Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Мурманцев Олександр Олександрович

УДК 533.9

ДИСЕРТАЦІЯ

СПЕКТРОСКОПІЯ ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРИЧНИХ РОЗРЯДІВ З ДОМІШКАМИ ПАРІВ МЕТАЛІВ

Спеціальність 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали»
(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня *доктора філософії*

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

О. О. Мурманцев

Науковий керівник – **Веклич Анатолій Миколайович**, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Мурманцев О.О. Спектроскопія плазми електричних розрядів з домішками парів металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали» (Галузь знань 10 – Природничі науки). – факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2025.

У дисертаційній роботі представлено результати спектроскопічних досліджень плазми електродугових та підводних електроіскрових розрядів. Основну увагу приділено методам оптичної емісійної спектроскопії, які є потужним інструментом для дослідження спектральних характеристик плазми та визначення її основних параметрів, таких як температура, концентрації електронів і випромінюючих частинок тощо.

Особливе місце приділено розробці удосконаленого підходу для оцінки концентрації атомів елементів електродного походження із використанням методу абсолютних інтенсивностей спектральних ліній. Розглянуто аспекти калібрування спектральних приладів, точність вимірювань та аналіз зареєстрованих спектрів. Запропоновано удосконалену методику дослідження плазми електродугових розрядів з домішками парів металів, а саме метод визначення заселеності енергетичних рівнів та загальної концентрації атомів металів із абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній елементів електродного походження. Для реалізації цього підходу використано спектральний прилад на основі спектрографа із дифракційною ґраткою та RGB CMOS-матицею як світлочутливого детектора.

В результаті залучення даного методу при дослідженні плазми електродугових розрядів між однокомпонентними електродами в атмосфері повітря та потоці аргону встановлено можливість реалізації рівноважного заселення енергетичних рівнів атомів міді (відповідно до розподілу Больцмана). В результаті апробації запропонованої методики можна зробити висновок щодо

коректності розрахунків та доцільності застосування методу діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності спектральних ліній для визначення концентрації атомів парів матеріалу електродного походження в плазмі електродугових розрядів. Перевагою даного методу є можливість одночасного вимірювання просторових розподілів як температури плазми, так і концентрації атомів різних елементів.

В результаті поєднання експериментальних досліджень та числового моделювання спектрів випромінювання плазми електродугових розрядів з домішками парів міді підтверджено доцільність використання концентрації атомів елементів електродного походження як вхідного параметра для розрахунку рівноважного складу плазми з домішками парів металів.

Із залученням удосконаленого методу абсолютних інтенсивностей досліджено термічну плазму електродугових розрядів між електродами, виготовленими в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України із композитних матеріалів Cu-W50 об.% за технологією ударного спікання при температурах 750, 850, 950 і 1050°C. Досліджено оптичні спектри випромінювання плазми електродугових розрядів із просторовою роздільною здатністю між кожним типом композитних електродів. Методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній як міді (Cu I), так і вольфраму (W I), визначено радіальні розподіли температури плазми та концентрації атомів металів електродного походження. Із використанням експериментально одержаних параметрів плазми розраховано її рівноважний склад, вміст парів металів та термодинамічні параметри. В непрямий спосіб, шляхом порівняння вмістів домішок парів металів в плазмі та термодинамічних параметрів такої плазми, оцінено ерозійну стійкість кожного типу матеріалу залежно від температури ударного пресування як технологічного параметра виготовлення таких матеріалів.

Вперше методами оптичної емісійної спектроскопії встановлено залежність інтенсивності ерозії компонентів композиційних матеріалів Cu-W

від їх технології виготовлення, зокрема, температури ударного спікання як технологічного параметру. Показано, що цей параметр визначає загальний вміст домішок парів металів у плазмі і, як наслідок, визначає ерозійну стійкість композиційних матеріалів. Зокрема, результатами розрахунку рівноважного складу плазми та її термодинамічних властивостей у припущенні ЛТР виявлено, що композитні матеріали, виготовлені при температурі 1050°C, є найбільш стійкими до ерозії. Проте матеріали електродів, виготовлені при 950°C, також можуть забезпечити ефективне розсіювання енергії, при дещо гірших показниках ерозії.

Крім того, досліджено часову еволюцію параметрів плазми розривних електродугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А як між однокомпонентними Cu, так і композитними Cu-W електродами, виготовленими за технологією ударного спікання при температурі 750°C. Оптична емісійна спектроскопія такої плазми реалізована шляхом використання спектрального приладу із високою спектральною та часовою роздільною здатністю. Зокрема методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I визначено температуру такої плазми, з ширини контуру спектральної лінії Cu I 515,3 нм визначено концентрацію електронів. Ці параметри плазми, усереднені по об’єму розривної дуги, використано як початкові для розрахунку часової еволюції складу плазми та вмісту домішок парів металів в розрядному проміжку. Показано, що реєстрація спектрів випромінювання, усереднених по об’єму як із позитивного стовпа дуги, так і з приелектродних областей, призводить до суттєвих неточностей у розрахунках складу плазми. Висунуто припущення, що локальна термодинамічна рівновага не може бути реалізована в плазмі розривних дуг силою струму 4 А, на що вказує аномальна поведінка отриманих результатів розрахунків домішок парів металів.

Апробовано методи контролю вхідної енергії та параметрів плазми в розрядній камері при генерації комплексів металів у водному середовищі.

Контроль енергії, вкладеної в розрядну камеру, відбувався шляхом зміни фази перемикання тиристора. Аналіз електричних параметрів, включаючи форму струму та напруги, показав, що зменшення фази перемикання призводить до збільшення загального енерговнеску в реактор із зануреними у воду гранулами цинку. Крім того, встановлено кореляцію між електричними параметрами та характеристиками плазми підводного розряду з домішками парів цинку. Зокрема, виявлено, що зміна фази перемикання як одного з основних параметрів схеми керування розрядом безпосередньо впливає на концентрацію електронів та інтенсивність випромінювання плазми. Встановлено, що зменшення фази перемикання в діапазоні від 145° до 135° посилює ерозію матеріалу гранул.

Досліджено параметри плазми підводного розряду між однокомпонентними гранулами заліза та окремо молібдену. Встановлено, що випромінювання плазми з домішками парів молібдену характеризується неперервним випромінюванням у видимому діапазоні. Можна зробити висновок про те, що причиною такого явища є теплове випромінювання внаслідок утворення нагрітих комплексів металів та їх оксидів в нано- та мікророзмірній фазі в підводному електроіскровому розряді між гранулами молібдену.

Запропоновано апроксимувати випромінювання у вузькому спектральному діапазоні (465-505 нм), який складається з великої кількості спектральних ліній, згорткою контурів кожної із них. Такий підхід дозволяє коректно визначити як інтенсивності випромінювання, так і ширини всіх спектральних ліній у розглянутому діапазоні.

Методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній атомів металів та спектральних ліній водню серії Бальмера визначено температуру заселення енергетичних рівнів в атомах відповідного сорту. З ширини спектральних ліній водню та окремих металів у припущенні, що ефект Штарка є домінуючим механізмом розширення, визначено концентрацію електронів в такій плазмі.

Запропоновано використати співвідношення між концентрацією електронів та температурою заселення енергетичних рівнів атомів металів як параметр для оцінки можливих каналів дисипації енергії та її ефективності в процесі генерації комплексів металів. Встановлено, що найбільш оптимальним режимом підводного розряду для випаровування гранульованого матеріалу є режим, який відповідає значенню прикладеній до камери напруги 140 В, для підводного розряду між гранулами молібдену або заліза ($\frac{N_e}{T} = 7{,}3 \cdot 10^{19}$ та $5{,}7 \cdot 10^{19}$ $\frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$, відповідно).

Досліджено параметри плазми підводного розряду між однокомпонентними гранулами міді та окремо молібдену, міді з молібденом з об'ємним співвідношенням 50%. Вперше в плазмі підводних розрядів з домішками парів металів методами оптичної спектроскопії встановлено рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів міді та молібдену відповідно до розподілу Больцмана, що вказує на можливість існування термодинамічної рівноваги в такій плазмі. Зокрема, цей результат одержано із використанням гранул обмідненого молібдену під час генерації колоїдного розчину з комплексами металів, що складаються одночасно з двох металів.

