości prawdopodobieństwa przejścia (A wzgl.) lub względne wartości mocy oscylatora (f wzgl.) oraz znane wagi statystyczne g . Tablica 7 podaje w/w wartości dla wybranych linii FeI.

Tablica 7.

λ [Å]	E [eV]	g wzgl.	g wzgl. w przeliczeniu na [90]
5232,9	5,29	1,05	[90]
		5250	[91]
5429,7	3,23	51	[92]
		18,2	[93]
5434,5	3,28	34	[92]
5615,6	5,52	1,6	[90]
6400,0	5,52	0,7	[90]

Wartość g tych linii, wyznaczone przez różnych autorów [90] - [93] przeliczone na skalę g używaną przez [90], tak aby można je porównywać ze sobą we wzorach (21) i (23).

Wybrane linie sfotometrowano na mikrofotometrze MF-2, powiększając widmo 30 razy, przy szczelinie o wysokości 10 mm i szerokości 0,75 mm. Każdą linię sfotometrowano od miejsca



Rys. 23. Wycinek ze spektrogramu przekroju strumienia plazmy (zdjęcie 1).

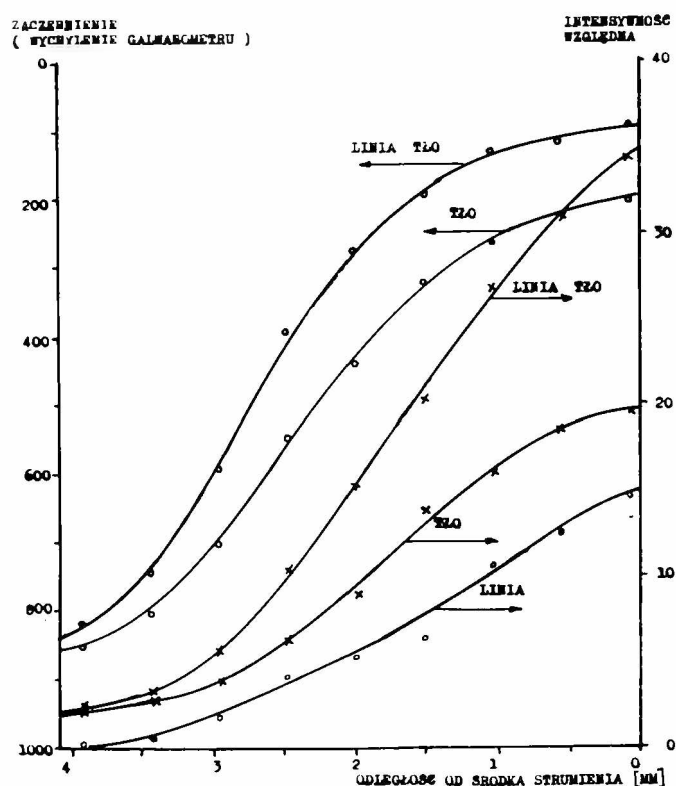
odpowiadającemu zewnętrznej warstwie strumienia plazmy po przez środek strumienia do przeciwległego brzegu linii. Równocześnie mierzono zaczerwienie tła, na którym leży fotometryczna linia. Pomiar zaczerwienia przeprowadzono przesuwając kliszę wzdłuż kierunku linii o odległości odpowiadającej wysokości szczeliny mikrofotometru. Tak wyznaczony przebieg zaczerwienia wzdłuż linii wykazywał maksimum odpowiadające środkowi strumienia plazmy i był względem tego maksimum symetryczny.

Znajdujące się na tej samej kliszy widmo żelaza naświetlone przez osłabiacz stopniowy o znacznej przepuszczalności posłużyło do wykreślenia zależności zaczerwienia od naświetlania (czyli krzywej charakterystycznej emulsji dla długości fal około 5230, 5430, 5620 i 6400 Å. Krzywe te

sporządzone były przez fotometryczanie tej samej, wybranej

linii lub tła przy różnym stopniu osłabienia. Pozwoliło to na odczytanie intensywności: (linia + tło) oraz intensywności tła i po odjęciu tych wartości na wyznaczenie przebiegu intensywności linii (w jednostkach względnych) w zależności od odległości od środka strumienia.

Rys. 24 pokazuje przebieg zaoценienia linii FeI 5434.5 Å leżącej na tle i zaoценienie tła w jej pobliżu oraz odczytane z krzywej charakterystycznej emulsji dla tej długości fali wartości względne intensywności (linia + tło) oraz tła w zależności od odległości od osi strumienia plazmy.



Rys. 24. Zależność zaoценienia i intensywności wzgl. linii FeI 5434.5 Å na tle, tła oraz samej linii, od odległości od osi strumienia plazmy w przekroju oddalonym o 5 mm od wylotu z katody.

Przez odjęcie tła uzyskane również zamieszczony na rysunku

przebieg intensywności linii. Skala odległości od osi strumienia powstała przy uwzględnieniu wysokości szczeliny mikrofotometru (10 mm), powiększenia mikrofotometru (30 x), powiększenia spektrografu (1.11 x) oraz powiększenia układu rzutującego obraz przekroju strumienia na szczelinę spektrografu ($\frac{1.25}{2} = 0.625$ x): szczelina wysiada bowiem ze strumienia $\frac{10}{30 \cdot 1,11 \cdot 0,625} = 0,48$ mm.

Pokazany na rys. 24 przebieg I (x) intensywności linii FeI 5434,5 Å w zależności od odległości od osi strumienia przekształcić należy w zależność I(r), zgodnie z uwagą w III.5.1.1.1. W tym celu podzielono przebieg I(x) na 8 części (o szerokości 0,48 mm) numerując je od 1 przy środku strumienia do 8 przy jego krańcach i odczytane intensywności w środku każdego tak powstałego paska. Następnie w sposób podany w [44] przekształcono I(x) w I(r). Wyniki podane są w tabelicy 8.

Tabela 8.

	I(x)	I(r)
1	14,2	2,36
2	11,9	1,57
3	9,6	1,23
4	7,1	0,87
5	4,9	0,62
6	2,9	0,41
7	1,4	0,16
8	0,7	0,13

Zaznaczyć należy, że takie numeryczne przekształcenie jest pracochłonne, gdy trzeba wykonać 7 działań odejmowania,

7 - dodawania, 8 - dzielenia i 28 mnożenia.

Wyżej opisane czynności wykonano również i dla pozostałych czterech linii FeI ukazując dla nich przebieg $I(r)$. Znalezione wartości $I(r)$ pokazuje tablica 9.

Tablica 9.

	5232,9	5429,7	5615,6	6400,0
1	5,57	4,42	7,68	2,23
2	5,03	3,66	5,39	1,73
3	3,89	2,80	3,92	1,25
4	2,98	2,06	2,72	0,88
5	1,79	1,57	1,36	0,54
6	1,11	0,99	0,69	0,31
7	0,32	0,54	0,28	0,17
8	0,19	0,20	0,18	0,10

Podane wartości, względne w obrębie danej linii, nie mogą być jednak porównywalne między sobą - jeżeli chodzi o różne linie. Układ bowiem rejestrujący je, a więc optyka rzutująca obraz na szczelinę spektrografu, sam spektrograf, a przede wszystkim klisza fotograficzna w różny sposób reagują na tę samą intensywność linii różniących się długością fali. Poza tym skala intensywności dla każdej z wybranych linii FeI zależy od wyboru punktu początkowego przy prowadzeniu krzywych charakterystycznych emulsji fotograficznej dla danej długości fali. Aby obliczyć poprawkę związaną z tymi zjawiskami sfotometrowano przy tych samych długościach fal, co wybrane linie FeI, znajdujące się na tej samej kliszy widmo ciągle żarówki wolframowej opisanej w IV. 2.3. Porównując

intensywności widma ciągłego znalezione z fotometrowania, ze współczynnika intensywności tego widma z tablicy 3, znaleźć można współczynnik charakteryzujące czułość całego aparatu rejestrującego widmo dla danej długości fali - co pokazuje tablica 10. Mnożąc wartości $I(r)$ przez odpowiednie współczułości z tablicy 10 uzyskuje się możliwość porównywania ze sobą intensywności względnych różnych linii.

Tablica 10.

$\lambda [R]$	Intens. wzgl. widma ciągłego	Wsp. intens. żarówki wolfr. (źródło A)	Współcz. czułości
5232,9	28,2	74,7	2,65
5429,7	15,5	88,0	5,68
5434,5	15,8	88,4	5,60
5615,6	27,6	101,1	3,66
6400,0	56,4	158,0	2,80

Określenie temperatury metodą pomiaru względnych intensywności kilku linii spektralnych wymaga, aby znalezione względne intensywności tych linii po podzieleniu przez odpowiednie wartości $A \cdot g \nu$ (zgodnie z wzorem 23) i po zlogarytmowaniu nanieść na wykres w zależności od E . Wymaga to przedtem zastąpienia $A \cdot \nu$ przez f, λ . Korzystając ze wzoru (3) można napisać:

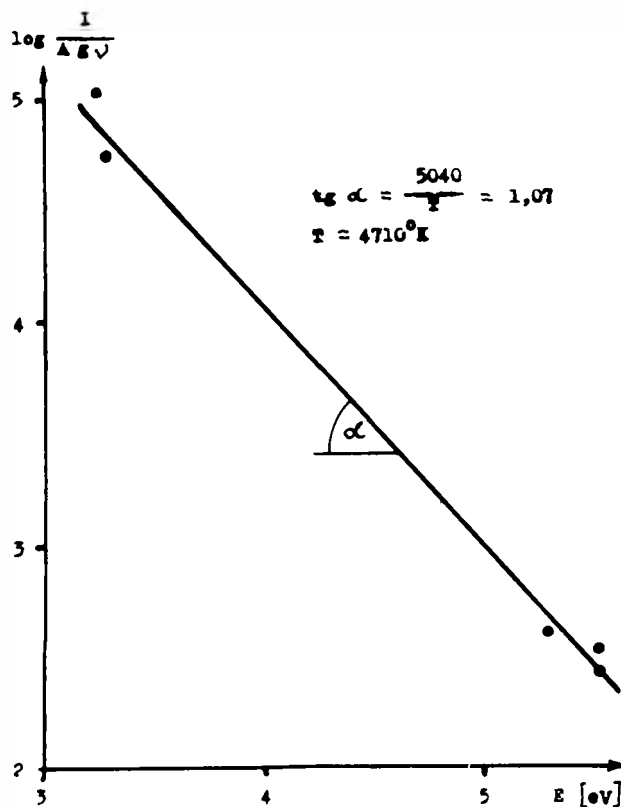
$$A g \nu \sim \frac{g f}{\lambda^3} \quad (31)$$

Mnożąc więc wartość $I(r)$ przez odpowiednie współczynniki czułości, dzieląc przez czynnik $\frac{g f}{\lambda^3}$ dla danej linii i lo-

garytmując otrzymuje się względne wartości, proporcjonalne do $\log \frac{I}{\lambda E V}$ ze wzoru (23) zebrane w tabelicy 11. Przykład obliczenia temperatury w wycinku $r = 6$ podaje rys. 25.

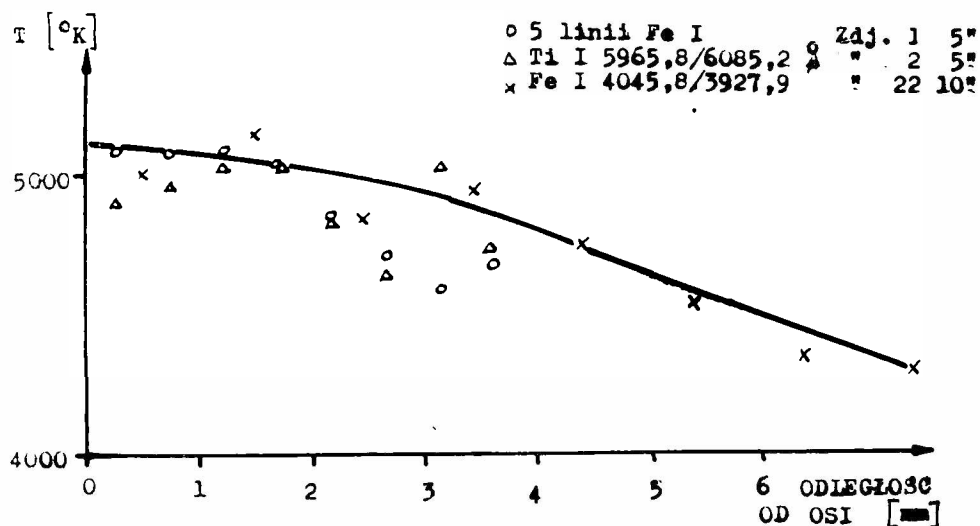
Tabelica 11.

	5232,9	5429,7	5434,5	5615,6	6400,0	T °K
1	3,31	5,67	5,49	3,49	3,39	5090
2	3,26	5,59	5,31	3,34	3,27	5090
3	3,15	5,47	5,20	3,20	3,14	5090
4	3,03	5,34	5,05	3,04	2,98	5040
5	2,81	5,22	4,91	2,74	2,77	4850
6	2,61	5,02	4,74	2,44	2,53	4710
7	2,07	4,76	4,33	2,05	2,28	4600
8	1,84	4,33	4,24	1,67	2,04	4680



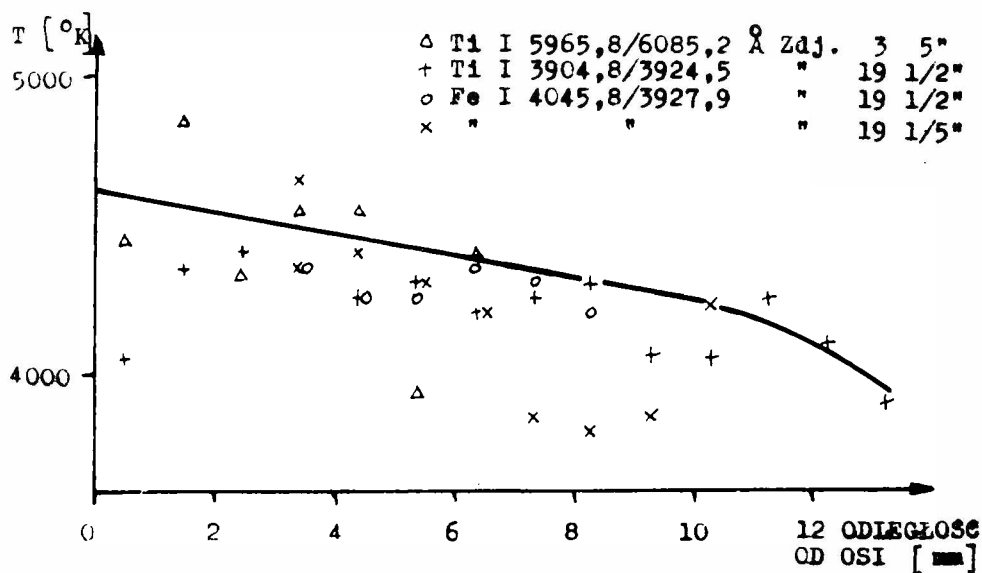
Rys. 25. Przykład obliczenia temperatury metodą względnych intensywności kilku linii FeI.

Przekrój strumienia plazmy, oddalony o 5 mm od wylotu z katody sfotografowano jeszcze na zdjęciu 2 i 22 określając temperatury przez porównanie intensywności względnych linii Ti I 5965,8 i 6085,2 Å (zaznaczonych na rys. 23) oraz Fe I 4045,8 i 3927,9 Å. Zdjęcie 3 wykonano używając pryzmatu Ruthefurda zamiast siatki dyfrakcyjnej. Sfotometrowano wymienione linie oraz tło obok nich. Sporządzono odpowiednie krzywe charakterystyczne emulsji fotograficznej i przy ich użyciu znaleziono funkcje $I(x)$ dla tych linii. $I(x)$ przekształcono numerycznie w $I(r)$ i po uwzględnieniu wsp. czułości podstawiono do wzoru (21). Wielkości A , g , \sqrt{V} oraz E wzięto z [26]. Tak wyznaczone metodą względnych intensywności dwóch linii spektralnych temperatury, naniesiono na wykres w zależności od odległości od centrum strumienia plazmy (rys. 26). Na tym rysunku umieszczono również punkty temperaturowe z tablicy 11. W ten sposób uzyskano rozkład temperatur w przekroju oddalonym o 5 mm od wylotu z katody, wyznaczony różnymi metodami przy użyciu różnych linii spektralnych - co daje rozeznanie o dokładności określenia temperatur.

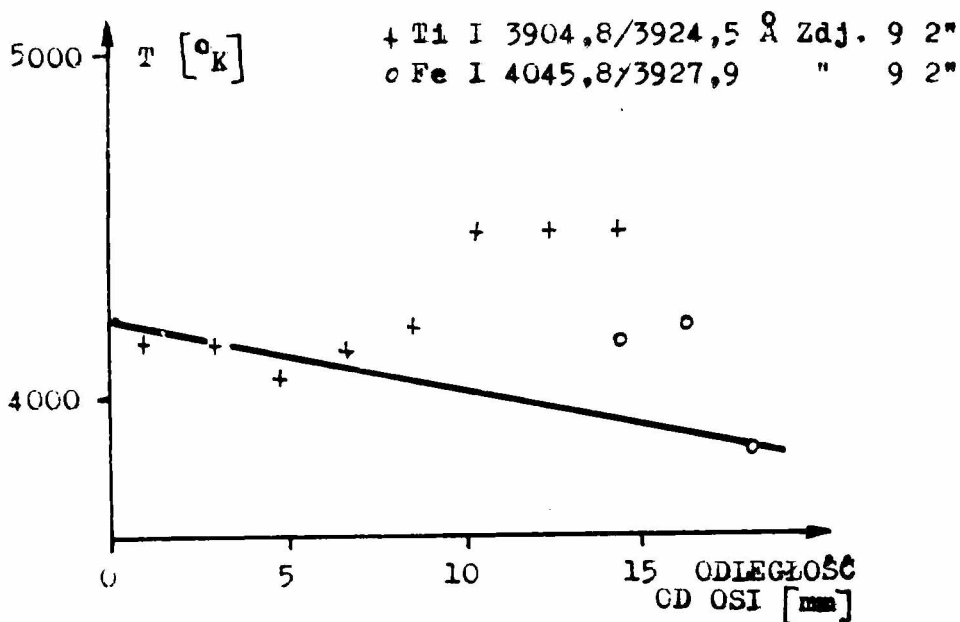


Rys. 26. Rozkład temperatur w przekroju strumienia plazmy oddalonym o 5 mm od wylotu z katody.