Встановлено, що при використанні однакових об'ємів гранул міді і молібдену концентрація атомів міді приблизно в 30-50 разів більша, у порівнянні з атомами молібдену. У випадку використання обмідненого молібдену концентрація атомів міді все ще більша (приблизно втричі). Можна зробити висновок, що гранули, виготовлені з матеріалів з нижчою температурою плавлення та кращою тепло- та електропровідністю (в даному випадку мідь), піддаються більш інтенсивній ерозії навіть при дуже малих їх кількостях у складі металевих гранул.

Ключові слова: плазма, оптична емісійна спектроскопія, електродуговий розряд, підводний електроіскровий розряд, домішки парів металів, композитні матеріали Cu-W, мідь-вольфрам, обміднений молібден.

ABSTRACT

Murmantsev O.O. Spectroscopy of electric discharge plasma with metal vapor impurities. Qualification scientific paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 105 – Applied physics and nanomaterials. – Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2025.

The thesis presents the results of spectroscopic studies of the plasma of electric arc and underwater electric spark discharges. The main attention is paid to the methods of optical emission spectroscopy, which are a powerful tool for studying the spectral characteristics of plasma and determining its main parameters, such as temperature, number density of electrons and emitting particles, etc.

Special attention is paid to the development of an improved approach for estimating the number density of atoms of elements of electrode origin using the method of absolute intensities of spectral lines. Aspects of calibration of spectral instruments, measurement accuracy and analysis of registered spectra are considered. An improved methodology for studying the plasma of electric arc discharges with metal vapour admixtures is proposed, namely, a method for determining the population number density of energy levels and the total number density of metal atoms from the absolute values of the intensity of the spectral lines emission of elements of electrode origin. To implement this approach, a spectral device based on a spectrograph with a diffraction grating and RGB CMOS-matrix as a photosensitive detector was used.

The possibility of realizing the equilibrium population of the energy levels of copper atoms (in accordance with Boltzmann distribution) was established as a result of applying this method to the study of the plasma of electric arc discharges between single-component electrodes in an air atmosphere and an argon stream. As a result of approbation of the proposed method, it can be concluded that the calculations are correct and that it is advisable to use the Boltzmann plot technique based on the

absolute values of the spectral lines intensity to determine the number density of atoms of vapours of the material of electrode origin in the plasma of electric arc discharges. The ability to simultaneously measure the spatial distributions of both the plasma temperature and the number density of atoms of various elements is the advantage of this method.

The expediency of using the number density of atoms of elements of electrode origin as an input parameter for calculating the equilibrium plasma composition with metal vapour admixtures has been confirmed as a result of a combination of experimental studies and numerical simulation of the radiation spectra of electric arc discharge plasma with copper vapour admixtures,.

Using the improved method of absolute intensities, the thermal plasma of electric arc discharges between electrodes made of Cu-W50 vol.% composite materials using the technology of shock sintering at temperatures of 750, 850, 950, and 1050°C at the Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine was studied. The optical spectra of the plasma emission of electric arc discharges with spatial resolution between each type of composite electrodes were investigated. The radial distributions of plasma temperature and number densities of metal atoms of electrode origin were determined by the Boltzmann plot technique using absolute values of the emission intensity of both copper (Cu I) and tungsten (W I) spectral lines. The equilibrium plasma composition, metal vapour content, and thermodynamic parameters were calculated using the experimentally obtained plasma parameters. The erosion resistance of each type of material was estimated indirectly, by comparing the content of metal vapour admixtures in the plasma and the thermodynamic parameters of such a plasma depending on the temperature of impact pressing as a technological parameter for the manufacture of such materials,.

For the first time, the dependence of the erosion intensity of components of Cu-W composite materials on their manufacturing technology, in particular, the temperature of impact sintering as a technological parameter, was determined by

optical emission spectroscopy. It has been shown that this parameter determines the total content of metal vapour admixtures in the plasma and, as a result, determines the erosion resistance of composite materials. In particular, the results of calculating the equilibrium plasma composition and its thermodynamic properties under the LTE assumption revealed that composite materials made at a temperature of 1050°C are the most resistant to erosion. However, electrode materials made at 950°C can also provide effective energy dissipation, with slightly worse erosion performance.

In addition, the time evolution of the plasma parameters of breaking electric arc discharges was studied with a current of 4, 50, and 104 A between both single-component Cu and composite Cu-W electrodes made by the technology of impact sintering at a temperature of 750 °C. Optical emission spectroscopy of such a plasma was realized by using a spectral device with high spectral and temporal resolution. In particular, the temperature of such a plasma was determined by the Boltzmann plot technique using the emission intensity of the Cu I spectral lines, and the electron density was determined from the contour width of the Cu I 515.3 nm spectral line. These plasma parameters, averaged over the volume of the breaking arc, were used as initial ones to calculate the temporal evolution of the plasma composition and the content of metal vapour admixtures in the discharge gap. It is shown that the registration of emission spectra averaged over the volume both from the positive arc column and from the near-electrode regions leads to significant inaccuracies in the calculations of the plasma composition. It has been suggested that local thermodynamic equilibrium cannot be realized in the plasma of breaking arcs with a current of 4 A, as indicated by the anomalous behaviour of the results of calculations of metal vapour impurities.

The methods of controlling the input energy and plasma parameters in the discharge chamber during the generation of metal complexes in aqueous medium were approbated. The energy input to the discharge chamber was controlled by changing the switching phase of the thyristor. The analysis of electrical parameters, including the current and voltage waveform showed that a decrease in the switching

phase leads to an increase in the total energy input to the reactor with zinc granules immersed in water. In addition, a correlation was established between the electrical parameters and characteristics of the underwater discharge plasma with zinc vapour admixtures. In particular, it was found that a change in the switching phase as one of the main parameters of the discharge control scheme directly affects the electron density and plasma emission intensity. It was found that a decrease in the switching phase in the range from 145° to 135° increases the erosion of the granules material.

The parameters of the underwater discharge plasma between single-component iron granules and molybdenum granules were investigated. It was found that plasma emission with molybdenum vapour admixtures is characterized by continuous radiation in the visible range. It can be concluded that the cause of this phenomenon is thermal radiation due to the formation of heated complexes of metals and their oxides in the nano- and micro-sized phase in an underwater electric spark discharge between molybdenum granules.

It is proposed to approximate the radiation in a narrow spectral range (465-505 nm), which consists of a large number of spectral lines, by convolving the contours of each of them. This approach makes it possible to correctly determine both the radiation intensity and the width of all spectral lines in the considered range.

The excitation temperature of atoms of the corresponding kind was determined using Boltzmann plot technique based on the emission intensity of the spectral lines of metal atoms and the hydrogen spectral lines of the Balmer series. The electron density in such a plasma was determined from the widths of the spectral lines of hydrogen and individual metals, assuming that the Stark effect is the dominant broadening mechanism.

It is proposed to use the ratio between the electron density and the excitation temperature as a parameter for evaluating possible channels of energy dissipation and its efficiency in the process of generating metal complexes. It has been found that the mode corresponding to the value of the voltage of 140 V applied to the chamber for underwater discharge between molybdenum or iron granules ($\frac{N_e}{T} = 7{,}3 \cdot 10^{19}$ and

$5{,}7 \cdot 10^{19}\ \frac{m^{-3}}{K}$, respectively) is the most optimal mode of underwater discharge for the evaporation of granular material.

The parameters of the underwater discharge plasma between single-component copper and molybdenum granules, and copper with molybdenum with a volume ratio of 50% have been investigated. For the first time, the equilibrium population of the energy levels of copper and molybdenum atoms in accordance with the Boltzmann distribution was determined by optical spectroscopy in the underwater discharge plasma with metal vapour admixtures, indicating the possibility of realization of the thermodynamic equilibrium in such a plasma. In particular, this result was obtained using copperized molybdenum granules during the generation of a colloidal solution with metal complexes consisting of two metals simultaneously.

It was found that when using the same volumes of copper and molybdenum granules, the number density of copper atoms is approximately 30-50 times higher than that of molybdenum atoms. In the case of copperized molybdenum, the number density of copper atoms is still higher (about three times). It can be concluded that granules made from materials with a lower melting point and better thermal and electrical conductivity (in this case, copper) are subject to more intense erosion even with very small amounts of them in the composition of metal granules.

Key words: plasma, optical emission spectroscopy, electric arc discharge, underwater electric spark discharge, metal vapours admixtures, Cu-W composite materials, copper-tungsten, copper-doped molybdenum.

Основні положення дисертації надруковані у наступних наукових працях:

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., & Tolochyn, O. (2023). Investigation of thermal plasma of arc discharge between novel composite Cu-W materials. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 29*(1), 74–78. https://doi.org/10.46813/2023-143-074
   Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми та концентрації атомів міді та вольфраму, підготовка тексту публікації.
2. **Murmantsev, A.** (2023). Investigation of spatial distribution of metal vapors admixtures in the plasma of an electric arc discharge. *Problems of Atomic Science and Technology, (146)*, 139–146. https://doi.org/10.46813/2023-146-139
   Одноосібна стаття.
3. Veklich, A., **Murmantsev, A.**, & Boretskij, V. (2024). Spectroscopy of underwater discharge plasma with copper and molybdenum vapor admixtures. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 31*(6), 154–157. https://doi.org/10.46813/2024-154-154
   Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз спектрів випромінювання плазми підводного розряду між гранулами міді з молібденом та обмідненого молібдену, визначення температури та концентрації електронів в плазмі відповідних розрядів, розрахунок співвідношення концентрацій компонентів плазми, підготовка тексту публікації.

Наукові праці у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

4. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2023). Optical emission spectroscopy of plasma of electric spark discharge between metal granules in

liquid. *Applied Nanoscience, 13*(7), 5231–5237. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02744-8

Особистий внесок здобувача: обробка емісійних спектрів, розрахунок температури та концентрації електронів, аналіз результатів, підготовка тексту публікації.

5. **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., Veklich, A., & Boretskij, V. (2023). Investigation of underwater discharge plasma with metal vapor admixtures. *Applied Nanoscience, 13*(12), 7575–7583. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02952-w

   Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка емісійних спектрів та осцилограм струму і напруги, апроксимація контурів спектральних ліній цинку, визначення концентрації електронів, підготовка тексту публікації.

6. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Baeva, M., Boretskij, V., & Ninyovskij, V. (2023). Investigation of plasma parameters using OES and spectra simulations. *Plasma Physics and Technology, 10*(2), 103–106. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.103

   Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, участь у підготовці тексту публікації.

7. Veklich, A., Bartlova, M., Boretskij, V., **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Ivanisik, A. (2023). Plasma properties of electric arc discharge burning between Cu-W composite electrodes. *Plasma Physics and Technology, 10*(3), 132–135. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.3.132

   Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, підготовка вхідних даних (температури плазми, концентрацій атомів міді та вольфраму, рівноважного складу) для розрахунку термодинамічних параметрів плазми, підготовка тексту публікації.

8. **Murmantsev, A.**, Bartlová, M., Šimek, D., Valenta, J., Kloc, P., & Apanasenko, V. (2024). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between

consumable electrodes. *Plasma Physics and Technology, 11*(3), 61–66. https://doi.org/10.14311/ppt.2024.3.61

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментально отриманих даних (часова еволюція спектрів випромінювання плазми, осцилограм струму та напруги), визначення температури та концентрації електронів, підготовка тексту публікації.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей та праці наукових конференцій) за темою дисертації:

9. **Murmantsev, O.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., Bartlová, M., & Tolochyn, A. (2021, October 19-23). Optical emission spectroscopy of plasma of arc discharge with copper and tungsten vapor admixtures. In *Proceedings of the XVII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 76–78). Kyiv, Ukraine.

   Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

10. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2022, August 25-27). Plasma emission spectroscopy of underwater discharge in the synthesis of metal nanoparticles. In *Proceedings of the 10th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2022* (1 p.). Lviv, Ukraine.

    Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури та концентрації електронів, підготовка тексту абстракту, доповідь на конференції.

11. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., & Bartlová, M. (2022, October 18-22). Spectroscopy study of Cu-W composite materials in interaction with arc discharge plasma. In *Proceedings of the XVIII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 117–

119). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

12. **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V. V., Veklich, A. M., Boretskij, V. F., & Lopatko, K. G. (2022, October 18-22). Investigation of plasma-activated synthesis process of nanoparticles in the underwater discharge between metal granules. In *Proceedings of the XVIII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 120–122). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації електронів в плазмі, обробка осцилограм електричних параметрів розряду, підготовка тексту праці конференції.

13. **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Veklich, A. (2023, May 16-20). Diagnostics of atoms' concentration in plasma of electric arc discharge with metal vapor admixtures. In *Proceedings of the XXIII International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2023)* (pp. 112–113). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації температури плазми та концентрації випромінюючих атомів, підготовка тексту праці конференції.

14. **Murmantsev, O.O.**, Ninovskij, V.V., Veklich, A.M., Boretskij, V.F., & Lopatko, K. G. (2023, August 16-19). Emission spectroscopy of underwater discharge plasma in the synthesis of metal nanoparticles. In *Proceedings of the 11th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2023* (p. 177). Bukovel, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації електронів в плазмі, обробка осцилограм електричних параметрів розряду,

підготовка тексту абстракту, доповідь на конференції.

15. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Baeva, M., Boretskij, V., & Ninyovskij, V. (2023, September 4-8). Investigation of plasma parameters using OES and spectra simulations. In *Proceedings of the 24th Symposium on Physics of Switching Arc (FSO)* (Vol. 10, No. 2, pp. 103–106). Ski Hotel Vysocina, Nove Mesto na Morave, Czech Republic. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.103

    Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, участь у підготовці тексту праці конференції.

16. Veklich, A., Bartlová, M., Boretskij, V., **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Ivanisik, A. (2023, September 4-8). Plasma properties of electric arc discharge burning between Cu-W composite electrodes. In *Proceedings of the 24th Symposium on Physics of Switching Arc (FSO)* (Vol. 10, No. 3, pp. 132–135). Ski Hotel Vysocina, Nove Mesto na Morave, Czech Republic. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.132

    Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, підготовка вхідних параметрів (визначення температури плазми, концентрацій атомів міді та вольфраму, розрахунок рівноважного складу), підготовка тексту праці конференції.

17. Boretskij, V.F., **Murmantsev, A.A.**, Baeva, M., & Veklich, A.N. (2023, September 10-15). Study of radiation from atmospheric pressure arcs between copper electrodes in air: OES and computed spectra. In *Proceedings of the XXIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications (GD 2023)* (pp. 44–47). Greifswald, Germany.

    Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми та концентрації випромінюючих атомів, участь у підготовці тексту праці конференції.

18. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2023, October 17-21). The

influence of sintering temperature on the erosion resistance of Cu-W composite materials. In *Proceedings of the XIX International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 56–58). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розрахунок рівноважного складу, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

19. Apanasenko, V., **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2024, May 21-24). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between composite Cu-W electrodes. In *Proceedings of the XXIV International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2024)* (pp. 114–116). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз отриманих результатів, участь у підготовці праці конференції.

20. **Murmantsev, A.**, Bartlová, M., Šimek, D., Valenta, J., Kloc, P., & Apanasenko, V. (2024 June, 17-20). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between consumable electrodes. In *Proceedings of the Symposium on Plasma Physics and Technology* (Vol. 11, No. 2, p. 33). Prague, Czech Republic.

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментально отриманих даних (часова еволюція спектрів випромінювання плазми, осцилограм струму та напруги), визначення температури та концентрації електронів, розрахунок рівноважного складу плазми, підготовка тексту публікації.