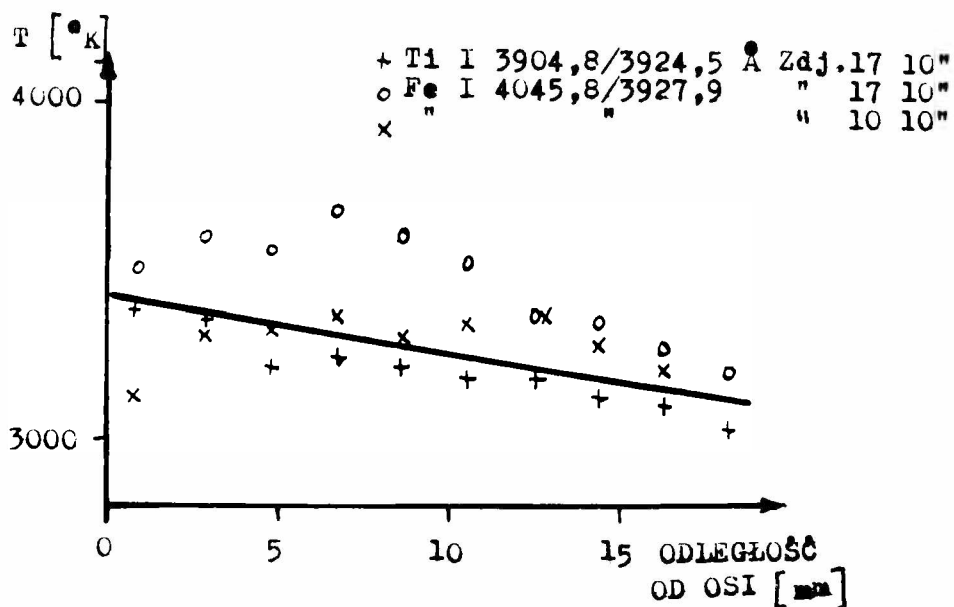
W identyczny sposób określono temperatury w następujących przekrojach, oddalonych o 20, 50 i 100 mm za pomocą różnych linii i z różnych zdjęć, przy czym zdjęcia spektralne widma do 4750 Å otrzymywano, używając pryzmatu, powyżej zaś 4750 Å - siatki dyfrakcyjnej. Zdjęcie przekrojów strumienia, oddalonych o 50 i 100 mm od wylotu z katody, wykonywano przy użyciu soczewki okularowej o zdolności zbierającej 4 D zamiast 2 D, ze względu na większą średnicę strumienia w tych przekrojach. Wyniki oznaczenia temperatur w wymienionych przekrojach pokazane są na rys. 27, 28 i 29.



Rys. 27. Rozkład temperatur w przekroju strumienia plazmy oddalonym o 20 mm od wylotu z katody.



Rys. 28. Rozkład temperatur w przekroju strumienia plazmy oddalonym o 50 mm od wylotu z katody.



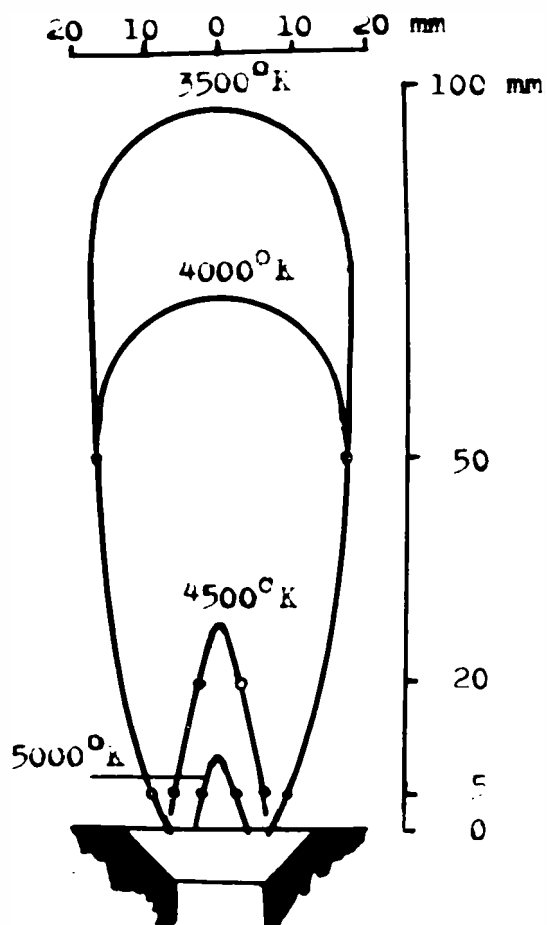
Rys. 29. Rozkład temperatur w przekroju strumienia plazmy oddalonym o 100 mm od wylotu z katody.

Użyte do określenia temperatury linie FeI oraz TiI mają stałe E oraz (gf) podane w tablicy 12.

Tablica 12.

Linia	E [eV]	gf wzgl.	autor
TiI 6085,2 Å	3,08	64	[92]
5965,8	3,94	1000	
3924,5	3,17	180	
3904,8	4,06	2300	
FeI 4045,8	4,53	3470	[93]
3927,9	3,25	32,4	

Informacje zawarte w rys. 26, 27, 28 i 29 posłużyły do sporządzenia pełnej charakterystyki temperaturowej strumienia plazmy opuszczającej plazmotron azotowy o mocy 30 kW, co pokazane jest na rys. 30.



Rys. 30. Rozkład temperatur w strumieniu plazmy opuszczającej plazmotron 30 kW.

2.3. Określenie stężenia składników i ich stopni jonizacji w strumieniu plazmy

Jak uprzednio wspomniano wzór (2), (11) może służyć do określenia stężeń składników plazmy o ile znana jest temperatura T zbioru N cząstek (atomów, jonów, molekuł) stałe E , λ , g , A linii (lub pasma) emitowanej przez te cząstki oraz bezwzględna intensywność tej linii (pasma). Zmierzone intensywności linii FeI, TiI i wykorzystując znajomość temperatury, znalezionej eksperymentalnie (rozdz. V, 2.2.), oraz stałych E , λ , g , A , określono ilość tych cząstek w 1 cm^3 plazmy. Poniżej przytoczony jest pełny przykład określenia stężeń atomów Ti w przekroju strumienia plazmy, oddalonym o 5 mm od wylotu z katody.

Do określenia stężenia Ti posłużono się linią spektralną TiI 5965,8 Å o energii wzbudzenia 3.94 eV i wadze statystycznej $g = 11$. Wielkość A (prawdopodobieństwo spontanicznej emisji) była dla tej linii nieznana, znana zaś względna wartość $gf = 1000$ [92]. Porównując wartości gf dla niektórych linii wzięte z [92] z wartościami gf dla tych samych linii wzięte z [90], gdzie podane były także absolutne wartości A , znaleziono korelację, pozwalającą wyliczyć A ze znajomości gf według [92] oraz znanych wartości g i λ [Å] dla danej linii.

$$A = \frac{3,35 (gf)}{g \left(\frac{\lambda}{1000} \right)^2} \cdot 10^6 \quad (32)$$

Dla rozpatrywanej linii znaleziono w ten sposób $A = 9,4 \cdot 10^6$. Zdjęcie 2 było wykonane identycznie jak opisane w punkcie V. 2.2. zdjęcie 1. Wybraną linię TiI 5965,8 Å sfotometrowano w ten sposób, aby określić jej całkowitą intensywność. W tym celu mierzono za pomocą mikrofotometru

MF - 2 z powiększeniem 30 x i szczeliną 10 x 0,75 mm, zaczer-
 nienie S_0 w środku tej linii, a następnie przesuwano kaźdo-
 razowo kliszę za pomocą śruby mikrometrycznej o odległość
 $\frac{0,75}{30} = 0,025$ mm i mierzono zaczerwienia S_1, S_2, S_3 i S_4
 na jednej wybranej połowie profilu linii oraz zaczerwienie
 tła S_t . Czynnności te powtarzano dla kolejnego miejsca linii
 spektralnej, przesuwając kliszę w kierunku osi x o odlegość
 $\frac{10}{30} = 0,33$ mm. Znaleziono zaczerwienia przekształcono w inten-
 sywności względne $J_0, J_1, \dots, J_4, J_t$, posługując się sporzą-
 dzoną dla ok. 6000 Å krzywą charakterystyczną emulsji foto-
 graficznej. Ponieważ profil linii był symetryczny względem
 środka linii - intensywność całkowita względna linii w miejscu
 oddalonym o x od osi strumienia plazmy była $(J_0 - J_t) +$
 $+ 2 [(J_1 - J_t) + (J_2 - J_t) + (J_3 - J_t) + (J_4 - J_t)]$.
 W ten sposób znaleziono przebieg $I(x)$, całkowitej względnej
 intensywności linii TII 5965.8 Å. Funkcję $I(x)$ przekształ-
 cono następnie w $I(r)$, sposobem numerycznym. Przebieg $I(r)$
 pokazany jest w tabelicy 13. Numeryczny sposób przekształ-
 cenia $I(x)$ w $I(r)$ wymaga posługiwania się specjalną tabelą
 przeliczeniową wyprowadzoną przez Pearce'a [44] przy zało-
 żeniu cylindrycznej symetrii strumienia. Współczynniki po-
 dane przez tego autora odnoszą się do przekroju, gdzie
 pół-oś x podzielona jest na 1 do 25 odcinków o długości
 jednostkowej. Także i szerokość szczeliny urządzenia ana-
 lizującego ten przekrój (np. spektrografu) była taka, że
 grubość analizowanej warstwy przekroju była jednostkowa.
 Użycie współczynników Pearce'a w tych warunkach dawało
 intensywność w danej warstwie x pochodzącą od jednostkowej
 objętości źródła światła.

Analizowane zdjęcie 2 a także sposób jego foto-
 metrowania nie spełnia warunków Pearce'a.

Tablica 13.

r	I(r)
1	6,38
2	5,88
3	5,45
4	4,97
5	4,19
6	3,27
7	2,24
8	0,86
9	0,13

Grubość analizowanej warstwy przekroju, równa ilorazowi szerokości szczeliny spektrografu przez powiększenie układu optycznego, rzutującego obraz strumienia plazmy na szczelinę wynosi

$$\frac{0,08 \text{ mm}}{\left(\frac{1,25 D}{2 D}\right)} = 0,128 \text{ mm}$$

Szczelina mikrofotometru (10 mm) obejmuje jak to już pokazano wcześniej (punkt 2.2) odcinek o długości 0,48 mm na osi x strumienia. Aby otrzymać wartości funkcji I(r) odpowiadające względnej intensywności promieniowania źródła z objętości 1 cm³ należy podane w tablicy 13 wartości I(r) pomnożyć przez

$$\frac{10^3}{(0,48)^2 \cdot 0,128} = 3,4 \cdot 10^4.$$

Przejdzie na jednostki bezwzględne jest możliwe po sfotometrowaniu umieszczonego na zdjęciu 2 widma ciągłego kalibrowanej żarówki wolframowej. Intensywność względna tego widma przy długości fali 5965,9 Å⁰ wyniosła 22,2 dla widma nasświetlanego 5 sek. Zgodnie z tablicą 3 i wzorem (30) powierzchnia 1 cm² wolframu emituje w ciągu 1 sek w jednostkowy kąt bryłowy, na fali 5965,8 Å energię równą

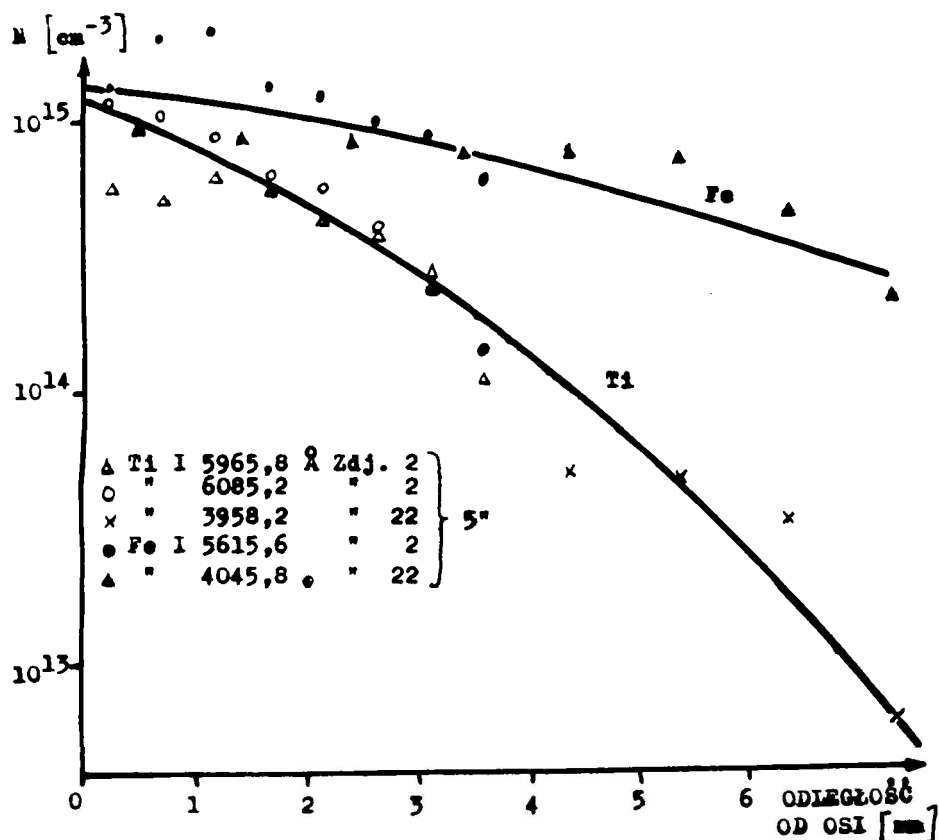
$\frac{126,5}{168,5} \cdot 1,47 \cdot 10^{12} \cdot \Delta\lambda$ [erg], gdzie $\Delta\lambda$ jest szerokością analizowanego widma ciągłego w [cm]. Szezelina mikrofotometru (0,75 mm) wycina na kliszy z widma ciągłego odcinek $\frac{0,75}{30} = 0,025$ mm, co przy rozdzielczości spektrografu wynoszącej 40 Å/mm odpowiada przedziałowi $\Delta\lambda = 0,025 \cdot 40 = 1 \text{ Å} = 10^{-8}$ cm. Fotometrowana powierzchnia odpowiada $0,128 \cdot 0,48 = 0,0615 \text{ mm}^2 = 6,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ na taśmie wolframowej żarówki. Tak więc fotometrowana powierzchnia wolframu wysyła w jednostkowy kąt bryłowy, w czasie 1 sek energię wynoszącą $\frac{126,5}{168,5} \cdot 1,47 \cdot 10^{12} \cdot 10^{-8} \cdot 6,15 \cdot 10^{-4} = 6,77$ erg, a to odpowiada 22,2 jednostkom względnym. Obrona więc jednostka względna intensywności równa jest $\frac{6,77}{22,2} = 0,305$ erg. Ponieważ kąt bryłowy, z którego odbierane jest światło żarówki kalibracyjnej lub analizowanego strumienia plazmy jest w obu wypadkach taki sam, jak również identyczne są czasy naświetlania obu widm - mnożąc względną intensywność $I(r)$ przez $3,4 \cdot 10^4 \cdot 0,305 = 1,04 \cdot 10^4$ uzyskuje się energię wypromieniowaną z 1 cm³ plazmy w jednostkowy kąt bryłowy w czasie 1 sek. Przykładowo plazma odległa o $r = 1$ (tablica 13) emituje $6,38 \cdot 1,04 \cdot 10^4 = 6,63 \cdot 10^4$ $\left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{ sek. } \text{śrd.}} \right]$. Przekształcając wzór (11) otrzymuje się:

$$H = \frac{4\pi \cdot I \cdot Q(T) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \lambda}{A \cdot g \cdot h \cdot c} \quad (33)$$

Podstawiając do wzoru (33) wyliczoną wartość $I = 6,63 \cdot 10^4$ $\left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{ sek. } \text{śrd.}} \right]$, znaną dla $r = 1$ (tzn. w odległości 0,24 mm od osi strumienia (rys. 26) sumę stanów elektronowych dla TiII w temperaturze 5100° K, $Q = 29,9$ (ekstrapolacja z tablicy 5), energią wzbudzenia $E = 3,94$ eV, stałą Boltzmannu $k = 8,615 \cdot 10^{-5}$ eV/°K, długości fali $\lambda = 5,965 \cdot 10^{-5}$ cm, prawdopodobieństwo przejścia $A = 9,4 \cdot 10^6 \text{ sek}^{-1}$ wagę statys-

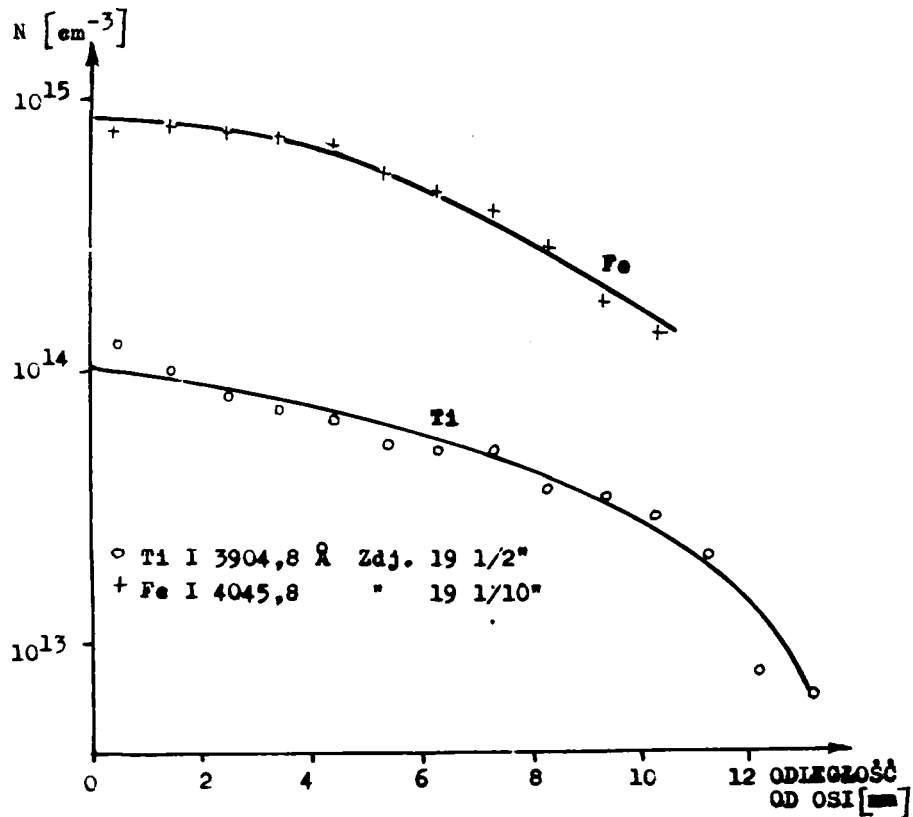
tyczną $g = 11$, stałą Plancka $h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ erg sek. oraz szybkość światła $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sek otrzymuje się $N = 5,7 \cdot 10^{14}$ [cm⁻³]. Odpowiada to ilości atomów Ti w 1 cm³ plazmy.

W podobny sposób określono stężenie atomów Ti w kolejnych warstwach otaczających osi strumienia, a wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 31. Na tym samym rysunku przedstawione są również wyniki obliczeń stężenia atomów Ti w tym samym przekroju strumienia plazmy (5 mm od wylotu z katody) na podstawie innych linii TiI a także stężenia atomów Fe na podstawie linii emisyjnych FeI.

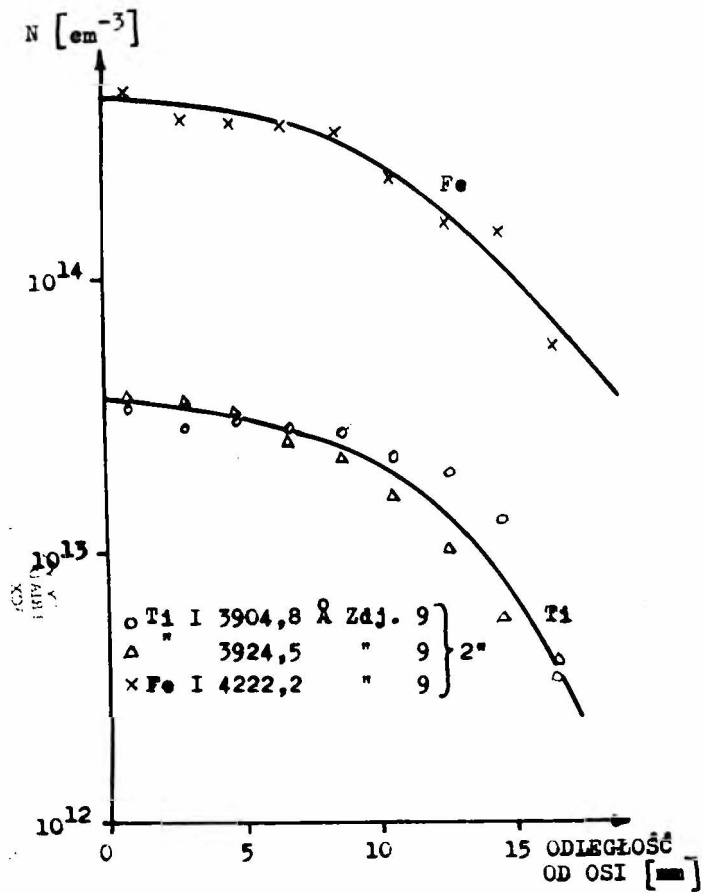


Rys. 31. Zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi, w przekroju strumienia plazmy, oddalonym o 5 mm od wylotu z katody.

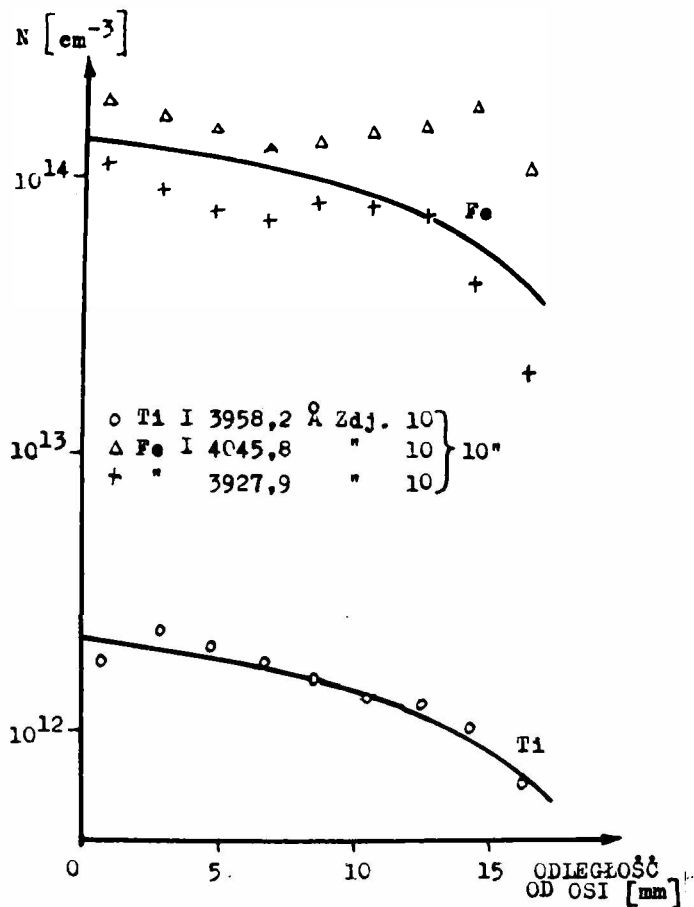
Wykresy przedstawione na kolejnych rys. 32, 33 i 34 przedstawiają zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi w przekrojach strumienia plazmy oddalonych o 20, 50 i 100 mm od wylotu z katody. Wyniki uzyskane są metodą, przedstawioną w opisanym już przykładzie.



Rys. 32. Zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi, w przekroju strumienia plazmy, oddalonym o 20 mm od wylotu z katody.



Rys. 33. Zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi, w przekroju strumienia plazmy, oddalonym o 50 mm od wylotu z katody.



Rys. 34. Zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi w przekroju strumienia plazmy, oddalonym o 100 mm od wylotu z katody.

Stake B, g, A dla linii służących do określania stężeń zgrupowane są w tabelicy 14.

Tabela 14.

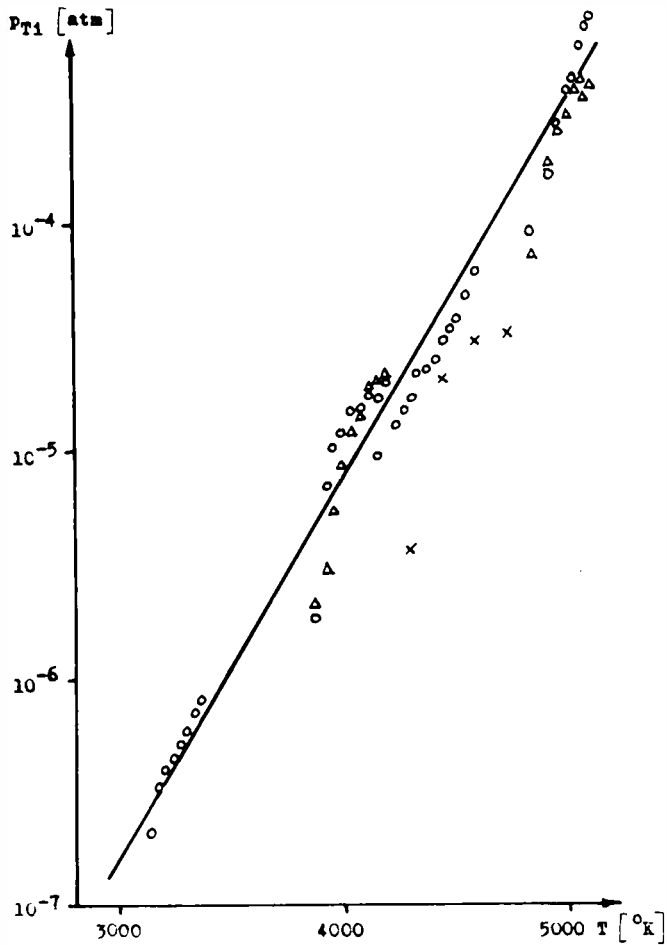
Linia $\left[\begin{smallmatrix} \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{smallmatrix} \right]$	B [eV]	g	A $[\text{sek}^{-1}]$	Autor
TiI 6085,2	3,08	3	$1,7 \cdot 10^6$	korelacja wg [92]
5965,8	3,94	11	$9,4 \cdot 10^6$	"
3958,2	3,17	7	$2,6 \cdot 10^7$	[90]
3924,5	3,17	7	$5,6 \cdot 10^6$	korelacja wg [92]
3904,8	4,06	7	$7 \cdot 10^7$	[90]
FeI 5615,6	5,52	9	$3,8 \cdot 10^7$	[90]
4222,2	5,36	7	$1,4 \cdot 10^7$	korelacja wg [91]
4045,8	4,53	9	$5 \cdot 10^7$	[90]
3927,9	3,25	5	$1,1 \cdot 10^6$	korelacja wg [92] i [93]

Obliczone wartości stężeń atomów Ti i Fe można przeliczyć na prężności, zakładając stosowalność prawa Daltona. Prężność parcjalna rozpatrywanego składnika równa będzie ułankowi atomowemu dla danego składnika, pomnożonemu przez ciśnienie całkowite mieszaniny. Zakładając ciśnienie całkowite we wnętrzu strumienia plazmy równe 1 atm., prężność parcjalna np. atomów Ti wynosi $p_{Ti} = \frac{N_{Ti}}{N}$, gdzie N jest ogólną liczbą cząstek w 1 cm^3 . Z równania stanu gazowego mamy

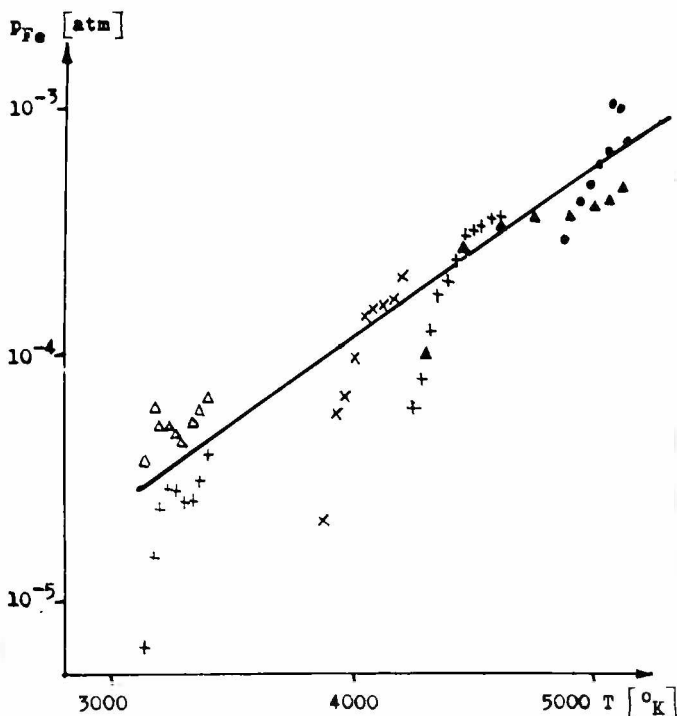
$$N = \frac{7,34 \cdot 10^{21}}{T \text{ [}^\circ\text{K]}}$$

Rysunki 31, 32, 33 i 34 zebrnąć można razem uzyskując zależność prężności parcjalnej Ti i Fe od temperatury, co pokazane jest na rys. 35 i 36. Oznakowanie punktów eksperymentalnych jest takie same, jak na wykresach pokazujących zależność stężenia atomów Ti i Fe od odległości od osi stru-

mienia plazmy w poszczególnych przekrojach.



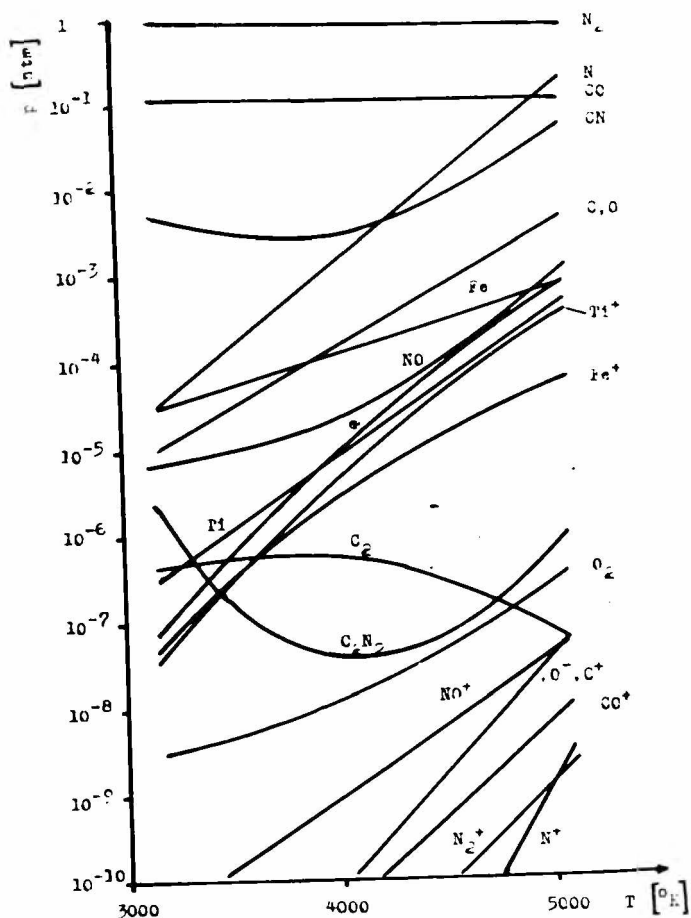
Rys. 35. Zależność prężności parcjanej atomów Ti od temperatury w strumieniu plazmy azotowo-węglowej, zawierającej produkty rozkładu ilmenitu.



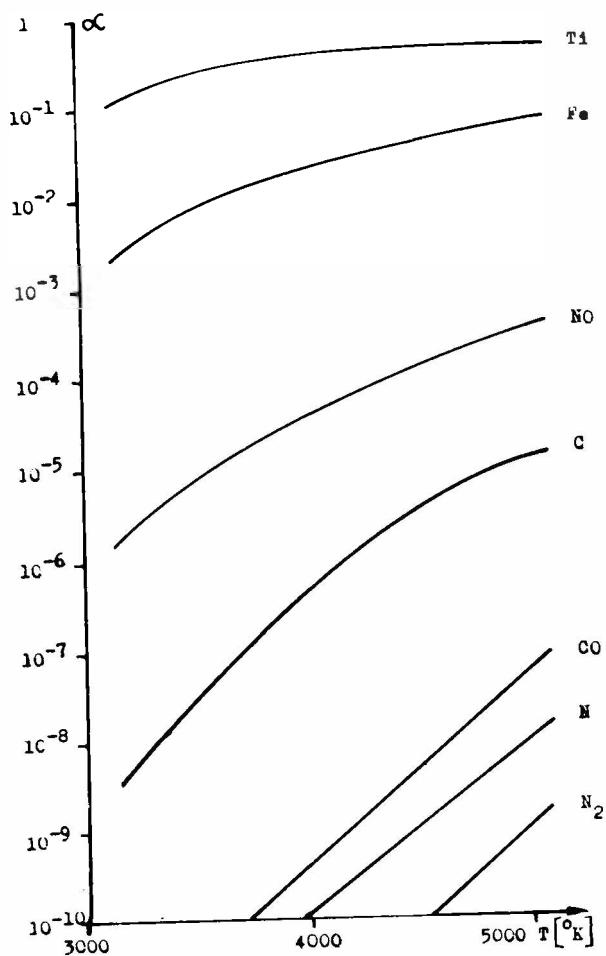
Rys. 36. Zależność prężności parcjanej atomów Fe od temperatury w strumieniu plazmy azotowo-węglowej, zawierającej produkty rozkładu ilmenitu.

Pełną zależność prężności pozostałych składników strumienia plazmy od temperatury wymaga zbilansowania produktów i substratów reakcji rozkładczego zgazowania ilmenitu w plazmie azotowej w obecności węgla, uwzględnienia stałych równowag jonizacji Ti oraz Fe i ewentualnie innych składników. Pomocne okazują się dane termodynamiczne dotyczące różnych reakcji chemicznych w wysokich temperaturach, obliczone metodami statystycznymi i opublikowane w formie tablic [94]. Rys. 37 pokazuje zależność prężności Ti i Fe od temperatury (rys. 35 i 36) oraz zależność prężności od temperatury dla następujących składników strumienia plazmy: N_2 i CO - obliczone z bilansu reakcji zgazowania ilmenitu, Fe^+ , Ti^+ oraz e - obliczone z podanych w tabelicy 6 stałych równowag jonizacji, N, C, O - obliczone na podstawie stałych równowag rozkładu termicznego N_2 i CO [94], NO, CN, C_2N_2 , O_2 , C_2 - obliczone na podstawie stałych równowag tworzenia tych molekuł z atomów [94], CO^+ , N^+ , N_2^+ , NO^+ , C^+ - obliczone na podstawie stałych równowag jonizacji CO, N, N_2 , NO, C [94] oraz O^- - obliczone na podstawie stałej równowagi reakcji przyłączenia elektronu do O [94]. Wyniki podane na rys. 37 posłużyły do obliczenia stopnia jonizacji Ti, Fe, NO, C, CO, N i N_2 w strumieniu analizowanej plazmy, w zależności od temperatury - co pokazano na rys. 38.

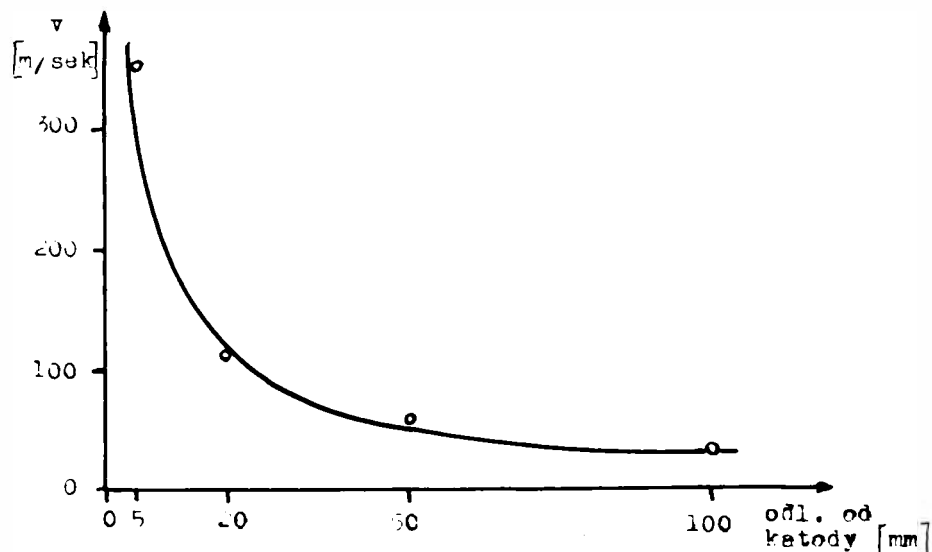
Wyliczając średnią temperaturę w każdym z analizowanych przekrojów strumienia plazmy, uwzględniając powierzchnię tych przekrojów oraz ilość produktów przepływających przez dany przekrój - wyliczono średnią prędkość strumienia plazmy i przedstawiono jako funkcję odległości od wylotu z katody. Pokazuje to rys. 39.



Rys. 37. Zależność prężności składników strumienia plazmy azotowo-węglowej, zawierającej produkty rozkładu ilmenitu, od temperatury.



Rys. 38. Zależność stopni jonizacji niektórych składników strumienia plazmy od temperatury.



Rys. 39. Średnia prędkość strumienia plazmy w zależności od odległości od wylotu z otworu katody.

2. 4. Analiza rentgenowska i chemiczna produktów rozkładczego zgaszania ilmenitu, zebranych w odbieralniku.

Produkty opuszczające plazmotron azotowy 30 kW zbierano w odbieralniku opisanym w rozdz. IV.1.2. Analizowano osobne produkty I - osadzone wskutek bezpośredniego kontaktu strumienia plazmy z chłodzoną rurą miedzianą, produkty II-osadzone w cyklonie (grubsze ziarna produktów skondensowanych w głębi strumienia plazmy lub, co jest bardziej prawdopodobne, produkty wyrzucone gwałtownie z krateru anody, które nie zdążyły wyparować w plazmie) oraz produkty III - zebrane w filtrze workowym. Wygląd zewnętrzny produktów był następujący:

- I - cienkie, spieczone blaszki barwy brązowo-czarnej,
- II - drobne, regularne kuleczki, wewnątrz puste, o metalicznym czarnym połysku,
- III - ultra-drobny, czarny, lekki proszek, rozszerzający się po lekkim podgrzaniu na powietrzu.