21. **Murmantsev, O.O.**, Ninyovskij, V.V., Veklich, A.M., Boretskij, V.F., & Apanasenko, V.P. (2024, August 21-24). Optical emission spectroscopy of underwater discharge plasma with admixtures of metal vapor. In *Proceedings of the 12th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2024* (p. 156). Uzhhorod, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз спектрів випромінювання плазми підводного розряду між гранулами міді з молібденом та обмідненого молібдену,

визначення температури та концентрації електронів в плазмі відповідного типу розрядів, розрахунок співвідношення концентрацій компонентів плазми, підготовка тексту абстракту, підготовка стендової доповіді.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів 21
ВСТУП 22
1. СПЕКТРОСКОПІЯ ПЛАЗМИ З ДОМІШКАМИ ПАРІВ МЕТАЛІВ. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ 32
1.1 Взаємодія плазми з поверхнею композитних матеріалів мідь-вольфрам .. 32
1.2 Спектроскопія плазми з домішками парів вольфраму 38
1.3 Взаємодія плазми з поверхнею матеріалів для генерації комплексів металів 50
Висновки до розділу 1 55
2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ 57
2.1. Дослідження термічної плазми електродугових розрядів 57
2.1.3. Розрахунок рівноважного складу плазми та її термодинамічних параметрів 71
2.1.4. Метод абсолютних інтенсивностей 75
2.2. Експериментальна установка для дослідження плазми в процесі генерації комплексів металів 90
Висновки до розділу 2 100
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМІЧНОЇ ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ РОЗРЯДІВ 102
3.1. Спектроскопія плазми квазістаціонарних дугових розрядів 103
3.2. Спектроскопія плазми розривних дугових розрядів 126
Висновки до розділу 3 138
4. ГЕНЕРАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ: РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ РОЗРЯДНОЇ ПЛАЗМИ 140
4.1. Спектроскопія плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками парів молібдену та заліза 140
4.2. Спектроскопія плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками

парів міді та молібдену 151
Висновки до розділу 4 155
ВИСНОВКИ 157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 159
ДОДАТОК. Список публікації здобувача за темою дисертації 172

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів

ЛТР – локальна термодинамічна рівновага;

ОЕС – оптична емісійна спектроскопія;

ПЗЗ – пристрій із зарядовим зв’язком;

CMOS (КМОН) – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник;

FWHM – повна ширина на половині висоти (full width at half maximum);

АЧТ – абсолютно чорне тіло;

ЛІЕС – лазерно-індукована емісійна спектроскопія.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Серед багатьох проблем у фізиці плазми дослідження взаємодії плазми з поверхнею різних матеріалів є наріжним і не втрачає своєї актуальності дотепер. Розуміння та контроль процесів в плазмі, яка контактує з поверхнею металів, мають фундаментальне значення у галузі термоядерного синтезу, електроенергетики, синтезу нанорозмірних структур (комплексів) тощо.

Одна з найбільш нагальних проблем у взаємодії плазми з поверхнею виникає при дослідженні термоядерного синтезу, зокрема в пристроях магнітного утримання, таких як токамаки та стеларатори. В процесі експлуатації у зоні контакту плазми з матеріалами конструкцій реакторів термоядерного синтезу відбувається їх часткова ерозія, що призводить до потрапляння парів металу у плазму та суттєво впливає на її параметри. Вміст домішок парів металів в плазмі може значною мірою змінювати енергетичний баланс реактора, викликаючи радіаційні втрати та потенційно призводячи до охолодження плазми. Це накладає серйозні вимоги до методів діагностики та контролю наявності таких домішок. Тому необхідною стає оптимізація та удосконалення методів діагностики плазми з домішками парів металів з метою точного визначення їх концентрації у плазмі та коригування режимів роботи реактора; моніторингу ерозійних процесів дивертора та перших стінок, що дозволяє запобігати передчасному зносу конструкційних матеріалів; дослідження радіаційних втрат та їхнього впливу на енергетичний баланс плазми.

Крім того, продовжуються дослідження негативного впливу плазми під час її взаємодії з матеріалами контактів та електродів комутаційних пристроїв. Як відомо, під час замикання/розмикання електричних кіл (наприклад, в елегазових вимикачах для високо- та середньовольтного обладнання, в колекторних двигунах, генераторах, електропоїздах, в перемикачах

розподільних систем середнього та високого ступеня навантаження тощо) виникає електрична дуга, яка спричиняє значну ерозію контактних матеріалів. Такий процес, природно, призводить до зменшення строку експлуатації, зниження ефективності роботи та низки інших негативних наслідків в таких пристроях.

Зважаючи на цю обставину, значний інтерес викликає дослідження фізичних процесів, які відбуваються в плазмовому середовищі таких пристроїв під час комутації та на робочих поверхнях контактів. Дослідження плазми електродугового розряду з домішками парів металів електродного походження можуть сприяти зниженню інтенсивності ерозії електродів за рахунок оптимізації складу матеріалів і розробки нових технологій їх виготовлення. Очевидно, що на етапі виготовлення нових матеріалів неможливо заздалегідь точно визначити їх ефективність в режимі експлуатації, а використання їх у реальних пристроях може призвести до виходу з ладу останніх з подальшими ресурсними затратами. Саме тому виникає потреба в попередніх стендових дослідженнях таких матеріалів шляхом термічної обробки плазмою електродугового розряду.

Ефект взаємодії плазми з поверхнею металів застосовується у галузі синтезу колоїдних розчинів з комплексами металів. Зокрема, широко використовується ерозійний метод, в основі якого лежить використання розрядної плазми для плавлення та випаровування матеріалів гранул, занурених у рідке середовище. Природно, що для одержання колоїдних розчинів з наночастинками з наперед визначеними характеристиками та властивостями необхідно досліджувати безпосередньо процеси, які відбуваються при утворенні наночастинок. А саме, процесів, які відбуваються в плазмі розрядів між гранулами, що використовуються як джерело комплексів металів в отриманих розчинах. Найбільш придатним підходом для такого дослідження є оптична емісійна спектроскопія. З одного боку, цей метод дозволяє з достатньою точністю отримати основні параметри плазми, такі

як температура та концентрація електронів, які можуть віддзеркалювати процеси утворення наночастинок. З іншого боку, такий метод діагностики не збурює плазму і не може вплинути на властивості одержуваного продукту.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до тематики досліджень, що проводились на факультеті радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка, в рамках виконання планових бюджетних науково-дослідних робіт та грантів:

- № М/31 «Термічна Ni-Cu плазма у високотехнологічних застосуваннях», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 16.11.2021-31.12.2021, № держреєстрації: 0121U113947.
- № М/30 «Ерозійна стійкість композитних матеріалів Cu-W при взаємодії з плазмою», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 16.11.2021-31.12.2021, № держреєстрації: 0121U113948.
- № М/29 «Термічна Ni-Cu плазма у високотехнологічних застосуваннях», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01.06.2022-30.09.2022, № держреєстрації: 0122U200094.
- № М/42 «Ерозійна стійкість композитних матеріалів Cu-W при взаємодії з плазмою», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01.06.2022-31.07.2022, № держреєстрації: 0122U200095.
- «Фізичні основи технологічних застосувань низькотемпературної плазми», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 02.2022-12.2024, № держреєстрації: 0122U001695.
- «Прикладні застосування електророзрядної плазми з конденсованою дисперсною фазою», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03.2021-12.2022, № держреєстрації: 0121U109864.

– № 167/0169 «Особливості фізичних процесів в плазмі газових розрядів при взаємодії з новітніми композиційними матеріалами», Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2024-2026, № держреєстрації: 0225U000202.
– Договір EURO – 5/21-22 від 27.07.2023 р. на виконання Грантової угоди №101052200 від 07.12.2021 в рамках Програми консорціуму EUROfusion за програми EURATOM - HORIZON EUROPE.
– Договір EURO – 5/23-24 від 22.01.2024 р. на виконання Грантової угоди №101052200 від 07.12.2021 в рамках Програми консорціуму EUROfusion за програми EURATOM - HORIZON EUROPE.

Мета і завдання дослідження.

Дослідження термодинамічного стану плазми електричних розрядів при взаємодії з поверхнею матеріалів, у тому числі композитних.

Для досягнення цієї мети було сформульовано й розв’язано такі завдання:

- Удосконалити та реалізувати метод абсолютних інтенсивностей для визначення радіальних розподілів як температури плазми, так і концентрації випромінюючих атомів, в плазмі електродугових розрядів. Апробувати метод, використавши його при дослідженні плазми електродугових розрядів в атмосфері повітря та потоці аргону.
- Розрахувати рівноважний склад плазми електродугових розрядів між однокомпонентними мідними електродами.
- Із використанням методу абсолютних інтенсивностей дослідити термічну плазму електродугових розрядів між електродами, виготовленими із композитних матеріалів Cu-W за технологією ударного спікання при різних температурах, та оцінити їх ерозійну стійкість.
- Дослідити часову еволюцію рівноважного складу плазми розривних електродугових розрядів між композитними матеріалами Cu-W.

- Апробувати методи контролю вхідної енергії та параметрів плазми в розрядній камері при генерації комплексів металів у водному середовищі. Проаналізувати електричні параметри розряду та параметри плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками парів цинку.
- Дослідити термодинамічний стан плазми електроіскрових підводних розрядів з домішками кількох сортів металів.

Об'єкт дослідження – процеси, які мають місце в плазмі електричних розрядів і які визначають її термодинамічний стан.

Предмет досліджень – плазма електродугових та підводних електроіскрових розрядів.