Około 60% produktów osadzało się w rurze, 30% w cyklonie, reszta zaś w filtrze workowym. Zdjęcia rentgenowskie proszkowe, na kamerze 57,3 mm przy użyciu promieniowania Cu K_α , wykazały we wszystkich trzech próbkach słabe linie TiC oraz Fe. Nie stwierdzono linii pochodzących od ilmenitu. Wykonano mikrografię elektronową, przy powiększeniu 12 000x, produktów opuszczających cyklon. Okazało się, że są to regularne kuleczki o średnicy 0,08 - 0,40 μ . Proste próby wykazały ferromagnetyzm wszystkich trzech frakcji.

Produkty I, II i III stapiano z KHSO_4 i analizowano kolorymetrycznie na zawartość Ti i Fe a także wagowo określano ilość SiO_2 . Za pomocą analizy elementarnej określano również ilości C oraz N w produktach. Działanie na produkty 1n kwasem siarkowym powodowało, zwłaszcza w próbce III, gwałtowne wydzielanie się gazów palnych, jak wskazywałby ich zapach, węglowodorów i prawdopodobnie wodoru. Fioletowe zabarwienie rôtworu po takim częściowym rozpuszczeniu świadczy o obecności w roztworze soli Ti^{+3} . Analizowano kolorymetrycznie rôtwory, otrzymane po gotowaniu produktów I, II, III w 1n H_2SO_4 przez 1/2 godziny, a także określano zawartość Ti i Fe w pozostałości. Wyniki analiz a także obliczeń bilansowych podaje tablica 15.

Tablica 15.

	I	II	III
Zawartość % w produkcie: SiO_2	3,8	0,2	
Ti	18,6	31,7	18,8
Fe	44,7	32,4	40,5
N	1,1	0,7	0,8
C	6,2	3,1	3,7
Rozpuszczalność % w 1n H_2SO_4	59,5	49,3	76,0
Do roztworu przeszło %: Ti	8,6	10,6	14,6
Fe	64,4	60,3	49,5
Zawartość % w pozostałości: Ti	31,6	52,2	32,2
Fe	9,2	5,8	11,9
Część % rozpuszczalna w 1n H_2SO_4 : Ti	27,4	16,6	59,0
Fe	86,0	91,0	93,0

2.5. Wyniki frakcjonowanej destylacji produktów rozkładu ilmenitu w plazmie.

Urządzenie opisane w IV.4. posłużyło do zbadania efektu rozdzielania produktów zgasowania ilmenitu, zawartych w strumieniu plazmy opuszczającym plazmotron 30 kW. Wykonano 4 doświadczenia destylacji produktów, w których centralna rura urządzenia podgrzewana była przez strumień płynącej w niej plazmy (około 11 kW) i dodatkowo grzana oporowo prądem:

I. 300 A (1,9 kW)

II. 600 A (6,8 kW)

III. 1050 A (20,5 kW)

IV. 1300 A (30,8 kW)

W ostatnim doświadczeniu centralna rura grzejna przedłużona była drugą rurą, chłodzoną, w celu zatrzymania lotnych produktów destylacji. Produkty zbierane były z rury, ważone i analizowane kolorymetrycznie na zawartość Ti i Fe. Rozkład masy produktów w rurze, w zależności od odległości od wylotu z katody podaje w % tablica 16.

Tablica 16.

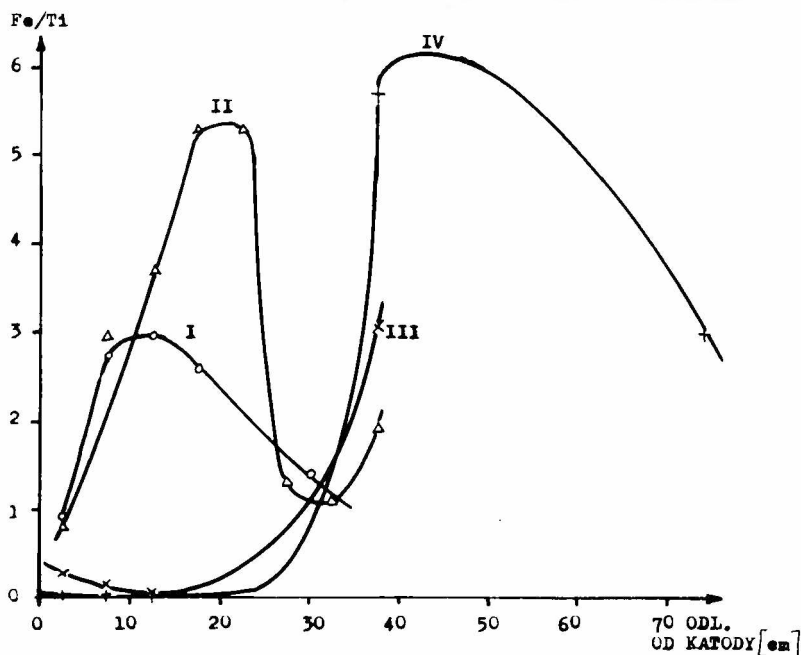
	frakcja	I	II	III	IV
1	0 - 5 cm	47,4	46,6	41,5	13,0
2	5 - 10	24,2	19,3	22,0	14,7
3	10 - 15	13,7	13,3	11,0	15,5
4	15 - 20	10,2	8,5	7,1	10,5
5	20 - 25	1,0	4,8	4,2	6,5
6	25 - 30	1,0	2,1	1,1	5,0
7	30 - 35	0,7	2,7	2,4	4,9
8	35 - 40	2,1	2,2	10,7	11,0
9 - 15	40 - 78				18,9

Wyniki analizy kolorymetrycznej niektórych frakcji podane są w tabelicy 17.

Tabela 17.

Doświadczenie	Frakcja	%Fe	%Ti
II	1	14,5	18,1
	2	20,2	6,8
	3	23,2	6,3
	4	24,2	4,6
	5	25,2	4,8
	6	25,5	19,6
	7	27,2	24,5
	8	18,5	9,6
III	1	5,9	21,6
	2	2,4	15,0
	3	0,7	12,9
	8	30,3	10,0
IV	1	0,9	29,5
	2	0,19	13,8
	3	0,16	11,0
	8	42,8	7,3
	15	31,9	10,8

Wyznaczone z analizy stosunki wagowe Fe/Ti w poszczególnych frakcjach pokazuje rys. 40. Jakościowa analiza chemiczna oraz analiza rentgenowska wykazały, że osadzone w rurze produkty są metalicznym żelazem oraz węglikiem tytanu. Początkowe frakcje w doświadczeniu III i IV składają się prawie wyłącznie z TiO_2 oraz węgla.



Rys. 40. Stosunek wagowy Fe/Ti w różnych frakcjach zebranych z urządzenia do destylacji produktów rozkładu ilmenitu w plazmie.

Wygląd zewnętrzny tych frakcji świadczy o tym, że temperatura w tej części urządzenia destylującego przewyższa temperaturę topnienia TiO ($3250^{\circ}C$), a więc jest wyższa od temperatury wrzenia żelaza ($3000^{\circ}C$). Analizy wykazały ponadto obecność niezwiązanego węgla od 60% w początkowych frakcjach próbki II do 20% we frakcjach końcowych. Gotowanie produktów w 1:1 HCl przez 15 min. powodowało prawie całkowite rozpuszczenie się żelaza zawartego w próbkach.

3. Rozkład TiO_2 w plazmie argonowej wytworzonej w plazmotronie o mocy do 12 kW.

Interpretacja wyników rozkładowego zgazowywania ilmenitu w plazmie azotowo-węglowej jest dosyć kłopotliwe ze względu na występowanie w plazmie aż pięciu pierwiastków: N, C, Ti, Fe, O, mogących tworzyć ze sobą co najmniej kilkanaście różnych

połączeń. Wydawało się więc celowym zbadanie cząstkowych równowag Ti - O, Fe - O oraz Fe - Ti - O w wysokich temperaturach. Zastosowana technika otrzymywania takich temperatur przy użyciu palnika plazmowego wyklucza zastosowanie tlenu jako gazu stabilizującego. Z dużym prawdopodobieństwem przyjąć można jednak tezę, że argon użyty jako medium stabilizujące będzie zachowywał się w stosunku do Ti, Fe i O jak gaz obojętny.

Do badania w/w równowag użyto plazmotronu stabilizowanego argonem, o mocy do 12 kW (rozdz. IV.1.2), eksploatowanego przy parametrach: prąd 360 A, napięcie między elektrodami 21,5 V (a więc moc 7,7 kW), przepływ argonu 6,9 Nl/min. Otrzymuje się w ten sposób stabilny jet argonowy.

Określano temperaturę w środku takiego strumienia, w pobliżu wylotu z plazmotronu, stosując metodę polegającą na określeniu profilu linii emisyjnej $H\beta$ 4861,3 Å (III.5.1.2.), pochodzącej z 10% mol. dodatku wodoru, wprowadzonego do strumienia plazmy argonowej przez komorę, znajdującą się przy anodzie i cztery skośne dyszki. Wykonano zdjęcie spektralne analizowanej części jetu i sfotometrowano linię $H\beta$ uzyskując zależność intensywności względnej I , pochodzącej od warstwy centralnej jetu od odstępów $\Delta\lambda$ od środka linii. Analizowano tylko zewnętrzne partie mocno rozszerzonej linii w przedziale $\Delta\lambda$: 12 - 46 Å. Posługując się metodą Dickermana [51] znaleziono natężenie pola elektrycznego $E_0 = 82,5$ kV/cm co odpowiada, zgodnie z własnymi obliczeniami funkcji $E_0(T)$ dla opisanej mieszaniny A - H_2 (rys. 10), temperaturze 15 500° K. Wprowadzenie do strumienia plazmy argonowej znacznych ilości wodoru jako indikatora termometrycznego powoduje ochłodzenie tego strumienia. Spodziewać się można, że temperatura strumienia samego argonu będzie wyższa o około 2500° K, to znaczy wynosi około 18 000° K.

Przy zastosowaniu azotu jako gazu stabilizującego ten sam plazmotron osiąga przy mocy 12 kW temperaturę maksymalną $16\ 000^{\circ}\text{K}$ [47]. Wynik ten uzyskano stosując metodę pomiaru względnej intensywności wzdłuż linii NI 4935 Å, zgodnie z opisem w rozdz. III.5.1.1.2.

Do strumienia plazmy argonowej wprowadzano za pomocą urządzenia wirnikowego, opisanego w IV.3.2., równomiernie, znane ilości bardzo drobnego proszku TiO_2 o średnicy $0,5 - 1\ \mu$. Pył TiO_2 unoszony z urządzenia wirnikowego przez dodatkowy strumień argonu, stanowiący $1/3$ część głównego strumienia stabilizującego, dostawał się do komory wyrównawczej, unieszczonej przy anodzie plazmotronu, skąd czterema skośnie nawierconymi dyszkami podawany był do strumienia plazmy argonowej. Doświadczenia nad rozkładem TiO_2 w płamie argonowej prowadzono przy dodatku TiO_2 w ilości $4 \cdot 10^{-3}\%$ mol.

3.1. Analiza spektralna jakościowa plazmy argonowej zawierającej dodatek TiO_2

Strumień plazmy argonowej, opuszczającej plazmotron odwzorowywano na szczelinie spektrografu PGS-2 i rejestrowano widmo emisyjne w zakresie 4050-4900 Å. Spektrogramy analizowano wizualnie przy użyciu tablic [79] i [80]. W pobliżu wylotu z anody palnika plazma emituje silne i bardzo rozszerzone linie AI oraz średnio mocne linie AII. Dodatek TiO_2 powoduje pojawienie się bardzo silnych linii TIII oraz słabszych od nich linii TI. Pojawia się również linia OI 4368.3 Å. Linie wymienionych atomów i jonów leżą na silnym widmie ciągłym, tzw. kontinuum elektronowym, pochodzącym z rekombinacji jonów z elektronami.

Spektrogramy coraz to dalszych części jetu plazmowego

wykazują zmniejszenie intensywności AII, AI, OI, TIII oraz kontinuum elektronowego, pojawiają się natomiast pasma cząsteczkowe TiO. Część jetu znacznie oddalonego od wylotu emituje już tylko linie pochodzące od TiI, słabe linie TIII oraz pasmo TiO.

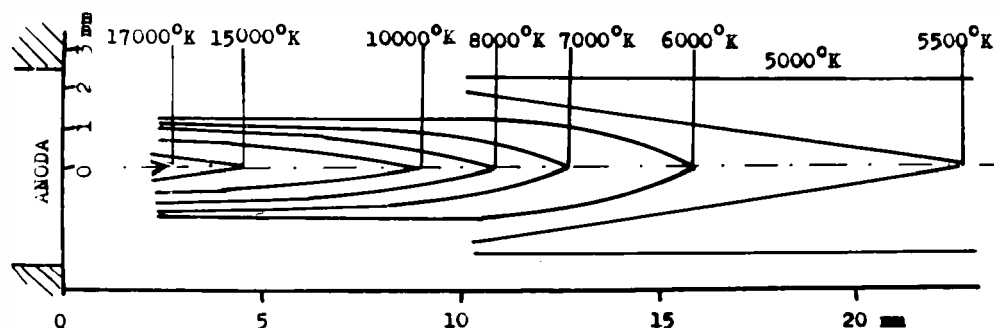
3.2. Określenie temperatur w różnych przekrojach strumienia plazmy

Do określenia temperatur w strumieniu plazmy argonowej zawierającej dodatek TiO_2 wykorzystano spektralną metodę opartą na porównywaniu intensywności względnych linii TiI, podobnie jak przy określaniu temperatur w strumieniu plazmy azotowo-węglowej z dodatkiem ilmenitu (V.2.2.). Zastosowano spektrograf siatkowy PGS-2 i technikę pomiarowo-obliczeniową już wcześniej opisaną. Użycie spektrografu o znacznej rozdzielczości ułatwiło swobodniejszy wybór linii spektralnych nadających się do fotometrowania w celu określenia temperatury i podwyższyło dokładność pomiarów. Wybrane linie TiI oraz stałe potrzebne do wyznaczania temperatur a także stężeń atomów Ti podaje tablica 18.

Tablica 18.

λ [Å]	E [eV]	gf [92]	g	A_{ab}
4617,27	4,41	3400	9	$6 \cdot 10^7$ [90]
4623,10	4,40	1700	7	$3,8 \cdot 10^7$ korelacja własna wg
4656,47	2,65	70	7	$1,55 \cdot 10^6$ " [92] "
4667,59	2,67	91	9	

Wyznaczone temperatury strumienia plazmy w przekrojach oddalonych od wylotu z palnika o 2,7, 5,4, 8,1, 10,8, 16,2 i 21,6 mm. Wyniki te posłużyły do sporządzenia pełnej charakterystyki temperaturowej jetu plazmowego, co pokazano na rys. 41.



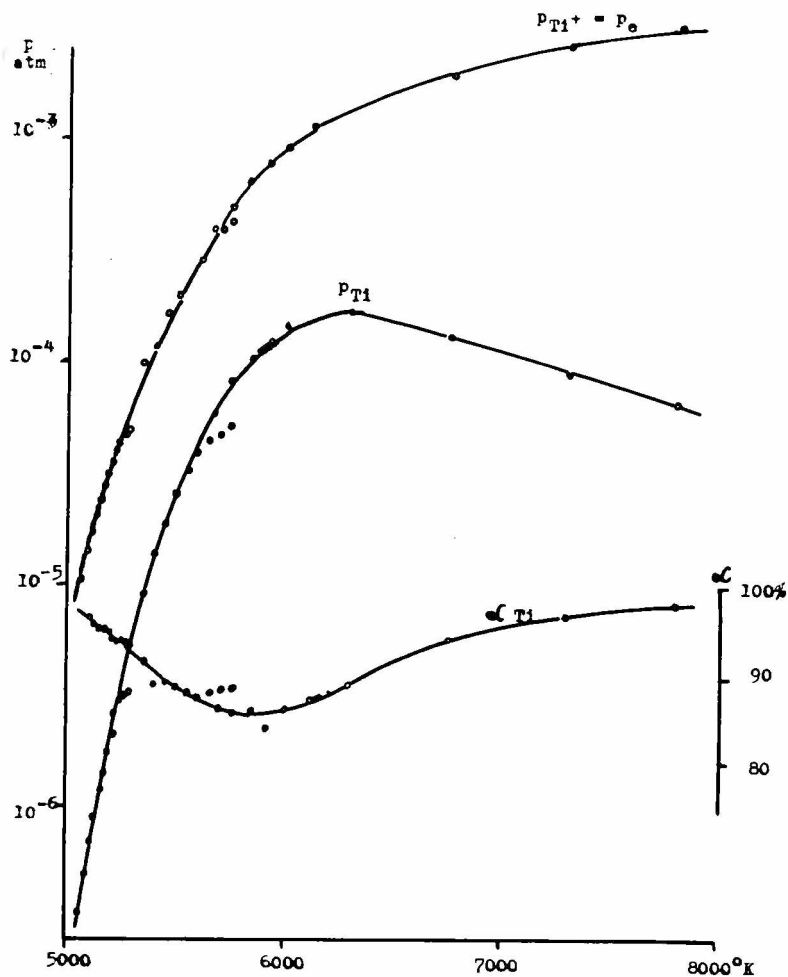
Rys. 41. Izotermny w strumieniu plazmy argonowej z dodatkiem TiO_2 .

3.3. Określenie stężenia Ti , Ti^+ i elektronów w plazmie

stopień jonizacji atomów Ti .

Określono stężenie atomów Ti w plazmie argonowej metodą spektralną przez fotometrowanie wybranych linii $TiII$ o znanych stałych: E , g , λ_{ab} , λ , (tablica 18). Podstawy teoretyczne oraz konkretny przykład obliczeń podano wcześniej. Ze względu na możliwość nieustalenia się równowagi rozkładu TiO_2 w plazmie w przekrojach bliskich wylotu z plazmotronu, spowodowaną krótkim czasem zetknięcia się drobnych ziaren TiO_2 z plazmą, analizowane tylko przekroje jetu oddalone bardziej od wylotu z plazmotronu (trzy ostatnie przekroje). Znalezione prężności atomów Ti w zależności od temperatury przedstawiono na rys.

42. Stosując równanie Eggerta-Saha (17), (18) obliczono prężność Ti^+ oraz elektronów w plazmie argonowej a następnie wyznaczono stopień jonizacji atomów Ti . Wyniki te przedstawione są na tym samym rys. 42.



Rys. 42. Ciężność składników plazmy argonowej zawierającej dodatek $4 \cdot 10^{-3}$ % mol. TiO_2 . Stopień zjonizowania atomów Ti.