Методи досліджень. Плазму електричних розрядів досліджено методами оптичної емісійної спектроскопії. Зокрема, реалізовано оптичну схему для реєстрації спектрального випромінювання плазми електродугових розрядів з використанням спектрографа та CMOS-матриці (RGB-датчик). Проведено попереднє калібрування такої схеми за допомогою еталонного джерела неперервного випромінювання з метою визначення спектральної чутливості реєструючого приладу в абсолютних значеннях яскравості. Методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей спектральних ліній металів (Cu I та W I) визначено температуру заселення енергетичних рівнів атомів металів та концентрації атомів матеріалу електродного походження в плазмі квазістаціонарних електродугових розрядів. З метою апробації даного методу проведено моделювання спектрів випромінювання плазми на основі рівняння перенесення випромінювання та мінімізації потенціалу Гіббса.

Оцінку ерозійної стійкості композитних електродів виконано в непрямий спосіб шляхом розрахунку вмісту парів металів в плазмі електродугових розрядів та її термодинамічних параметрів в припущенні локальної термодинамічної рівноваги.

У випадку плазми підводних електроіскрових розрядів температуру заселення енергетичних рівнів атомів визначено методом діаграм Больцмана із залученням відносних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній металів (Fe I, Cu I, Mo I). Концентрації електронів в такій плазмі розраховано із ширини спектральних ліній як атомів металів, так і спектральних ліній складових плазмового середовища (водневих ліній серії Бальмера).

Наукова новизна отриманих результатів

1. Удосконалено та реалізовано метод визначення заселеності енергетичних рівнів та концентрації атомів металів із абсолютних інтенсивностей спектральних ліній компонент електродугової термічної плазми. Перевагою використання даного методу є можливість одночасного вимірювання просторових розподілів як температури плазми, так і концентрації атомів різних елементів.

2. Вперше спектроскопічними дослідженнями встановлено рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів міді та вольфраму згідно з розподілом Больцмана в плазмі дугових розрядів між композитними Cu-W електродами, виготовленими за технологією ударного спікання при різних температурах.

3. Вперше методами оптичної емісійної спектроскопії встановлено залежність інтенсивності ерозії компонентів композиційних матеріалів Cu-W від їх технології виготовлення, зокрема, температури ударного спікання як технологічного параметру. Показано, що цей параметр визначає загальний вміст домішок парів металів у плазмі і, як наслідок, визначає ерозійну стійкість композиційних матеріалів. Зокрема, результатами розрахунку рівноважного складу плазми та її термодинамічних властивостей у припущенні ЛТР

виявлено, що композитні матеріали, виготовлені при температурі 1050°C, є найбільш стійкими до ерозії.

4. Вперше досліджено канал дисипації енергії в плазмі підводних розрядів між гранулами заліза та молібдену. Спектроскопічними дослідженнями встановлено, що найбільш оптимальним режимом підводного розряду для випаровування гранульованого матеріалу є режим, який відповідає прикладеній до камери напруги 140 В (фаза керування 50°). У цьому режимі параметр $\frac{N_e}{T}$ набуває максимальних значень: $7{,}3 \cdot 10^{19}\ \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для молібдену та $5{,}7 \cdot 10^{19}\ \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для заліза.

5. Вперше в плазмі підводних розрядів з домішками парів металів методами оптичної спектроскопії встановлено рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів міді та молібдену відповідно до розподілу Больцмана, що вказує на можливість існування термодинамічної рівноваги в такій плазмі. Зокрема, цей результат одержано із використанням гранул обмідненого молібдену під час генерації колоїдного розчину з комплексами металів, що складаються одночасно з двох металів.

Практичне значення отриманих результатів.

Удосконалення методів діагностики плазми з домішками парів металів є корисними практично-методичними напрацюваннями. Вони суттєво розширять спектр можливостей дослідження процесів, що мають місце в плазмі електричних розрядів, з метою не лише прикладних застосувань, а й отриманню нових науково обґрунтованих результатів (дослідження термодинамічного стану плазми, ефективності елементарних процесів, таких як: іонізація, збудження енергетичних рівнів атомів тощо).

Удосконалені в роботі методи діагностики можуть бути використані для визначення ерозійної стійкості новітніх композиційних матеріалів під дією теплових потоків розрядної плазми. Результати такої оцінки дозволять

розробникам-матеріалознавцям (зокрема з Інституту проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України) оптимізувати склад таких новітніх матеріалів для виробництва контактів, комутаторів, електродів тощо для електротехнічних застосувань з пролонгованим терміном функціонування. Крім того, методи оптичної спектроскопії, запропоновані в цьому дослідженні, будуть корисними для наукових європейських та вітчизняних колективів з точки зору їх використання в діагностиці високотемпературної плазми з домішками парів металів (зокрема, Харківського фізико-технічного інституту в рамках програми EUROfusion).

Особистий внесок здобувача.

В роботах [1-3, 5-7, 9, 12-18, 21] здобувач брав безпосередню участь у проведенні експериментальних досліджень.

В роботах [1, 2, 4-6, 8-14, 16, 18, 20] здобувач повністю виконував обробку отриманих експериментальних даних, визначення параметрів плазми; дисертанту належать результати, отримані в цих роботах.

Здобував виконував підготовку тексту таких публікацій [1-18, 20, 21], та представляв доповіді на конференціях [9-11, 14, 18, 21]

В роботах [3, 21] здобувачу належать обробка та аналіз спектрів випромінювання плазми підводного розряду між гранулами міді з молібденом та обмідненого молібдену, визначення температури та концентрації електронів та розрахунок співвідношення концентрацій компонентів в плазмі відповідних типів розрядів.

В роботах [7, 16] здобувач виконував розрахунок та підготовку вхідних параметрів, зокрема визначав температуру плазми, концентрацій атомів міді та вольфраму, розраховував рівноважний склад плазми електродугових розрядів між кожним типом композитних електродів.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на таких конференціях:

- XVII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 19-23, 2021, Kyiv, Ukraine.
- 10th International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2022, August, 25-27, 2022, Lviv, Ukraine.
- XVIII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine.
- XXIII International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2023), May, 16-20, 2023, Kyiv, Ukraine.
- 11th International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2023, August, 16-19, 2023, Bukovel, Ukraine.
- 24th Symposium on Physics of Switching Arc (FSO). September, 4-8, 2023, Ski Hotel Vysocina, Nove Mesto na Morave, Czech Republic.
- XXIII International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD 2023). September, 10-15, 2023, Greifswald, Germany.
- XIX International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 17-21, 2023, Kyiv, Ukraine.
- XXIV International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2024), May, 21-24, 2024, Kyiv, Ukraine.
- 30th Symposium on Plasma Physics and Technology, June, 17-20, 2024, Prague, Czech Republic.
- 12th International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2024, August, 21-24, 2024, Uzhhorod, Ukraine.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 21 роботі: 8 статей у фахових наукових журналах, а також 13 тезах та працях за матеріалами доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, трьох розділів основного тексту з 86 рисунками, висновків й списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації складає 178 сторінок, з них основного тексту 123 сторінок. Список використаних джерел складається з 97 найменувань та займає 13 сторінок.

1. СПЕКТРОСКОПІЯ ПЛАЗМИ З ДОМІШКАМИ ПАРІВ МЕТАЛІВ. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1 Взаємодія плазми з поверхнею композитних матеріалів мідь-вольфрам

Як зазначалось раніше, взаємодія термічної плазми з поверхнею матеріалів контактів та електродів у комутаційних пристроях відіграє визначальну роль в процесі експлуатації таких пристроїв. Як відомо, під час замикання/розмикання електричних кіл (наприклад, в елегазових вимикачах для високо- та середньовольтного обладнання, в колекторних двигунах, генераторах, електропоїздах, в перемикачах розподільних систем середнього та високого ступеня навантаження тощо) виникає електрична дуга, яка спричиняє значну ерозію комутаційних матеріалів. Такий процес, природно, призводить до зменшення строку експлуатації, зниження ефективності роботи та низки інших негативних наслідків в таких пристроях.

Зважаючи на цю обставину значний інтерес викликає дослідження фізичних процесів, які відбуваються в плазмовому середовищі таких пристроїв під час комутації та на робочих поверхнях контактів. Дослідження плазми електродугового розряду з домішками парів металів електродного походження можуть сприяти зниженню інтенсивності ерозії електродів за рахунок оптимізації складу матеріалів і розробки нових технологій їх виготовлення. Одним із таких матеріалів є композит на основі міді та вольфраму, який також називають біметалевим композитом Cu-W (або W-Cu залежно від співвідношення металів у складі) через їх взаємну нерозчинність, що призводить до характерної взаємопроникної структури з чергуванням тугоплавкого W і електропровідної Cu [1]. Вольфрам має найвищу температуру плавлення серед металів, завдяки чому відіграє визначну роль при застосуванні в аерокосмічній галузі, пов’язаній з плазмою, конструкційних матеріалів для

реакторів поділу та термоядерного синтезу [2-5] тощо. Мідь, в свою чергу, широко використовується в технологіях, де потрібні висока тепло- та електропровідність, стійкість до корозії та простота виготовлення з низькою вартістю. Вона є незамінною для використання як контактів чи електродів в комутаційних пристроях в системах різного ступеня навантаження. Цей матеріал має гарні електричні властивості та низьку вартість, тому його використовують у таких пристроях та компонентах як мікрохвильові та вакуумні пристрої; компоненти охолодження мікросхем високого ступеня інтеграції тощо [6-8].

Самі ж композитні матеріали мідь-вольфрам є надзвичайно цікавими з точки зору застосування завдяки їхнім унікальним механічним і фізичним властивостям, що забезпечує незамінне використання як електродів для електроерозійної обробки (**Electrical Discharge Machining**) [9, 10], функціонально градуйованих матеріалів (**Functional Graded Materials**) [11-13], електронних пакувальних матеріалів (**Electronic Packaging Materials**) [14], високовольтних електричних контактів [15-17], матеріалів для тепловідведення [18], пенетратори кінетичної енергії [19] тощо [1].

Композити W–Cu використовуються у дивертора у Міжнародному термоядерному експериментальному реакторі (**ITER**) і майбутньому демонстраційному термоядерному реакторі (**DEMO**). Такі матеріали зазвичай називають матеріалами з функціональним градуюванням (**FGM**) з поступовим переходом від чистого вольфраму до високого вмісту міді. Вони призначені для розміщення в прошарку між матеріалами, що контактують з плазмою (**Plasma Face Materials**) (блок вольфраму) і матеріалами тепловідводу (мідь та сплави з нею) (див. Рис. 1.1), з метою зменшення термічного впливу, який є результатом великої невідповідності коефіцієнта теплового розширення та модуля Юнга між W і Cu [12]. Композит W–Cu з функціональним градуюванням може значно зменшити механічне та термічне навантаження, зосереджене на межах W/Cu під час дії високих теплових навантажень, пригнічуючи розтріскування,

розшарування між матеріалами, що контактують з плазмою, та радіатором [11]. Проте складні процеси виготовлення, безперервний градієнтний контроль складу та відносно проста геометрія топології залишаються основною проблемою їх практичного застосування [13].

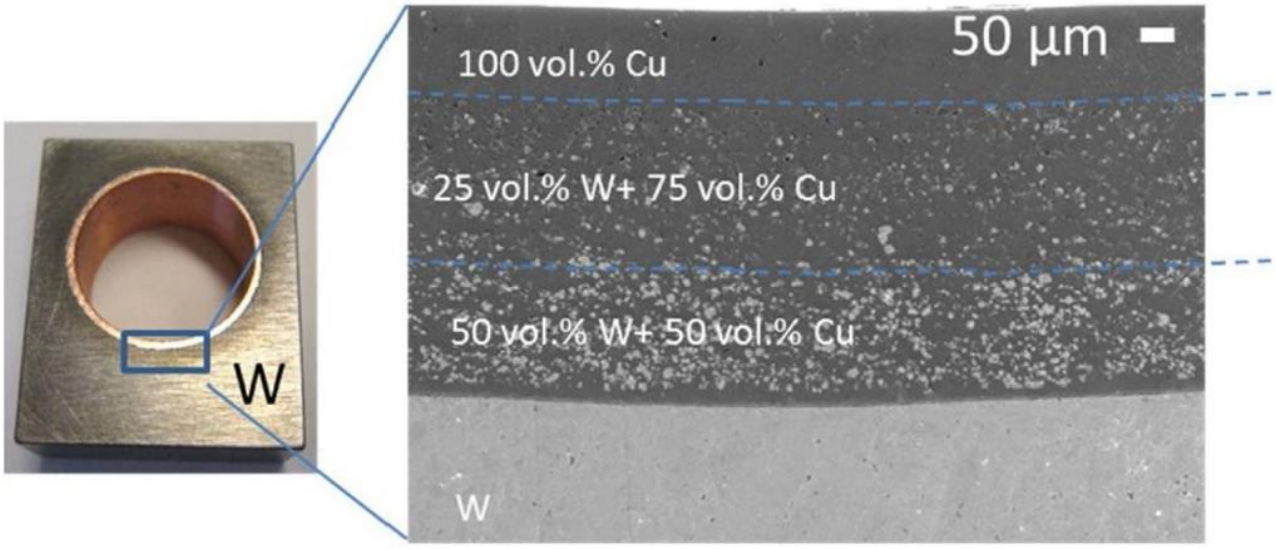


Рисунок 1.1 – Блок вольфраму із функціонально градуйованим матеріалом у внутрішній частині [12]

У галузі передачі електроенергії, яка впливає на повсякденне життя кожного, композити W–Cu також широко використовуються як контакти для автоматичних вимикачів, що працюють в маслі, елегазовому ефірі або у вакуумі [15-17]. Композитні матеріали W–Cu відіграють важливу роль у перемиканні електричного кола як високовольтні електричні контакти. В умовах експлуатації контакти повинні витримувати повторювані механічні навантаження, а також високотемпературну дугову ерозію [20]. Тривалість часу взаємодії між дугою і матеріалами зазвичай становить кілька мілісекунд. Несправність контактів є результатом надмірної термічної дії дуги та швидкого зниження міцності під впливом високочастотного розмикання-замикання. Крім того, з безперервним розвитком комутаторів для більш високої напруги, більшої ємності та

мініатюризації, необхідні нові композити W–Cu з покращеними характеристиками, зокрема з більшою ерозійною стійкістю.

Складові фази елементів матеріалу демонструють чітку суміш двох кристалічних структур, тобто об'ємноцентрованої кубічної для W та гранецентрованої кубічної для Cu. Крім того, велика розбіжність у значеннях температури плавлення (W – 3422°C, Cu – 1085°C), електронегативності (W – 2,36, Cu – 1,9), густини (W – 19,32 г/см^3, Cu – 8,96 г/см^3).), атомного радіусу (W – 2,02 Å, Cu – 1,57 Å), коефіцієнта теплового розширення (W – $4{,}5\times10^{-6}$ K^{-1}, Cu – $16{,}6\times10^{-6}$ K^{-1}), модуля Юнга (W – 411 ГПа, Cu – 145 ГПа) порушують відомі правила Юма-Ротері [21]. Тому матеріали W-Cu важко виготовити традиційним методом лиття [1]. Композити W–Cu зазвичай виготовляються методами порошкової металургії. Однак велика різниця температур плавлення ~2300 K між вольфрамом і міддю означає відсутність перекриття температурного вікна спікання, що ускладнює виготовлення повністю щільного та повного композиційного розподілу матеріалу. Необхідна ефективність мікроструктури значною мірою залежить від прийнятих методів виготовлення, головним чином включаючи спікання в рідкій фазі, активоване спікання та інфільтрацію. Для отримання високої щільності, високої чистоти з однорідною мікроструктурою при низькій температурі спікання без шкоди для його провідності необхідні нові або вдосконалені методи виготовлення.

Властивості матеріалів можна оптимізувати шляхом налаштування характеристик мікроструктури, щоб зробити їх адаптованими до широкого спектру можливих застосувань. Щоб отримати високощільну та однорідну мікроструктуру, з великими зусиллями підібрані різні параметри, включаючи початкові характеристики частинок W [22], техніку дисперсії порошку [23], температуру спікання [24], швидкість спікання [25], тиск спікання [26] та/або використання наступних операцій допресування, повторного спікання, прокатки, гарячого ізостатичного пресування тощо [27].