4. Rozkład Fe_2O_3 w plazmie argonowej

Do badania reakcji chemicznych zachodzących w wysokich temperaturach między żelazem a tlenem zastosowano Fe_2O_3 zamiast FeO , trudnego do otrzymania i manipulacji. Podobnie jak w przypadku badanego rozkładu TiO_2 , drobny proszek Fe_2O_3 o ziarnach $0,5 - 1\mu$ wdmuchiwno do plazmy argonowej. Dodatek Fe_2O_3 w stosunku do argonu wynosił $3 \cdot 10^{-3}$ % mol. Jet opuszczający plazmotron odwzorowywano na szczelinie spektrografu PGS-2. Analiza spektralna jakościowa wykazała

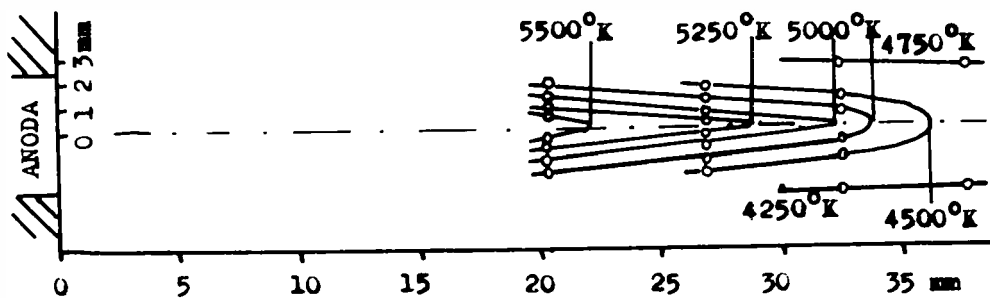
istnienie linii AI, AII, FeI, FeII i CI, nałożonych na spone kontinuum elektronowe - w przekrojach strumienia blisko oddalonych od wylotu z plazmotronu. Rejonu jetu oddalone znacznie od wylotu emitowały jedynie linie FeI. Określono temperatury w kilku dalszych przekrojach strumienia plazmy, metodą względnych intensywności paru linii spektralnych. Posłużono się tu liniami emisyjnymi FeI, dość znacznie różniącymi się energią wzbudzenia. Stałe dla tych linii zgrupowane są w tabelicy 19.

Tabela 19.

$\lambda [\text{\AA}]$	$\bar{\epsilon} [\text{eV}]$	gf wzgl.	gf wzgl. w przeliczeniu na [91]	g	A_{ab}
4216,19	2,93	2,14 [92]	2,3	9	$1,6 \cdot 10^4$
4219,36	6,48	25800 [91]		13	
4227,43	6,24	22300 [91]		13	
4247,43	6,26	9680 [91]		11	$6,5 \cdot 10^7$
4375,93	2,82	0,001 [90] 4,4 [92]	4,7	11	$3 \cdot 10^4$ [90]
4427,31	2,84	4,3 [92]	4,6	9	
4442,34	4,97	644 [91]		5	
4443,20	5,62	12750 [91]		3	
4602,94	4,16	120 [92]	140	11	

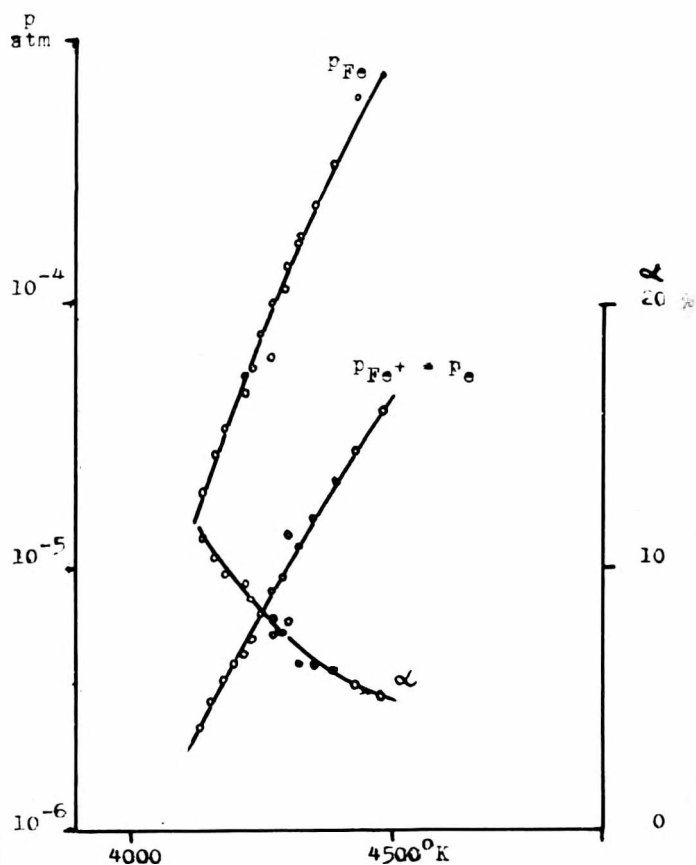
A_{ab} dla linii 4216,18 i 4247,43 obliczone posługując się gf wzg. według [92]

Z określonych rozkładów temperatur w analizowanych przekrojach sporządzono izotermy w chłodniejszej części jetu plazmowego zawierającego Fe_2O_3 , co pokazuje rys. 43.



Rys. 42. Izotermie w strumieniu plazmy argonowej z dodatkiem Fe_2O_3 .

Ze pomocą metody spektralnej określono prężność parcjalną atomów żelaza w dwóch ostatnich przekrojach strumienia plazmy. Pozwoliło na następnie obliczyć prężność parcjalną jonów Fe^+ oraz elektronów, wykorzystując równania Saggerta-Saha. Obliczono również stopień zjonizowania atomów żelaza. Powyższe parametry przedstawiono na rys. 44 w zależności od temperatury.



Rys. 44. Prężność składników plazmy argonowej zawierającej dodatek $3 \cdot 10^{-3}\%$ mol. Fe_2O_3 . Stopień zjonizowania atomów żelaza.

5. Rozkład ilmenitu w plazmie argonowej

Badania nad rozkładem ilmenitu w plazmie argonowej przeprowadzono przy użyciu syntetycznego substratu, nie zawierającego żadnych domieszek, występujących w ilmenicie (Travancore).

Stechiometryczna mieszanina $TiO_2 + Fe_2O_3 + Fe$ ogrzewana była kilkadziesiąt godzin w ampułkach kwarcowych lub żelaznych w temperaturze $900 - 1100^\circ$. Otrzymany produkt analizowano rentgenowską metodą proszkową, która wykazała istnienie tylko jednej fazy: ilmenitowej. Gotowanie produktu z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi nie powodowało przejścia żelaza do roztworu, co również świadczy o całkowitym przereagowaniu mieszaniny substratów. Otrzymany syntetyczny ilmenit mielono a następnie klasyfikowano w strumieniu powietrza zbierając frakcję o siazkach $0,5 - 1 \mu$.

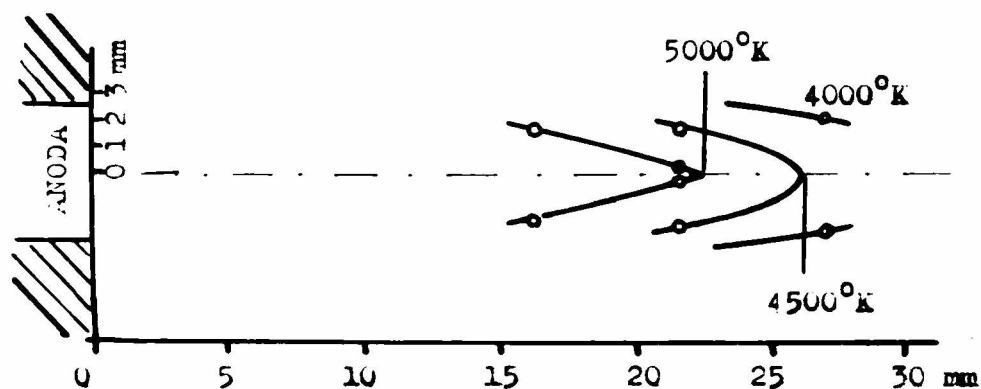
Ten drobny proszek wdychiwano do plazmy argonowej używając podajnika ślimakowego i urządzenia wirnikowego do zawieszania pyłów w gazie. Warunki pracy urządzeń podających zapewniały równomierny dodatek $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol $FeTiO_3$ do plazmy argonowej.

Jet plazmowy odzorowywano na szczelinie spektrografu PG -2, a otrzymane spektrogramy posłużyły do analizy jakościowej tego strumienia, określenia temperatur w trzech chłodniejszych jego przekrojach, a także do określenia prężności atomów Fe i Ti w plazmie.

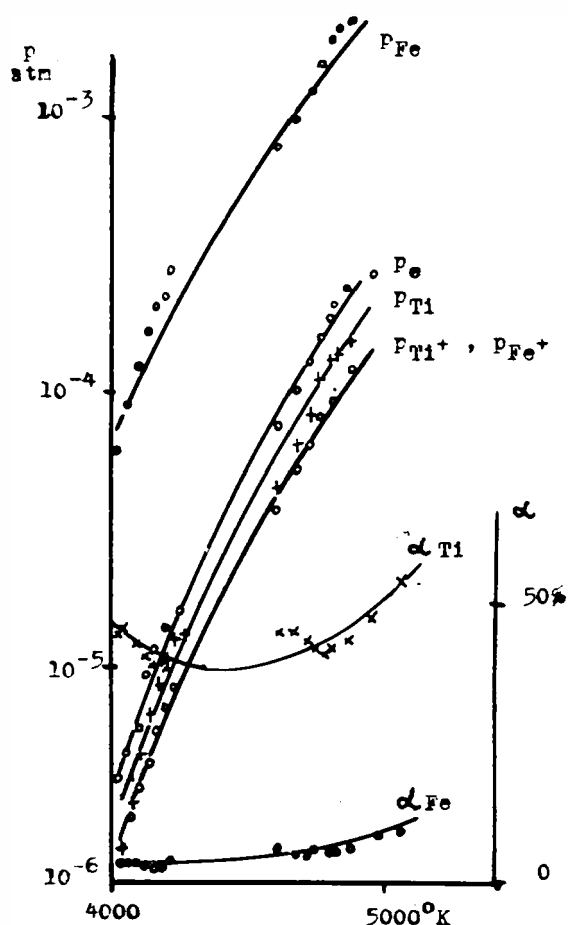
Jakościowa analiza spektralna przekrojów blisko leżących wylotu z plazmotronu wykazała istnienie linii emisyjnych TiI, TiIII, FeI, FeII, Al, AlI i OI, nałożonych na mocne kontinuum elektronowe. Rejonny położone daleko od wylotu z plazmotronu emitowały tylko linie TiI, FeI oraz pasmo TiO.

Posługując się liniami FeI, wymienionymi w tabelicy 19 określono temperatury w trzech "zimnych" przekrojach strumienia

plazmy i sporządzono częściową charakterystykę temperaturową tego strumienia, co pokazuje rys. 45.



Rys. 45. Izotermy w strumieniu plazmy argonowej z dodatkiem FeTiO_3 .



Rys. 46. Prężności składników plazmy argonowej zawierającej dodatek $1,2 \cdot 10^{-2}\%$ mol. FeTiO_3 . Stopień zjonizowania Fe i Ti.

Fotometrująco linie emisyjne FeI i TiI określono prężności parcjalne atomów Fe i Ti w plazmie. Obliczono następnie prężności Ti^+ , Fe^+ oraz elektronów, jak również stopnie zjonizowania Fe i Ti. Wyniki .

te przedstawiono na rys. 46.

VI. DYSKUSJA WYNIKÓW

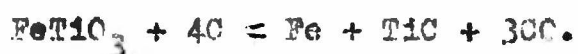
1. Obliczenia termodynamiczno-statystyczne

Pracochłonne obliczenia dokonane dla Ti , Ti^+ , Ti^{++} , Fe , Fe^+ , Fe^{++} , A , A^+ i TiO pozwalają na wykorzystanie wyników do określenia stężenia tych cząstek w plazmie na drodze spektralnej, wykorzystując wzory (2) i (11). Znajomość sum stanów elektronowych pozwoli na wyliczenie wielu funkcji termodynamicznych tych cząstek, Ostatnio pojawiają się takie prace np. dla plazmy azotowej [95], powietrznej [96], wodcrowej [97] lub powietrzno-węglowej [98]. Wykresy statystycznych rozkładów konfiguracji elektronowych w atomach lub jonach Fe , Fe^+ , Ti i Ti^+ w zależności od temperatury (rys. 19 - 22) podane zostały jako uboczne wyniki obliczeń termodynamiczno-statystycznych. Wydaje się, że posłużąc się nimi można do przewidywania własności chemicznych tych cząstek. Obliczone stałe równowag jonizacji termicznej Fe , Fe^+ , Ti , Ti^+ i A , podane w tabelicy 6, pozwalają na określenie stopnia jonizacji tych składników w plazmie. Uwzględnienie czynnika, zawierającego stosunki sum stanów elektronowych $\frac{Q_i(T)}{Q_A(T)}$ (wzór 17 i 18) wprowadza do równania Eggerta-Saha poprawkę, bez uwzględnienia której (jak to często stotkaliśmy w literaturze) wyniki stałych równowag jonizacji byłyby obciążone błędami dochodzącymi do kilkudziesięciu procent.

2. Rozkładowe zgasowanie ilmenitu w plazmie azotowej w obecności węgla, w urządzeniu o mocy do 30 kW.

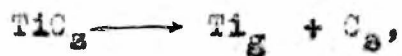
Jakościowe obserwacje spektralne strumienia plazmy, pochodzącej z kontaktu łuku wysokiej intensywności z ilmeni-

tem nasuwają odrazu wnioski, że minerał ten ulega rozkładowi. Grafitowa anoda, knotowana minerałem, po pracy w plazmotronie miała krater o głębokości ok. 1 cm, wyłożony nie ciągłą warstwą czarnej, zastygniętej, twardej substancji. Analiza wykazała, że jest to TiC z minimalną zawartością żelaza. Oznacza to, że w kraterze anody zachodzi reakcja karbotermicznej redukcji ilmenitu:



Obliczenia bilansujące wskazują, że objętość wydzielonego CO jest ok. 2,2 N l/min. Obecność stopniowego TiC świadczy przede wszystkim o temperaturze w kraterze, która musi być wyższa niż 3250°. W tej temperaturze objętość wydzielonego tlenka węgla jest 0,1 l/sek. Biorąc pod uwagę przekrój otworu krateru równy 0,8 cm² wyliczyć można szybkość wypływu CO wynoszącą 1,2 m/sek. Temperatura w kraterze przewyższa temperaturę wrzenia powstającego w reakcji żelaza (3000°), które w postaci par opuszcza krater. Opuszczając go również inne lotne produkty, a uchodzące pary i gazy nie zajmują całego przekroju krateru, przedzierając się raczej przez warstwę cieczy. Tak więc szybkość wypływu gazowych produktów reakcji z anody dochodzić może do kilku m/sek, co powoduje erupcję stopionego materiału z krateru anody. Krople cieczy o średnicy do paru mm dostają się do przestrzeni łukowej, gdzie temperatura jest znacznie wyższa i porwane stabilizującym strumieniem azotu wydostają się przez otwór w katodzie na zewnątrz plazmotronu.

Temperatura wrzenia TiC, cytowana wszędzie w najnowszej literaturze, pochodzi z pracy [99], wykonanej w 1919 roku i wynosi 4300°. Trudno jest zdefiniować nawet wrzenie TiC. Wiadomo, że w fazie stałej następują reakcje:



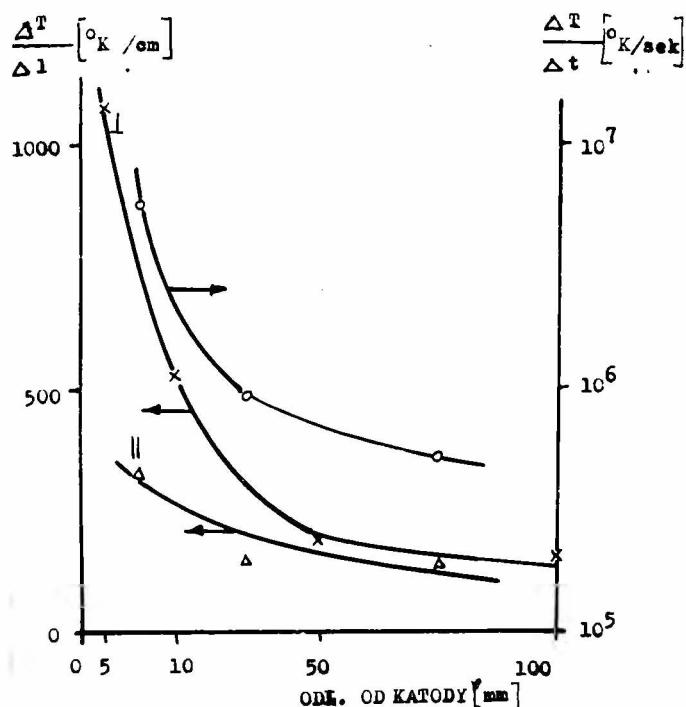
która badana była w zakresie 1700 - 1900° [100] i w zakresie 2110 - 2310° [101]. Tytan sublimuje z węglika, wzbogacając tym samym fazę stałą w nadmiar węgla. W paracach [100] i [101] podane są zależności empiryczne $p_{\text{Ti}} = f(T)$, z których obliczyć można temperatury wrzenia odpowiednio 15 800° K i 4030° K. Oczywiście ekstrapolacja z tak wąskiego przedziału temperatur obciążona jest dużym błędem. Przypuszczać jednak należy, że temperatura wrzenia TiO leży powyżej 4300° K.

Obliczono czas przebywania kuleczek opuszczających plazmotron w strumieniu plazmy do odległości 50 mm od katody (czyli do temperatury 4300° K). W tym celu przekształcono zależność szybkości skłaniania plazmy od odległości ($v = f(l)$ rys. 39) na współrzędne $1/v = f(l)$ i scałkowano powierzchnię pod przebiegiem tej funkcji. Okazało się, że czas ten wynosi $6 \cdot 10^{-4}$ sek. Oszacowano również czas przelotu kuleczki z krateru do katody na $4,5 \cdot 10^{-3}$ sek. W sumie kulka z TiO przebywa w obszarze, gdzie mogłaby wyparować, nie dłużej niż $5 \cdot 10^{-3}$ sek, co jest czasem zbyt krótkim, aby mogła ona wyparować lecąc w dodatku współpródo w ze strumieniem plazmy i tracąc duże ilości ciepła na proces parowania i głównie na wypromieniowywanie widna ciągłego. Tak więc staje się zrozumiała obecność w strumieniu plazmy, mimo wysokiej temperatury, kuleczek stopionych produktów, wyrzuconych z krateru. Kuleczki te, zebrane w cyklonie urządzenia odbierającego wykazują niską wytrzymałość mechaniczną, spowodowaną tym, że wewnątrz są puste. Prawdopodobnie wrzenie żelaza zawartego w kuleczce powoduje wzrost ciśnienia wewnątrz niej i w rezultacie jej rozpadu. Pary żelaza wydostają się nazewnątrz kulki przez widoczne otwory w jej powierzchni.

Z powyższej dyskusji widać, że gros parowania zachodzi

w kraterze anody i w strumieniu plazmy wewnątrz plazmotrona, gdzie czas zetknięcia jest około 4,5 msek. O rząd krótszy czas zetknięcia fazy ciężkiej ze strumieniem plazmy poza palnikiem nie wpływa zasadniczo na proces parowania. Niestety budowa plazmotronu uniemożliwiała spektralne obserwacje jego wewnętrznej, łukowej części, co mogłoby powyższe wywody potwierdzić.