Однією із можливих варіацій є метод ударного пресування [27], який дозволяє отримати високощільні композитні матеріали при порівняно низьких температурах та коротких витримках, що значно знижує вартість виготовлення таких матеріалів. В роботі [27] зразки виготовляли методом ударного спікання на експериментальній установці, що є комбінацією швидкодіючого газогідравлічного молота і нагрівального пристрою, в якому нагрівання здійснюється прямим пропусканням струму через графітову втулку з розташованим всередині зразком. Час ущільнення з одночасною термомеханічною обробкою попередньо нагрітої заготовки становив $(4\text{-}8)\cdot10^{-3}$ с. Спресовані брикети завантажували в камеру установки, нагрівали до заданої температури і витримували протягом 20 хв, після чого ущільнювали їх у закритій матриці. Спікання та пресування брикетів проводили у вакуумі 0,0133 Па, тиск пресування становив ~1200 МПа. Температуру термічної обробки варіювали в межах 900-1050°С. В результаті аналізу мікрофотографій поверхні одержаного при різних умовах матеріалу, модифікованої внаслідок зламу та електроерозійної обробки, встановлено, що метод ударного спікання дозволяє отримати щільні зразки з досліджуваної композиції твердофазним спіканням у вакуумі при $T \leq 1000$°С.

З вищеописаного зрозуміло, що розробці методів виготовлення, їх удосконаленню та дослідженню властивостей композиційних матеріалів Cu-W присвячено велику кількість робіт, що разом з широким спектром можливостей застосування таких матеріалів, не залишає сумніву в їх затребуваності та актуальності. Проте, в цих роботах розглядались питання переважно властивостей матеріалів як таких. Наразі є невелика кількість досліджень, які б були спрямовані на вивчення поведінки таких матеріалів в середовищі їх реальних застосувань [28-35]. Зокрема, мова йде про використання композитів Cu-W як контактних матеріалів, що взаємодіють з плазмою електродугових розрядів, які виникають під час перемикання комутаційних пристроїв різного ступеня навантаження.

Очевидно, що при виготовленні нових матеріалів неможливо заздалегідь точно визначити їх ефективність, а використання їх у реальних пристроях може призвести до виходу з ладу останніх з подальшими ресурсними затратами. Саме тому виникає потреба в попередніх стендових дослідженнях таких матеріалів шляхом термічної обробки плазмою електродугового розряду.

З іншого боку, в процесі експлуатації вольфраму у зоні контакту плазми з матеріалами конструкцій термоядерних реакторів відбувається його часткова ерозія, що призводить до потрапляння парів вольфраму у плазму та суттєво впливає на її параметри. Вміст домішок вольфраму в плазмі може значною мірою змінювати енергетичний баланс реактора, викликаючи радіаційні втрати та потенційно призводячи до охолодження плазми. Це накладає серйозні вимоги до методів діагностики та контролю таких домішок. Ефективна діагностика концентрації вольфраму у плазмі є критично важливою для забезпечення стабільності реакторів термоядерного синтезу та підвищення ефективності їхньої роботи [2-5]. Тому необхідною стає оптимізація та удосконалення методів діагностики плазми з домішками парів вольфраму для точного визначення концентрації його домішок у плазмі з метою коригування режимів роботи реактора; моніторингу ерозійних процесів дивертора та перших стінок, що дозволяє запобігати передчасному зносу конструкційних матеріалів; дослідження радіаційних втрат та їхнього впливу на енергетичний баланс плазми.

Сучасні методи діагностики, зокрема оптична емісійна спектроскопія, потребують удосконалення їх просторової та спектральної роздільної здатності, а також точності у визначенні концентрації вольфраму в плазмі. Розробка нових методів та вдосконалення існуючих сприятиме підвищенню ефективності та надійності термоядерних реакторів, забезпечуючи їхню стабільну роботу та довговічність конструкцій. Діагностика такої плазми дозволяє визначити низку характеристик використовуваних матеріалів, таких як реакцію на термічну дію

плазми, ерозійні властивості, стійкість, електро- та теплопровідність, транспортні властивості тощо.

1.2 Спектроскопія плазми з домішками парів вольфраму

Важливим при діагностиці плазми з домішками парів металів є визначення її основних параметрів, зокрема температури та концентрації електронів. Визначення таких параметрів дозволяє в подальшому розрахувати вміст матеріалу електродного походження в плазмі та встановити ступінь руйнування матеріалу, який контактує із плазмою. Найбільш використовуваними методами для дослідження поведінки матеріалів, що контактують з плазмою є оптична емісійна спектроскопія (ОЕС) та лазерно-індукована емісійна спектроскопія (ЛІЕС).

Зокрема, в роботі [36] метод ЛІЕС використано для дослідження твердості різних марок важких сплавів вольфраму. Поверхнева твердість і мікроструктурні властивості є важливими параметрами матеріалу, що контактує з плазмою, і відіграють ключову роль у довготривалій роботі термоядерного реактора. Встановлено, що різниця в твердості пояснюється розміром зерна, розміром кристала, щільністю дислокацій і шириною забороненої зони матеріалів. Ці властивості мікроструктури та електронної структури безпосередньо впливають на температуру електронів у плазмі, утвореній лазером. Температура електронів в плазмі, визначена методом діаграм Больцмана, була в діапазоні від $1{,}76 \pm 0{,}01$ до $1{,}90 \pm 0{,}02$ еВ. Концентрація електронів отримана з FWHM профілю спектральної лінії W I 429,47 нм. Отримано прямий зв'язок між концентраціями іонів та атомів (W II/W I) і твердістю матеріалу. Дану залежність автори роботи пояснюють збільшенням значення температури електронів. Ширина забороненої зони цих мішеней з вольфрамового важкого сплаву становила від 3,24 до 3,59 еВ, коли твердість збільшується від $314 \pm 2{,}2$ до $354 \pm 1{,}1$. Результати показали, що ширина

забороненої зони цих мішеней збільшується з твердістю та має прямий зв'язок з температурою електронів в плазмі. Ефективність абляції також вимірювалася як функція лазерного опромінення за допомогою аналізу глибини кратера. Результати показали, що середня швидкість абляції знижується від м'якого матеріалу до твердого.

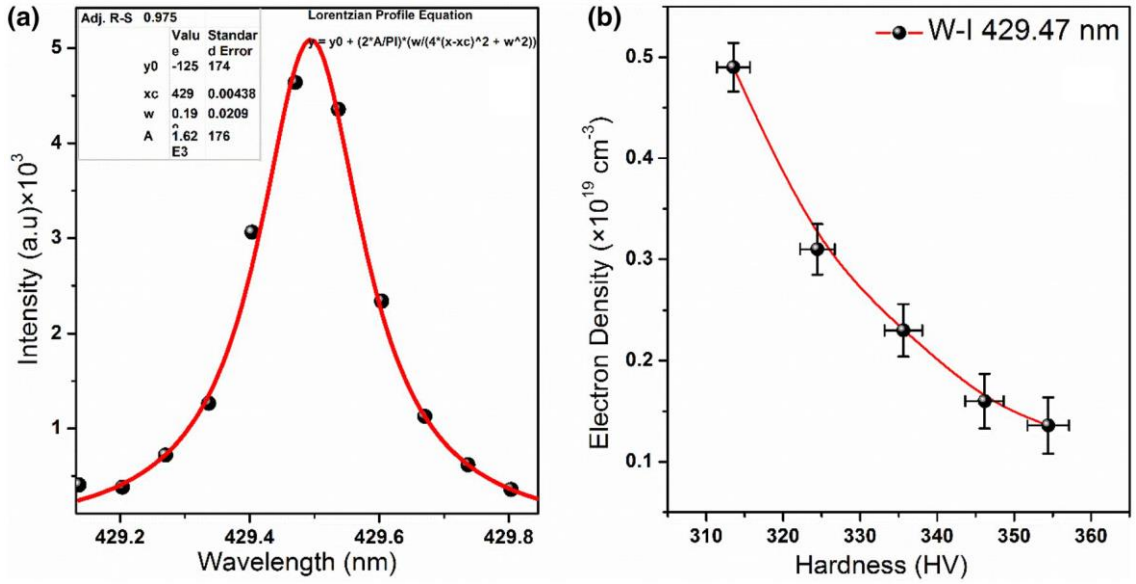


Рисунок 1.2 – (а) Профіль спектральної лінії випромінювання W I при 429,5 нм та (б) зміна концентрації електронів залежно від твердості поверхні [36]

Варто зазначити, що в даній роботі не забезпечено просторову роздільну здатність. Тому вимірялись усереднені по простору інтенсивності випромінювання (тобто яскравість), що може впливати на точність отриманих даних. Крім того, при розрахунку концентрації електронів з FWHM не враховували апаратну функцію спектрометра (див. Рис. 1.2, а). Тобто значення концентрації електронів є не зовсім коректними. Проте більший інтерес становить відносний хід залежності, що дозволяє оцінити загальні тенденції зміни концентрації електронів у плазмі залежно від характеристик мішені (див Рис. 1.2, б). Незважаючи на вищесказане, дана робота демонструє можливість

застосування спектроскопічних методик з метою дослідження взаємодії плазми з матеріалом та аналізу властивостей таких матеріалів.