Wylatujący strumień plazmy ochładza się stosunkowo szybko na drodze promieniowania, przy czym najszybciej ochładzają się warstwy zewnętrzne (rys. 30). Strumień ten, o średnicy początkowej niewiele większej od otworu w katodzie, na skutek ekspansji ciśnieniowej rozszerza się i w końcu zajmuje cały, dostępny przekrój metalowej rury, która osłania strumień od atmosfery. Gradient temperaturowy strumienia, równoległy do osi, wynosi przy wylocie powyżej $300^{\circ}/\text{cm}$ zaś nieco dalej około $150^{\circ}/\text{cm}$. Gradient poprzeczny wynosi w pierwszym przekroju około $1000^{\circ}/\text{cm}$, drugim 400, trzecim - 200 i czwartym - $150^{\circ}/\text{cm}$. Wyliczyć stąd można szybkość schładzania w ruchu równoległym do osi, co przedstawione zostało na rys. 47.



Rys. 47. Poprzeczny i podłużny gradient temperaturowy oraz szybkość ochłodzenia strumienia plazmy azotowo-węglowej z domieszką ilmenitu, w zależności od odległości od katody.

Jak widać są to kolosalne szybkości chłodzenia. Znaczący należy, że przy użyciu dyszy de Laval'a osiąga się jeszcze większe szybkości chłodzenia, rzędu 10^7 °/sek. Ale średnia liczba zderzeń jednej cząstki w czasie 1 sek \bar{z} będzie; [102]:

$$\bar{z} = 4 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi r^2 \cdot \bar{v} \cdot N \quad (34)$$

gdzie r - promień cząstki, N - ilość cząstek w 1 cm^3 , \bar{v} - pierwiastek kwadratowy średniego kwadratu prędkości cząstki. Ale

$$(\bar{v})^2 = \frac{3kT}{m} \quad (35)$$

gdzie k - stała Boltzmana, T - temperatura bezwzględna, m - masa cząstki. 90% wszystkich cząstek stanowi N_2 i dla tej cząstki przeprowadzono obliczenia, które wykazały, że średnia liczba zderzeń jednej cząstki w czasie 1 sek wynosi w analizowanej plazmie $1,7 \cdot 10^9$ w temperaturze 3000° K , $1,5 \cdot 10^9$ w temperaturze 4000° K i $1,3 \cdot 10^9$ w temperaturze 5000° K . Widać więc, że ilości zderzeń przewyższają o około 3 rzędy szybkość schładzania, co dostarcza przypuszczeń, że równowaga termodynamiczna opisana rozkładem MB zdąży się ustalić. Znany to, że istniejący rozkład atomów między różne stopnie wzbudzenia jest równowagowy, co umożliwia określenie temperatury metodą Ornsteina, określenie stężeń atomów Fe i Ti a także obliczenie prężności parcjanej Fe^+ , Ti^+ i elektronów przez zastosowanie równań Eggerta-Saha. Reasumując: właściwy proces parowania zachodzi w kraterze anody oraz w przestrzeni łukowej palnika. Szybkoschładzający się strumień opuszczający plazmotron jest zrównoważony termodynamicznie, a zmniejszające się z temperaturą, znalezione prężności Fe i Ti świadczą o zachodzeniu reakcji chemicznych w plazmie. Przedstawiony na rys. 35 i 36 przebieg pręż-

ności parcjalnej Ti i Fe od temperatury pokazuje, że w miarę schładzania strumienia plazmy i to prawie obojętnie czy w kierunku wzdłuż osi jetu, czy też prostopadle do niej (po odrzuceniu zewnętrznych warstw strumienia plazmy) następuje zmniejszenie prężności par Ti i Fe, przy czym nachylenie prostej w tym ostatnim przypadku jest mniejsze. Gdyby parowanie porwanych kuleczek było bardzo intensywne, to następowałby wzrost prężności w miarę schładzania się plazmy w jej ruchu równoległym od osi, gdyż temperatura, przynajmniej do odległości 50 mm od katody przewyższa temperaturę wrzenia TiO , a tym bardziej Fe. Tak jednak nie jest. Zachodzą więc reakcje chemiczne, w których zużywają się oba metale. Obserwacje spektroskopowe jakościowe wskazują, że w miarę schładzania strumienia plazmy wzrasta intensywność pasm emisyjnych TiO i FeO , przy w przybliżeniu stałych intensywności pasm CH i C_2 . Niemożliwe jest jednak określenie prężności TiO i FeO na podstawie tych pasm z powodu nieznanego prawdopodobieństwa spontanicznej emisji stanów wzbudzonych tych molekuł. Istnienie TiO i FeO w fazie gazowej przy znacznym nadmiarze węgla wydaje się na pozór niemożliwe, daje się jednak wytłumaczyć. W strumieniu plazmy około 10% ciśnienia całkowitego pochodzi od CO , który przy temperaturach panujących w analizowanym strumieniu plazmy jest częściowo zdysocjowany termicznie.

Prężność tlenu wyliczona według [92] jest stosunkowo wysoka, co umożliwia tworzenie molekuł TiO i FeO . Nie są znane zmiany potencjału termodynamicznego tworzenia tych związków w fazie gazowej czy nawet ciekłej. Obarczona dużym błędem ekstrapolacja tej funkcji z danych dostępnych dla stałych TiO i FeO prowadzi do wniosku, że w temperaturze strumienia plazmowego ΔG reakcji tworzenia tych związków jest jeszcze mniejsze od zera. Według danych spektralnych zebranych

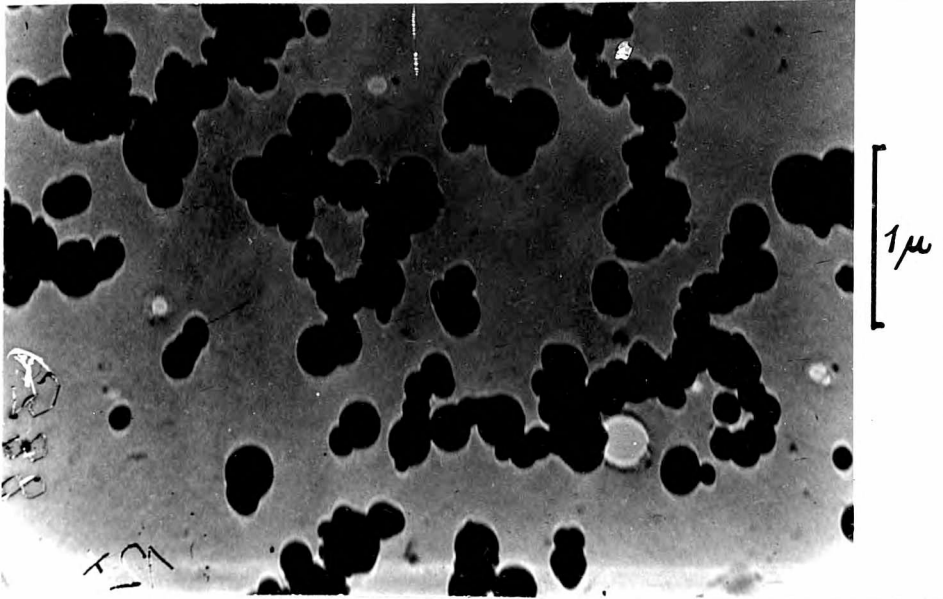
przez Gaydona [103] energia dysocjacji termicznej FeO wynosi 4 ± 1 eV, zaś dla TiO: $5,5 \pm 1$ eV. Herzberg [1] podaje odpowiednio 4,8 eV i 6,9 eV. Oprócz tworzenia TiO i FeO w strumieniu plazmy zachodzić mogą jeszcze reakcje tworzenia innych prostych molekuł w rodzaju TiN, TiC, FeN czy FeC. Choć wymienione związki nie są znane w fazie gazowej (dotychczas!), to nie można z całą pewnością wykluczyć ich istnienia. Na przykład próby wykrycia TiN w parach, podczas parowania stałego azotku w spektrometrze masowym były negatywne [104], ale pary te bombardowano elektrodami, co spowodować mogło rozkład nietrwałej molekuly TiN. Jak dotychczas nie zauważono również molekuly TiN na drodze spektrograficznej. Nie jest wykluczone, że nawet niskie stany wzbudzone tej hipotetycznej molekuly prowadzą do jej rozkładu. Także udowodnione nawet fakty świadczące przeciwko istnieniu takiej molekuly w fazie gazowej w stosunkowo niskich temperaturach nie mogą być rozciągnięte na obszar wyższych temperatur, gdzie elektrony walencyjne atomu Ti opisywać należy innymi liczbami kwantowymi (rys. 21), co równocześnie zmienia radykalnie własności chemiczne atomu. Przytoczone rozumowanie może być słuszne również w odniesieniu do innych możliwych prostych połączeń.

O złożoności procesów przebiegających w strumieniu plazmy azotowo-węglowej z dodatkiem ilmenitu może przekonywać rys 37, przedstawiający prężności różnych składników w tej plazmie w zależności od temperatury. Oszacowano prężności tylko 21, z pośród większej ilości możliwych komponentów: H_2 , N, CO, CN, C, O, Fe, NO, e, Ti, Ti^+ , Fe^+ , C_2 , C_2N_2 , O_2 , NO^+ , O^- , C^+ , CO^+ , N_2^+ oraz N^+ .

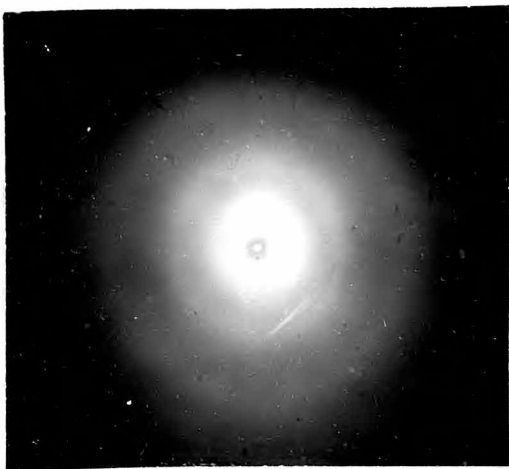
Analiza produktów osadzonych w odbieralniku tylko w przybliżonym stopniu może wyjaśniać reakcje zachodzące

w strumieniu plazmy. Frakcja I zebrana ze ścianek rury odbieralnika, o składzie przedstawionym w tablicy 15, powstała w wyniku skraplania się produktów zawartych w strumieniu plazmy, przylepiania się kropli, które nie zdążyły wyparować a także wskutek reakcji między osadzającymi się produktami lub między warstwą a gazem (CO, C_2 ... itp.). Temperatura tej warstwy może być na tyle wysoka, aby takie reakcje zachodziły, gdyż pierwsze osadzone produkty skutecznie cieplnie izolują narastającą warstwę od ścianki chłodzonej rury. Obserwacje mikroskopowe frakcji wykazały rzeczywiście, że powierzchnia warstwy jest nadtopiona i przyklejone są do niej drobne, czarne kulki o metalicznym połysku. Analiza chemiczna frakcji I wykazuje stosunkowo najwyższy stopień nawęglenia i niazotowania (tablica 15). Frakcja II zebrana w cyklonie złożona jest z kuleczek materiału wyrzuconego z krateru anody, który nie zdążył wyparować w plazmie, oraz z substancji skondensowanej na zimnych ścianach cyklonu lub skondensowanych w głębi strumienia plazmy i przywartych do tych ścian. Najbardziej interesującą jest frakcja III, zebrana na filtrze workowym, będąca ultradrobnym, czarnym pyłem, rozżarzającym się po podgrzaniu na powietrzu. Frakcja ta w całości składa się z produktów skondensowanych w głębi strumienia plazmy. Wskazuje na to rys. 48, będący mikrografią elektronową produktów wchodzących do filtra workowego. Ze zdjęcia, powiększonego 24000 x wynika, że średnica drobnych, regularnych kuleczek wynosi $0,08 \mu - 0,4 \mu$. Wykonane dyfrakcyjne zdjęcie elektronowe (rys. 49) wykazało trzy, bardzo rozmyte linie, co świadczy o niecałkowitym uporządkowaniu strukturalnym analizowanej substancji. Wyniki analizy chemicznej frakcji I, II i III, zebrane w tablicy 15 oraz

wyniki badań rentgenowskich tych frakcji, wskazujące na obecność metalicznego żelaza oraz węgla tytanu, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:



Rys. 48. Mikrografia elektronowa produktów zgazowania ilmenitu w plazmie, wchodzących do filtra workowego. Powiększenie 24000x.



Rys. 49. Dyfraktogram elektronowy frakcji III (40 kV).

1). We wszystkich trzech frakcjach ilość żelaza przewyższa całkowitą ilość tytanu. Takie wzbogacenie frakcji w żelazo musi być zbilansowane wzbogaceniem w tytan ultradrobnych produktów, przechodzących w postaci dymu przez filtr workowy.

2). Zawartość węgla i azotu we frakcjach umożliwia związaną Ti jako TiC i TiN w maksymalnej, sumarycznej ilości 100% we frakcji I, 45% w II i 95% we frakcji III.

3). Stosunkowo duża część zawartego we frakcjach Ti ulegającego rozpuszczeniu (15 - 60%) w rozcieńczonym roztworze H_2SO_4 świadczy o obecności metalicznego tytanu lub silnie zdefektowanych kryształów TiO, TiC czy TiN. Bardziej prawdopodobna jest wersja druga, mimo że wymienione związki nie ulegają według [85] działaniu tego odczynnika. Znane są jednak przykłady pewnych tlenków, posiadających po przeróbce w strumieniu pazy anormalną rozpuszczalność w kwasach mineralnych [8].

Obecność TiC i Fe w produktach rozkładu ilmenitu w plazmie azotowo-węglowej nie ulega więc wątpliwości. Nasuwają się od razu różne możliwości rozdzielania tej mieszaniny jak na przykład sposób magnetyczny lub wybiórcze procesy chemiczne. Stwarza to perspektywy opracowania nowej, łatwiejszej technologii otrzymywania węgliku tytanu wprost z ilmenitu.

3. Frakcjonowana destylacja produktów rozkładczego zgazowania ilmenitu w plazmie.

Doświadczenia opisane w punktach IV.4 i V.2.5 miały na celu praktyczne sprawdzenie koncepcji rozdzielania produktów zgazowania ilmenitu na gorących ścianach odbieralnika. Jak wcześniej zaznaczono, gros produktów występuje w postaci metalicznego żelaza i węgliku tytanu, które różnią się kolo-

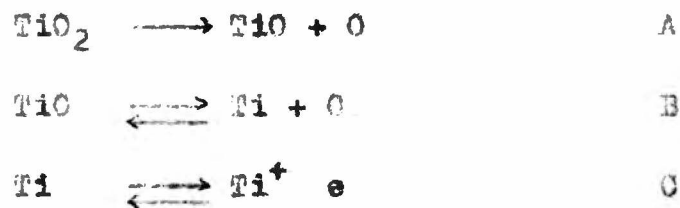
salnie lotnością, temperatura wrzenia Fe wynosi 3000° , a przy tej temperaturze TiC nie ulega jeszcze stopnieniu (temp. topnienia 3250°). Specjalne urządzenie do wysokotemperaturowej destylacji (rys. 18) umożliwiło osiągnięcie tych temperatur i praktyczne rozdestylowanie produktów rozkładu ilmenitu w plazmie (dośw. IV, tablica 17). Maksymalne zagęszczenie TiC nastąpiło we frakcji 2 i 3 (tablica 17), gdzie TiC zawiera niewiele ponad 1% Fe, które w dodatku łatwo daje się usunąć przez trawienie rozcieńczonymi kwasami mineralnymi. W strefie zimniejszej kolumny następuje z kolei osadzanie się żelaza metalicznego (frakcja 8 i następne, dośw. doświadczenie IV, tablica 17), zawierając⁹⁰ niestety sporo TiC (20 - 40%). Spowodowane to jest niedoskonałością aparatury destylacyjnej, w której oprócz kondensacji na ścianach zachodzi kondensacja składników w głębi strumienia plazmy, a czas kontaktu takiej mieszaniny z gorącymi ściankami jest zbyt krótki ze względu na duże szybkości przepływu. Można mieć nadzieję, że udoskonalenia dokonane na tej prostej kolumnie pozwolą na ilościowe rozdzielanie składników różnych minerałów opisaną chromatografią plazmową.

4. Rozkład TiO_2 w plazmie argonowej

Zrealizowano doświadczenie mające na celu prześledzenie rozkładu termicznego TiO_2 w plazmie argonowej. Drobnny $0,5\mu - 1\mu$ proszek TiO_2 wdmuchiwno do wcześniej wytworzonego strumienia plazmy argonowej, o temperaturze $17\ 000^{\circ}$ K. Czas zetknięcia TiO_2 z plazmą można wyliczyć podobnie jak w punkcie VI.2. Okazuje się, że szybkość strumienia w dyszy sięga 480 m/sek i gwałtownie spada tuż po wylocie do 180 m/sek a następnie do 150 m/sek w odległości 20 mm od ^onody. Pyłek

TiO_2 , niesiony wespółprądowo ze strumieniem plazmy osiąga ostatni analizowany przekrój po zaledwie $1,5 \cdot 10^{-4}$ sek.

Stwierdzono doświadczalnie, że przy tak małych ziarnach TiO_2 całkowite wyparowanie następuje już w momencie, gdy ziarno osiągnie odległość około 10 mm od anody. Poczynając od tej odległości pręężność sumaryczna tytanu, pochodzącego z rozkładu TiO_2 według reakcji:



zaczyna maleć z temperaturą, wskutek cofania reakcji B, co uwidacznia się wzrostem intensywności, pasm molekularnych TiO . W temperaturze 5000° K pręężność tytanu jest już tak mała, że można ją było określić za pomocą analizowanych linii spektralnych. Przedstawiona na rys. 42 zależność pręężności Ti , Ti^+ i elektronów w plazmie argonowej, zawierającej $4 \cdot 10^{-3}\%$ mol. TiO_2 , w zakresie $5060 - 7800^\circ$ K poswéliła na obliczenie stopnia jonizacji atomów Ti . Obserwowane minimum tego parametru w temperaturze około 6000° K daje się wytłumaczyć konkurującymi prawami rządzącymi jonizacją, zgodnie z którymi stopień jonizacji wzrasta z temperaturą i maleje ze wzrostem stęężania atomów. Ze wzrostem temperatury równowaga reakcji B przesuwa się na prawo silniej, niż jonizacja (reakcja C). Dopiero powyżej temperatury 6000° K proces jonizacji przeważa.

Jak widać na rys. 42 sumaryczna pręężność $P_{Ti} + P_{Ti^+}$ nie osiąga nawet w temperaturze 7800° K pręężności początkowej dodanego TiO_2 : " P_{TiO_2} ". Świadczy to prawdopodobnie o dużej trwałości molekuł TiO . Można określić stałą równowagi reakcji

dysocjacji termicznej (B) jako:

$$k_p = \frac{P_{Ti} \cdot P_O}{P_{TiO}} \quad (36)$$

W plazmie z niewielkim dodatkiem TiO_2 można napisać:

$$P_{TiO} = "P_{TiO_2}" - (P_{Ti} + P_{Ti^+}) \quad (37)$$

$$P_O = "P_{TiO_2}" + (P_{Ti} + P_{Ti^+}) \quad (38)$$

więc:

$$k_p = \frac{P_{Ti} ("P_{TiO_2}" + P_{Ti} + P_{Ti^+})}{"P_{TiO_2}" - P_{Ti} - P_{Ti^+}} \quad (39)$$

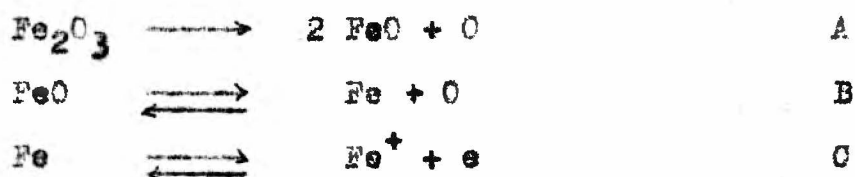
W niższych temperaturach, gdzie prężności atomów i jonów tytanu są małe w stosunku do " P_{TiO} ":

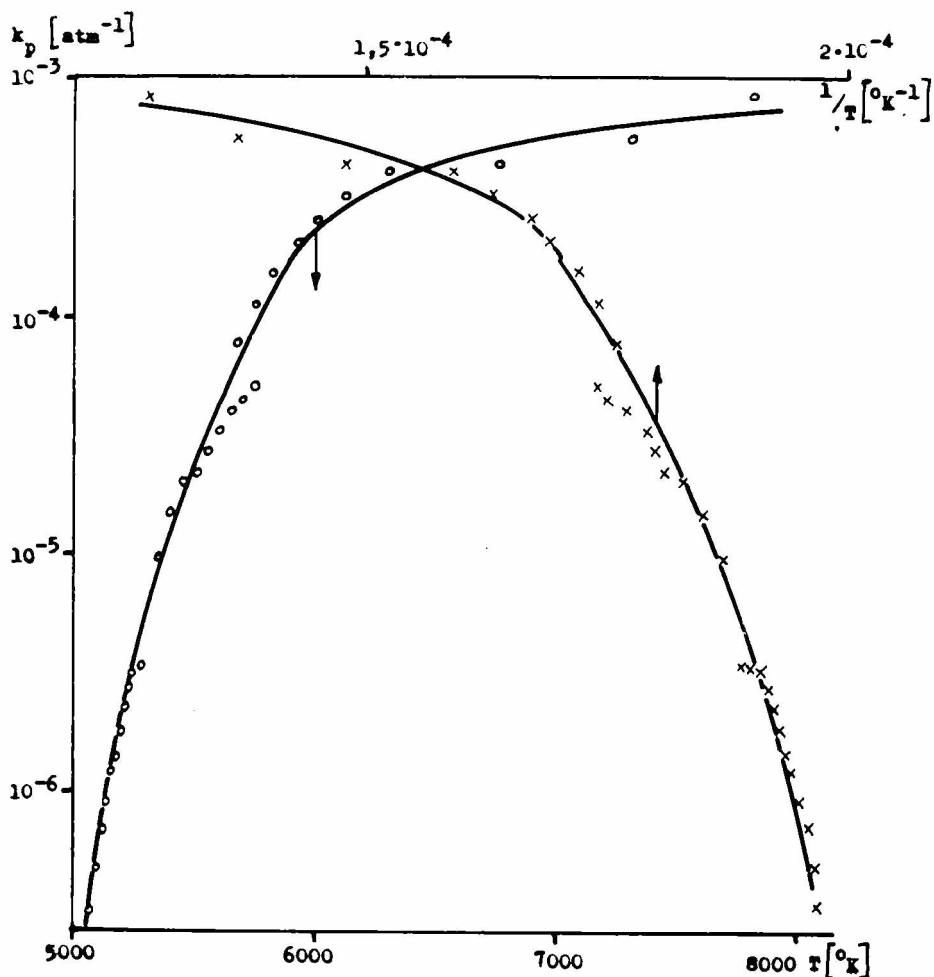
$$k_p \sim P_{Ti} \quad (40)$$

Na rys. 50 przedstawiono zależność $\log k_p = f(T)$ i $\log k_p = f(1/T)$. Obie zależności są w przybliżeniu liniowe do temperatury około $6000^\circ K$.

5. Rozkład Fe_2O_3 w plazmie argonowej

Podobnie jak TiO_2 , również Fe_2O_3 wdmuchiwało do plazmy argonowej, gdzie prawdopodobnie zachodziły reakcje:





Rys. 50. Zależność k_p reakcji $TiO \rightleftharpoons Ti + O$ od temperatury.

Czas kontaktu wdmuchiwanego proszku był zbliżony do znalezionego poprzednio czasu zetknięcia TiO_2 z plazmą ($\sim 10^{-4}$ sek) ale wystarczał na to, aby $0,5\mu - 1\mu$ ziarna wyparowały, zanim osiągnąć miały analizowane spektralne rejony strumienia (32 i 37 mm od wylotu z anody).

Przedstawiona na rys. 44 zależność prężności parcjalarnej Fe, Fe^+ i elektronów od temperatury pozwala na określenie stopnia jonizacji Fe (na tym samym rysunku), a także stałej równowagi reakcji B. Interpretacja zjawiska zmniejszania się stopnia jonizacji Fe z temperaturą jest identyczna, jak

dla podobnego zjawiska z TiO_2 (poprzedni punkt). Stała równowagi reakcji B może być przedstawiona jako:

$$k_p = \frac{p_{Fe} \cdot p_O}{p_{FeO}} \quad (41)$$

lub dla plazmy z niewielkim dodatkiem Fe_2O_3 inaczej:

$$k_p = \frac{p_{Fe} ("p_{Fe_2O_3}" + p_{Fe} + p_{Fe^+})}{ "2p_{Fe_2O_3}" - p_{Fe} - p_{Fe^+} } \quad (42)$$

W niższych temperaturach, gdzie $(p_{Fe} + p_{Fe^+})$ jest dużo mniejsze od początkowej prężności: " $p_{Fe_2O_3}$ " stała równowagi jest w przybliżeniu równa

$$k_p \sim 1/2 p_{Fe} \quad (43)$$

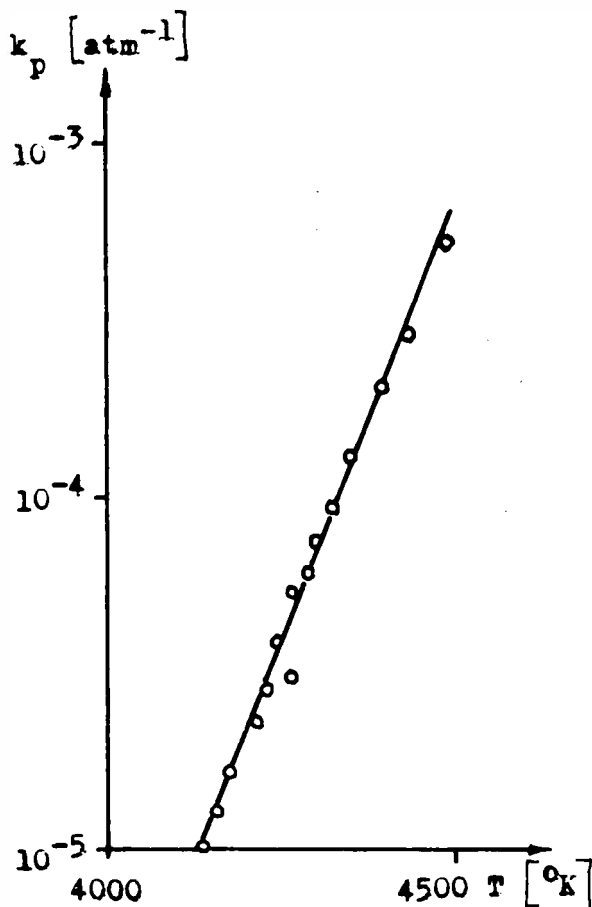
Na rys. 51 przedstawiono zależność k_p reakcji B od temperatury w zakresie 4140 - 4480° K. Ten stosunkowo wąski zakres temperatur przy określaniu p_{Fe} (rys. 44) i k_p wynika z tego, że przy wyższych jeszcze temperaturach prężność Fe silnie wzrastała, co powodowało samoabsorpcję linii spektralnych i mogło wprowadzać błędy w określaniu prężności Fe, w temperaturach zaś niższych od 4000° K świecenie analizowanych linii Fe było za słabe, aby określić prężność żelaza.

6. Rozkład $FeTiO_3$ w plazmie argonowej

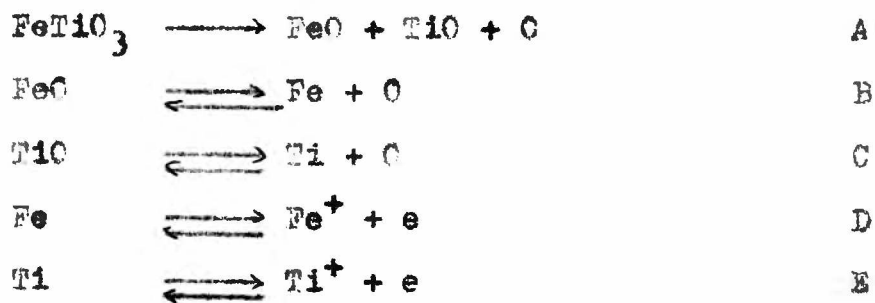
Wprowadzenie syntetycznego, sproszkowanego ilmenitu do plazmy argonowej pozwoliło prześledzić jego termiczny rozkład bez komplikujących interpretację wyników domieszek mikroelementów w naturalnym mineralu czy też obecności azotu i węgla.

Rys. 51. Zależność

k_p reakcji $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{O}$
od temperatury



Przedstawione na rys. 46 wyniki określenia prężności różnych składników plazmy z dodatkiem FeTiO_3 w zależności od temperatury w zakresie 4010 - 4800^o K pozwalają na wysnucie wniosku, że ilmenit w warunkach wysokich temperatur ulega rozkładowi poprzez reakcje



Podczas, gdy reakcja A zachodzi do końca, w pozostałych reakcjach ustala się równowaga, przesunięta bardziej w prawo w reakcjach B i E niż w C i D. Mimo, że całkowita ilość żelaza i tytanu wprowadzonego do strumienia plazmy jest taka sama, prężność sumaryczna atomów i jonów żelaza jest o rząd wyższa niż ta prężność dla tytanu. Ten fakt, jak również porównanie wykresów na rys. 50 i 51 świadczy o tym, że molekula TiO jest znacznie trwalsza niż molekula FeO , co zgodne jest z danymi Herzberga [1] i Gaydona [103], określonymi na podstawie obserwacji pasm molekularnych TiO i FeO . Stopień jonizacji atomów żelaza jest natomiast o rząd niższy niż stopień jonizacji tytanu, co spowodowane jest różnicami stałej równowagi jonizacji tych atomów (tabl. 6) wynikającymi między innymi z różnicy ich potencjałów jonizacji (Fe 7,83 eV, Ti 6,81 eV).

7. Dyskusja błędów

1. Określenie temperatury

Zastosowana metoda określenia temperatury za pomocą pomiaru względnych intensywności kilku linii spektralnych (metoda Crutsteina) wnosić może błąd wynikający z kilku czynników, zawartych we wzorze 23 i 31. Z pośród zmiennych występujących w tych wzorach największy błąd w określeniu temperatury wnoszą: intensywność względna linii I względna siła jej oscylatora f . Pozostałe parametry E, λ, g są wyznaczone z precyzją, wnoszącą w porównaniu do I, f tylko znikomy błąd w określeniu temperatury.

Przy określeniu intensywności względnej linii umieszczonych na spektrogramie dokonuje się błędów przy pomiarze zaozernienia tych linii, porównaniu tych zaozernień z tzw. krzywą charakterystyczną użytej emulsji fotograficznej i przy

porównaniu linii, różniących się długością fali. Wybór linii spektralnych do analizy był taki, aby zapewnić niewielką różnicę długości fali oraz intensywności linii, co eliminowało błędy spowodowane samoabsorpcją. Zaozernienia analizowanych linii leżały na prostoliniowej części krzywej charakterystycznej emulsji fotograficznej. Oszacowano maksymalny błąd określenia względnej intensywności linii spektralnych na 2% w przypadku zdjęć ze spektrografu PGS-2 i na 5% dla zdjęć z e spektrografu Zeissa "Model I", co spowodowane jest mniejszą rozdzielczością w ostatnim przypadku. Głównym źródłem błędów są jednak niedokładności w określeniu mocy oscylatora linii widmowych f , którego dokładne wartości można obliczyć jedynie dla atomu wodoru. Eksperymentalne wartości f dla pozostałych atomów są obciążone błędem 3 - 50% [38]. Wykorsztaone w niniejszej pracy wartości f dla niektórych linii FeI i TiI, pochodzące z [92] podane są z dokładnością 4 - 15%. Maksymalne błędy oznaczenia temperatury metodą Ornsteina (wzór 21) zależą również od różnicy energii wzbudzenia analizowanych linii ΔE . Tabela 20 podaje wyliczony błąd oznaczenia temperatury w zależności od różnicy energii wzbudzenia dwóch linii spektralnych, przy błędzie oznaczenia intensywności tych linii 2% i 5% oraz niedokładności określenia f : 15%.

Tabela 20.

ΔE [eV]	ΔT [%] ($\Delta f = 15\%$)	
	$\Delta I = 2\%$	$\Delta I = 5\%$
1	12	16
2	7	9
3	5	6

Porównując intensywności kilku linii spektralnych, różniących się energią wzbudzenia i stosując metodę graficzną (wzory 22 i 23) obniża się błąd określenia temperatury. I tak biorąc pod uwagę cztery linie spektralne, dla warunków opisanych w tabelicy 20, obniża się błąd tam podany dwukrotnie.

Rozkład temperatur w strumieniu plazmy z palnika 30 kW (rys. 30) określony został z czterech przekrojów tego strumienia (rys. 26-29). Temperatury w każdym z przekrojów określano metodą dwóch linii spektralnych przy dokładności fotometrowania 5% i $\Delta E \sim 1$ eV, co zgodnie z tabelicą 20 dawałoby maksymalny błąd określenia temperatury 16%. Każdy przekrój analizowany był jednak za pomocą 2 - 3 niezależnych od siebie par linii równocześnie, co pozwala na wyciągnięcie wniosku, że błąd oznaczenia temperatury nie jest większy niż 8%.

Temperatury w strumieniu plazmy argonowej zawierającej dodatek TiO_2 (rys. 41) określano za pomocą czterech linii TiI o $\Delta E \sim 1,5$ eV, przy użyciu spektrografu PGS-2, co pozwoliło zmniejszyć błędy fotometrowania tych linii do $\Delta I = 2\%$. Maksymalny błąd określenia temperatur w tych warunkach, zgodnie z tabelicą 20, nie przekracza więc 5%.

Dzięki użyciu kilku linii FeI o $\Delta E \sim 3,5$ eV można przypuszczać, że określenie temperatury w strumieniu plazmy z zawartością Fe_2O_3 i $FeTiO_3$ (rys. 43 i 45) dokonane zostało z dokładnością około 3%.

2. Spektralne określenie prężności atomów Fe i Ti

Określenie koncentracji Fe i Ti w plazmie polega na fotometrowaniu wybranej linii emisyjnej i wykorzystaniu wzoru 11 lub 33. Jak widać, błąd określenia koncentracji danego atomu w plazmie zależy od błędów popełnionych przy określaniu temperatury T i bezwzględnej intensywności linii I oraz od dokład-

ności, z jaką znana jest wartość prawdopodobieństwa spontanicznej emisji A. Inne parametry występujące w omawianych wzorach są stałymi, znanymi z dużą precyzją i nie wpływają na błąd oznaczenia koncentracji atomów w plazmie.

Określenie intensywności linii emisyjnej obarczone jest wcześniej już dyskutowanym błędem oznaczenia jej względnej intensywności oraz błędem wnoszonym przez kalibrowaną żarówkę wolframową, dzięki której możliwe jest przejście z jednostek względnych intensywności na bezwzględne. Temperatura włókna tej żarówki została określona z dokładnością $\pm 25^{\circ}$ czyli 1%, co po zastosowaniu wykładniczej zależności wiążącej temperaturę z energią, wypromieniowaną przez to włókno (wzór 29) daje błąd określenia intensywności promieniowania ciągłego tej żarówki dochodzący do 8%. Tak więc łączne, maksymalne odchylenie w oznaczeniu bezwzględnej intensywności analizowanej linii emisyjnej, otrzymanej w spektrografie Zeiss Model I wynosi 13%, zaś w spektrografie PGS-2: 10%.

Moc oscylatora f , znana z dokładnością około 15%, związana jest z prawdopodobieństwem spontanicznej emisji A wzorem (3), a więc z tą samą dokładnością 15% znana jest wielkość A.

Tak więc dyskutując wzór (11) lub (33), przy uwzględnieniu dokładności określenia temperatury, omówionego w poprzednim punkcie dochodzi się do wniosku, że maksymalne odchylenie od wartości średniej koncentracji cząstek w strumieniu plazmy azotowo węglowej wynosi 37%. Podobne obliczenia dla plazmy argonowej z dodatkiem TiO_2 dają wartość maksymalnego błędu równą 30%, zaś dla plazmy argonowej z dodatkiem Fe_2O_3 lub ilmenitu: 29%. Przekształcenie z koncentracji na prędkości wymaga znów znajomości temperatury, tak że maksymalne błędy są nieco mniejsze odpowiednio 30% i po 26%.

3. Obliczenia prędkości jonów i elektronów oraz stopnia zjonizowania atomów w plazmie

Koncentracja jonów i elektronów w plazmie wyliczona była za pomocą stałych równowag procesu jonizacji, umieszczo-nych w tabelicy 6. Błąd określenia tych koncentracji zależy od błędu określenia prędkości odpowiedniego atomu i przede wszystkim od błędu określenia temperatury, gdyż stała równowagi jest wykładniczą funkcją temperatury. Jak wynika ze szczegółowej dyskusji błędów wartość obliczonej prędkości Ti^+ w plazmie azotowo-węglowej może się o 70% różnić od rzeczywistej prędkości tego jonu (dla temperatury $4000^\circ K$). Podobnie jest dla jonu Fe^+ i elektronów.

Dla plazmy argonowej z dodatkiem TiO_2 błąd oznaczenia koncentracji Ti^+ lub e jest już znacznie mniejszy i jego wartość wyliczone dla $6000^\circ K$ wynosi najwyżej 40%. Maksymalny błąd oznaczenia koncentracji Fe^+ w plazmie argonowej z dodatkiem Fe_2O_3 lub ilmenitu wynosi dla temperatury $4500^\circ K$ $\sim 50\%$. Podobną wartość ma maksymalny błąd obliczenia koncentracji elektronów a także jonów Ti^+ w przypadku plazmy z dodatkiem ilmenitu.

Maksymalny błąd popełniony przy przeliczeniach koncentracji na prędkości jonów i elektronów jest niewielki w porównaniu z podanymi błędami maksymalnymi określenia koncentracji, tak że przyjąć można błąd określenia prędkości jonów i elektronów za równy maksymalnemu błędowi określenia ich koncentracji.

Stopień jonizacji α interesującego atomu związany jest z prędkością atomu p_a i jonu p_j zależnością:

$$\alpha = \frac{p_j}{p_j + p_a} \quad (44)$$

Błąd maksymalny wyznaczenia α zależy od błędów po-

VII. STRESZCZENIE

Przedmiotem niniejszej pracy był rozkład termiczny ilmenitu w wysokich temperaturach osiąganych w palniku plazmowym oraz diagnostyka plazmy zawierającej produkty jego rozkładu. Na wstępie dokonano przeglądu zastosowań plazmy w chemii, a następnie w części teoretycznej, po krótkim omówieniu zasad diagnostyki plazmy szczegółowiej przedstawiono spektralne metody określania temperatury plazmy i stężeń jej składników. Spośród metod spektralnych określenia temperatury opisano pięć najważniejszych, znajdujących zastosowanie w zakresie 1 500 - 60 000° K. Dokonano również krótkiego przeglądu metod niespektralnych wyznaczania wysokich temperatur. Część teoretyczna zawiera także omówienie istniejących w plazmie procesów stacjonarnych i równowagowych, a przede wszystkim - jonizacji.

W części doświadczalnej opisano własne konstrukcje dwóch palników plazmowych: stabilizowanego azotem, o mocy do 30 kW oraz stabilizowanego argonem o mocy do 12 kW. Podano charakterystykę spektrografów używanych w niniejszych badaniach oraz opis wzorcowego źródła światła, którego kalibracja pozwoliła na bezwzględne pomiary intensywności linii spektralnych, wymaganych przy określaniu stężeń składników plazmy.

Wprowadzanie substratów do plazmy rozwiązano na dwa sposoby:

- 1) przez wprowadzenie ich do plazmotronu jako składników konsumpcyjnej lub ^{anody}
- 2) przez wdmuchiwanie substancji pod postacią drobnego proszku bezpośrednio do strumienia plazmy.

Podano również opis oryginalnego urządzenia do wysokotemperaturowej destylacji frakcjonowanej produktów rozkładu

substancji w plazmie.

Określenie stężenia jakiegokolwiek składnika plazmy na drodze spektralnej wymaga znajomości sumy stanów elektronowych analizowanego składnika. Obliczono tę funkcję w zależności od temperatury aż do $15\ 000^{\circ}$ K dla następujących atomów i jonów: FeI, FeII, FeIII, TiI, TiII, TiIII, AI, AII oraz molekuly TiO. Obliczenia te prowadzono w sposób umożliwiający ich wykorzystanie dla określenia rozkładu statystycznego danego atomu czy jonu między różne konfiguracje elektronowe, w zależności od temperatury. Otrzymane wyniki mogą ewentualnie być wykorzystane do interpretacji równowag reakcji chemicznych, zachodzących przy udziale tych składników. Znalezione sumy stanów elektronowych posłużyły także do określenia stałych równowag jonizacji termicznej Fe, Fe⁺, Ti, Ti⁺ i A w zakresie do $15\ 000^{\circ}$ K. Znajomość tych stałych jest konieczna do wyliczenia stężeń jonów i elektronów oraz stopnia zjonizowania niektórych składników plazmy.

Rozkładcze zgazowanie ilmenitu FeTiO₃ następowało przez wprowadzenie go do palnika plazmowego stabilizowanego azotem, pod postacią knota wchodzącego w skład grafitowej anody. Jet plazmowy, opuszczający palnik, analizowano jakościowo metodą spektralną, wykrywając w nim produkty termicznego rozkładu FeTiO₃: Fe, Ti i TiO. Określenie temperatury jetu w różnych jego przekrojach, również metodą spektralną, pozwoliło na wykonanie pełnej charakterystyki temperaturowej strumienia. Fotometrowanie odpowiednich linii emisyjnych w połączeniu ze znaną temperaturą dało możliwość określenia prężności Fe i Ti. Obliczenia uwzględniające wcześniej otrzymane stałe równowag jonizacji tych atomów umożliwiły określenie prężności także Ti⁺, Fe⁺ i elektronów, w zależności od temperatury w zakresie $3200 - 5100^{\circ}$ K.

Badania chemiczne i rentgenowskie produktów rozkładu ilmenitu w plazmie, zebranych w specjalnym odbieralniku, pozwoliły zidentyfikować je. Zaprojektowano i wypróbowano urządzenie do frakcyjnej destylacji wysokotemperaturowej produktów zgazowania ilmenitu, za pomocą której uzyskano praktyczny rozdział Fe od TiO.

Trudności w wyjaśnieniu procesów zachodzących w plazmie azotowo-węglowej, zawierającej produkty rozkładu ilmenitu, a więc składającej się z pięciu pierwiastków, mogących tworzyć ze sobą kilkanaście połączeń, spowodowały podjęcie badań nad mniej skomplikowanymi równowagami zachodzącymi przy rozkładzie TiO_2 , Fe_2O_3 lub $FeTiO_3$ w neutralnej plazmie argonowej.

Drobne 0,5 - 1 μ proszki tych substancji wdmuchiwano za pomocą odpowiednich urządzeń do strumienia plazmy argonowej, wytwarzanej w plazmotronie o mocy do 12 kW. Tak otrzymany jet plazmowy analizowano przy użyciu spektrografu dużej rozdzielczości. Analiza spektralna jakościowa wykazały, że TiO_2 , Fe_2O_3 i $FeTiO_3$ ulegają w wysokich temperaturach rozkładowi.

Posługując się metodą spektralną określono temperatury w kilku przekrojach plasma-jet i sporządzone charakterystyki temperaturowe całego strumienia, z których wynika, że maksymalna temperatura wynosi w nim 17 000° K. Rozkładając TiO_2 określono za pomocą metody spektralnej zależność temperaturową prężności parojalnych atomów Ti, pochodzących z rozkładu TiO_2 , w zakresie 5060 - 7600° K. Obliczono w tym samym zakresie temperatur także przebieg prężności jonów Ti^+ i elektronów oraz stopień zjonizowania tytanu. W podobny sposób znalezione przebieg prężności Fe, Fe^+ i elektronów oraz stopień jonizacji żelaza, stosując rozkład czystego Fe_2O_3 w zakresie 4140-4480° K, a także przebieg prężności Ti, Ti^+ , Fe, Fe^+ i elektronów od temperatury w zakresie 4010 - 4880° K oraz stopień jonizacji

Ti i Fe, stosując rozkład syntetycznego ilmenitu w plazmie azotowej.

Dykusja wyników wykazała, że podczas rozkładu ilmenitu w plazmie azotowo-węglowej powstaje metaliczne żelazo oraz TiO i że produkty te, powstałe w kraterze anody palnika, nie ulegają dalej jakimś poważniejszym modyfikacjom w strumieniu plazmy. Za pomocą obliczeń bilansowych wyznaczono na podstawie doświadczeń nad zgazowaniem TiO_2 i Fe_2O_3 stałe równowag reakcji termicznej dysocjacji TiO i FeO w plazmie. Okazało się, że cząsteczka TiO jest w wysokich temperaturach znacznie trwalsza niż FeO .

Przeprowadzona analiza błędów wykazała, że maksymalny błąd przy określaniu temperatury wynosił od 3% do 8%, w zależności od używanej aparatury spektralnej oraz analizowanych linii widmowych, zaś błędy popełniane przy oznaczaniu prężności atomów dochodzić mogą do 26 - 30%, z powodu nieznaności dokładnych wartości prawdopodobieństw spontanicznej emisji linii spektralnych.

Wyniki pracy dostarczają danych o równowagach panujących w plazmie zawierającej $FeTiO_3$, TiO_2 i Fe_2O_3 , przyczyniając się do rozpoznania parametrów istotnych dla rozdzielania ilmenitu na jego składniki za pomocą zgazowywnia w plazmie.

Przemotorem Panu Prof. dr Włodzimierzowi Trzebiatowskiemu, członkowi rzeczywistemu PAN składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu pracy doktorskiej oraz wszechstronną opiekę w czasie jej wykonywania.

VIII. LITERATURA

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*,
D. Van Nostrand Co., Inc. Princeton (1961).
- [2] P.A. Huppert, *Jet Prop.* 29, 19, (1959).
- [3] C.S. Gronan, *Chem. Eng.* 65, 24, (1958).
- [4] C.W. Marynowski, R.C. Phillips, J.R. Phillips, N.K. Hiester,
I/EC Fundamentals, 1, 52, (1962).
- [5] E.J. Hellund, *The Plasma State*, Reinhold Publ. Co (1961).
- [6] C.S. Stokes, W.W. Knipe, *I/EC*, 52, 287, (1960).
- [7] *Kinetyka i termodynamika chemicznych reakcyj w niskotem-
peraturnej plazmie*, zb. art. pod red. L.S. Połaka,
AN SSSR, Institut Neftchimizyckogo Sintezy im. A.W.
Topczijewa, Izd. Nauka, Moskwa (1967).
- [8] P.M. Tyler, *J. Metals*, 13, 51, (1961).
- [9] Ch. Sheer, S. Korman US Pat. 2735016 (1956).
- [10] *ibid*, 2616842 (1952).
- [11] *ibid*, 2616843 (1952).
- [12] *ibid*, 2617761 (1952).
- [13] H.J. Kusch, *Chem. Ing. Techn.* 35, 448 (1963).
- [14] I.D. Holmgren, J.O. Gibson, C. Sheir, *J. Electrochem.* 111,
362, (1963).
- [15] G.E. Biggerstaff, W.R. Golliber, R.L. Harris, W.R. Rosema-
sler, *CA*, 61, nr 2, 1531 E (1964).
- [16] H. Harmisch, G. Heymer, E. Schallus, *Chem. Ing. Techn.*, 35,
7 (1963).
- [17] R.J. McCullough, *J. Metals* 14, 907, (1962).
- [18] Z. Orman, Z. Kozielska, S. Miklaszewska, *Rudy i Metale
Niezelazne* 6, 32, 73, (1961).

- [19] G. Linhart, *Fizyka Plazmy*, WNT Warszawa (1963).
- [20] W. Finkelngurg, H. Maecker, *Elektrische Bögen und thermisches Plasma*, *Handbuch der Physik*, XXII, 254-444, (1956) lub tłum. ros: *Elektriceskije dugi i termiceskaja plazma*, *Izd. Inostr. Lit.*, Moskwa (1961).
- [21] D.A. Frank-Kamieniecki, *Plazma - czwarty stan materii*, PWN, Warszawa (1963).
- [22] S.S. Brown, *Elementarnyje processy w plazmie gazowego razriada*, tłum. z ang., *Gosud. Izd. Lit. w Obł. Atomnoj Nauki i Techn.*, Moskwa (1961).
- [23] *Dwizuszczaja plazma*, zbiór art., *Izd. Inostr. Lit.*, Moskwa (1961).
- [24] H. Edels, *Techn. rep. ERA*, ref. I/T 230 (1950) lub *Opticeskaja pirometria plazmy*, zbiór art., *Izd. Inostr. Lit.*, Moskwa (1960) str. 51-82.
- [25] W. Lochte-Holtgreven, *Rep. Progr. in Phys.* 21, 312, (1958).
- [26] *Optical Spectrometric Measurements of High Temperatures*, zbiór artykułów pod red. W.J. Pearce'a, *The University of Chicago Press*, (1961) str. 125-168.
- [27] *Fiziceskije problemy spektroskopii I*, *Mat. XIII Sowieszczenia Leningrad 1960*, *Izd. AN SSSR*, Moskwa (1962) F.A. Korolew, W.W. Kwaraccheli, str. 199-111.
- [28] W.F. Kitajewa, W.W. Otuchow-Denisow, N.N. Sobolew, por. [27] str. 116-119.
- [29] W.N. Kolesnikow, N.N. Sobolew, por. [27] str. 119-121.
- [30] W.F. Kitajewa, W.N. Kolesnikow, W.W. Otuchow-Denisow, N.N. Sobolew, por. [27] str. 122-125.
- [31] M.N. Saha, *Phil. Mag.*, 40, 472, (1920), *Z. Phys.* 6, 40 (1921).
- [32] J. Eggert, *Phys. Z.* 20, 570, (1919).
- [33] J. Mozrzyms, nie publikowane, Uniwersytet Wrocławski.

- [34] G. Elwert, *Naturforsch.* 7a, 432, 703, (1952).
- [35] J. Brunner, *Z. Phys.* 159, 288, (1960).
- [36] H.P. Broida, *Temperature, its Measurements and Control in Science and Industry*, t. 2, Reinhold Publishing Co., New York (1955).
- [37] M.D. Kunisz, M. Szynarowska, *Postępy Fiz.* 13, 41, (1962).
- [38] H.J. Kostowski, *High Temperature Technology, Proc. of an International Symp. Menlo Park, Mc Graw-Hill, New York (1958)*, lub tłum. ros. *Issledowanija pri wysokich temperaturach*, Izd. In. Lit., Moskwa (1962) str. 55-72.
- [39] L.S. Ornstein, H. Brinkmann, *Physica* 1, 797, (1934).
- [40] L.S. Ornstein, J. Kersten, *Physica* 8, 1124, (1941).
- [41] R. Mason, *Physica* 5, 777, (1938).
- [42] H.J. Van der Bold, J.A. Smit, *Physica* 12, 475, (1946).
- [43] J.R. Mc Nally Jr., por. [26] str. 70-94.
- [44] *Conference on Extremely High Temperatures, Boston, Massachusetts 1958*, John Willey et Sons, New York-London (1958), str. 123-134.
- [45] P.W. Iarensz, *Z. Phys.* 129, 327, (1951) lub por. 24 str. 257-270.
- [46] G. Busz, W. Finkelburg, *Z. Phys.* 138, 212, (1954).
- [47] A. Czernichowski, *Postępy Fiz.* 15, 173, (1964).
- [48] P.J. Dickerman, J.C. Morris, por. [26] str. 170-180.
- [49] J.G. Philips, J.C. Morris, por. [26] str. 217-229.
- [50] Por. [24] str. 328-338.
- [51] P.J. Dickerman, por. [44] str. 77-92.
- [52] D. Smoleński, M. Seweryniak, *Postępy Fiz.* 13, 637, (1962).
- [53] F. Burnhorst, *Z. Phys.* 140, 440, (1955) lub por. [24] str. 212-223.

- [54] W.K. Mc Gregor, *Physico-Chemical Diagnostics of Plasmas*,
Proc. of the Fifth Biennial Gas Dynamics Symposium,
Northwestern University Press, (1964) str. 143.
- [55] G. Jürgens, *Z. Phys.* 134, 21 (1962) lub por. [24] str.
175-194.
- [56] H. Maecker, T. Peters, *Z. Phys.* 139, 448 (1954) lub
por. [24] str. 224-239.
- [57] N. Balazs, por. [26] str. 39-52.
- [58] G. Schmitz, *Z. Phys.* 126, 1, (1949) lub por. [24] str.
425-436.
- [59] G. Ecker, *Z. Phys.* 130, 584, (1951) lub por. [24] str.
407-424.
- [60] G.J. Mullaney, *Rev. Sci. Instr.* 29, 87, (1958).
- [61] C.G. Suits, por. [24] str. 371-380.
- [62] H. Edels, D. Whittaker, por. [24] str. 381-395.
- [63] H. Maecker, *Z. Phys.* 141, 198, (1955).
- [64] R. Weiss, *Z. Phys.* 138, 170, (1954).
- [65] H. Maecker, *Z. Phys.* 129, 108, (1951).
- [66] C.W. Marynowski, A.G. Monroe, *Proc. of an International
Symposium on High Temperature Technology, Asilomar,
California 1963, Butterworths, London (1964) str. 67
- 84.*
- [67] A.B. Osborn, *J. Sci, Instr.* 36, 317 (1959).
- [68] G.M. Gianmini, *Sci. American* 197, 80, (1957).
- [69] J. Stone, *Aviation Week*, 13 oct. (1958).
- [70] G.L. Cann, A.C. Ducati, *J. Fluid. Mech.* 4, 529, (1958).
- [71] H.A. Stine, por. [66] str. 85 - 104.
- [72] W.K. ^{Mc-}Gregor, M.T. Dooley, *Temperature, its Measurements
and Control in Science and Industry, t.3, cz.3.,
467-477. Reinhold Publ. Co. New York (1962).*

- [73] E.H. Carnevale, H.L. Foss, J.M. Tes, por. [72] str. 959-967.
- [74] J. Peyches, R. Mattmuller, La Chimie des Hautes Températures, Colloque National 11-12 décembre 1962, Ed. CNRS (1963) str. 105-116.
- [75] M.N. Foex, por. [74] str. 117-135.
- [76] M.J. Sunneu, por. [74] str. 167-174.
- [77] J. Phillippe, por. [74] str. 207-242.
- [78] S. Guckewer, Teplofiz. Vys. Temp. 3, 199, (1965).
- [79] G.R. Harrison, MIT Wavelength Tables of 100000 Spectrum Lines, John Wiley et Sons, New York, (1939).
- [80] A.N. Zajdel, W.K. Prokofiew, S.M. Rajski, EM.M. Szrejder, Tablicy Spektrolnych Linij, Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit., Moskwa (1962).
- [81] A.G. Gaydon, H.G. Wolfart, Flames, their Structure, Radiation and Temperature, Chapman et Hall, (1953) lub por. [24] str. 15-20.
- [82] T. Oleszynski, Miernictwo Techniki Swietlnej, PWN Warszawa (1957).
- [83] C.E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards (1958).
- [84] K.D. Carlson, R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. 41, 1051, (1964).
- [85] Gmelins Handbuch 41, Titan (1951).
- [86] W.J. Michajew, Rentgenometriczeskij opredielitel mineralow, Gos. Nauczno-Techn. Izd. po Geez. i Ochranie Nedr, Moskwa (1957).
- [87] R.W.B. Pearce, A.G. Gaydon, The Identification of Molecular Spectra, Chapman et Hall, London (1963).
- [88] A. Christy, Phys. Rev. 33, 701, (1929).

- [89] F. Lowater, Proc. Phys. Soc. 41, 557 (1928).
- [90] C.W. Allen, Astrophysical quantities, Athlone Press, London (1955).
- [91] W.W. Garter, Phys. Rev. 76, 962, (1949).
- [92] R.B. King, A.S. King, Astrophys. J. 87, 24, (1938).
- [93] C.W. Allen, A.S. Asaad, Monthly Not. Roy. Astr. Soc. 117, 36, (1957).
- [94] Termodinamiczeskije swojstwa indywidualnych wesszczestw, Izd. Ak. Nauk, Moskwa (1962).
- [95] P. Martinek, Thermodyn. and Transp. Properties of Gases, Liquids and Solids, Mc Graw-Hill Book Co. (1959).
- [96] G.A. Strunozhenko, I.P. Stachanow, I.W. Samujłow, A.S. Plezhanow, I.B. Rozdiestwenskiy, Fiziczeskaja Gazodinamika, Izd. AN SSSR, (1959).
- [97] P. Fauschais, N. Manson, Materiały XX Kongresu IUPAC, Moskwa (1965).
- [98] R. Kuthe, Kl. - K. Neumann, por. [97].
- [99] W.H. Mott, Trans. Am. Electrochem. Soc. 34, 255 (1919).
- [100] G.W. Samsonow, Tugopżawkiye sojedinienija, Metallurgisdat, Moskwa (1963).
- [101] S. Fujishiro, N. Sokcew, J. Phys. Chem. 65, 191, (1961).
- [102] W. Żuk, Spektrometria masowa, PWN, Warszawa (1956).
- [103] A.G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, London, (1947) lub tłum. ros. Izd. In. Lit., Moskwa (1949).
- [104] P.A. Akiszin, J.C. Chodiejew, Ž. Nieorg. Chim. 7, 941, (1962).