У роботі [37] досліджено можливість використання нано- (**ns**) та піко секундного (**ps**) методу ЛІЕС для характеристики поверхні матеріалів на основі W для майбутньої діагностики матеріалів, пов'язаних із термоядерним синтезом. Спектри ЛІЕС, реєстрували після опромінення лазерним імпульсом тривалістю ~30 пс і 5 нс зразка композиту W-Cu. Такі спектри зареєстровані з часом затримки 100 нс, 150 нс, 200 нс і 300 нс для пікосекундного режиму та 200 нс, 300 нс, 500 нс і 1000 нс для наносекундного режиму. Оцінку температури проводили із залученням методу діаграм Больцмана, а концентрацію електронів – з рівняння Саха, використовуючи отриману температуру електронів як вхідного параметра. Крім того, для режиму **ns** для перехресної перевірки концентрацію електронів оцінено за FWHM спостережуваних спектральних ліній N I 742,36 нм і 744,23 нм та лінії H_α (остання лише для останньої затримки 1000 нс), розширених внаслідок ефекту Штарка.

Як і в роботі [36] просторова роздільна здатність в дослідженнях не забезпечена, що також може призводити до деяких неточностей. Проте, варто відзначити, що автори роботи [37] використовували метод діаграм Саха-Больцмана із залученням як спектральних ліній атомів вольфраму та міді, так і спектральних ліній їх іонів (див. Рис. 1.3). Крім того, на відміну від роботи [36] при визначенні концентрації електронів в плазмі враховано ширину контуру апаратної функції спектрометра, при цьому нехтуючи розширенням спектральних ліній внаслідок ефекту Допплера.

Запропонований в роботі підхід безкалібрувального ЛІЕС використано для розрахунку елементного складу зразка. Встановлено, що даний метод дозволяє визначити співвідношення матеріалів в плазмі, яке збігається з номінальним складом, заявленим виробником (W70%-Cu). Показано, що кількісне визначення матеріалу на основі W за атмосферного тиску є більш

точним для лазера 30 пс, ніж для лазера в режимі **ns**. Це спостереження є важливим, оскільки застосування пікосекундного лазера призводить до меншої швидкості абляції, а отже, до вищої роздільної здатності для кількісного визначення.

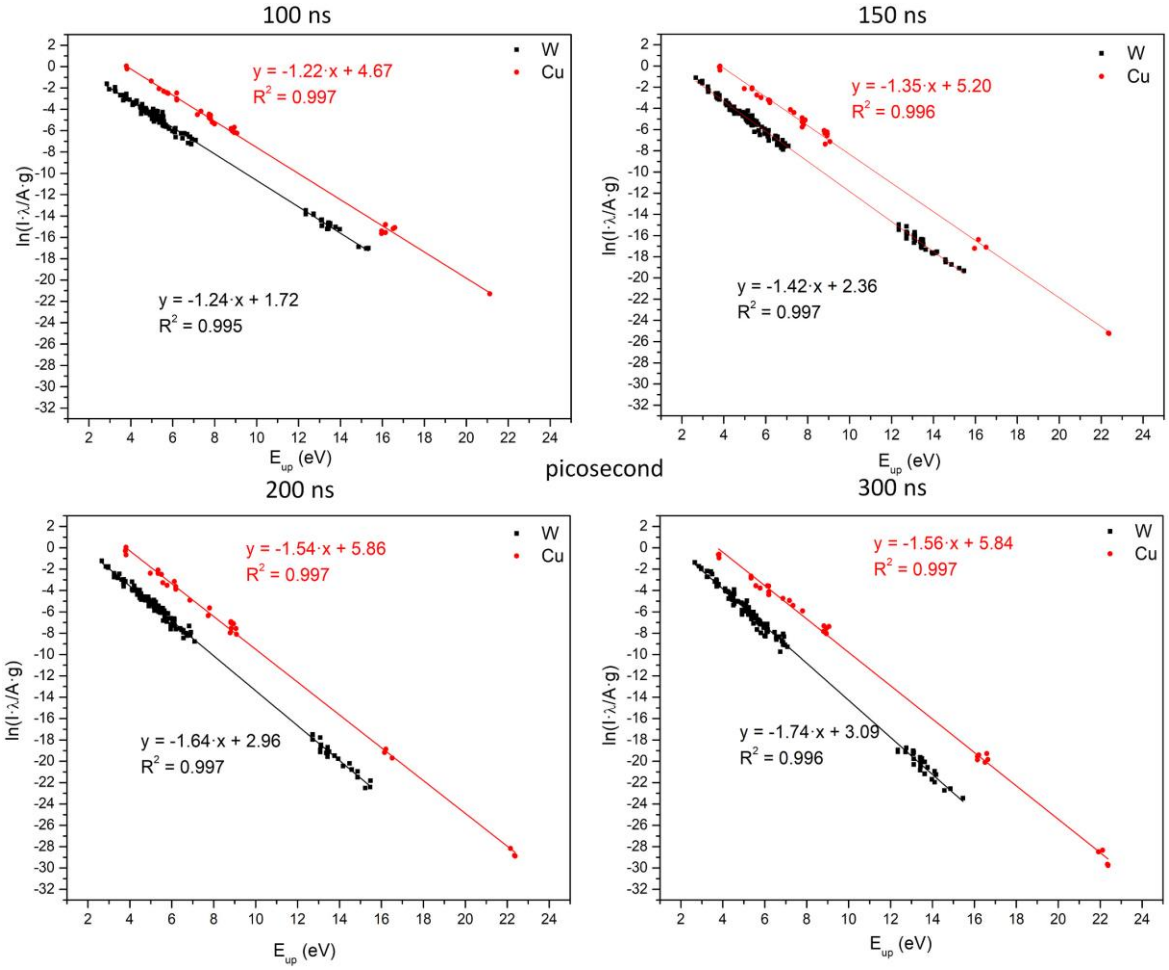


Рисунок 1.3 – Діаграми Саха-Больцмана для часу затримки 100, 150, 200 та 300 нс (**ps** режим) [37]

У роботі [38] досліджено вплив тиску газу на динаміку факелу та спектральне випромінювання вольфрамової плазми, створеної лазером, для застосування ЛІЕС у діагностиці стінок токамаків. Досліджено особливості розширення факелу, часову еволюцію оптичних випромінювань, глибину абляції та характеристики параметрів плазми при тиску від 10^{-3} Па до атмосферного. Усереднені в часі та просторі температуру та концентрацію

електронів визначали із залученням спектральних ліній вольфраму методами діаграм Больцмана та Саха-Больцмана, відповідно. Швидкісна фотографія та оптичне випромінювання показують, що впливом навколишнього газу на розширення плазмового факелу та оптичне випромінювання можна знехтувати, коли тиск газу нижче 1 Па. Встановлено, що дві області тиску (нижче та вище ~$3 \cdot 10^3$ Па) розрізняють посилений зв'язок лазер-плазма або зменшений лазер-мішень за допомогою варіації глибини абляції з фоновим тиском газу [38]. Зміна глибини абляції залежно від тиску газу також вказує на те, що навколишній газ можна використовувати для контролю роздільної здатності аналізу глибини осадженого шару на внутрішній стінці пристроїв ядерного синтезу. Результати даної роботи надають корисну інформацію щодо використання спектроскопічних методик для дослідження впливу плазми на матеріал стінок в токамаках, зокрема експериментального вдосконаленого надпровідного токамаку (**Experimental Advanced Superconducting Tokamak** – **EAST**).

У роботі [39] також досліджено плазму, яка контактує з поверхнею матеріалу стінки дивертора в **EAST**, методом ЛІЕС. Зокрема, експериментально досліджено вплив початкової температури зразка T_s на випромінювання плазми твердого сплаву Mo-30W. Встановлено, що оптичне випромінювання індукованої лазером плазми сильно залежить від T_s при атмосферному тиску. Як і в попередніх роботах, зареєстровано усереднені у часі спектри випромінювання плазми (див. Рис. 1.4, а), що дало змогу визначити температуру заселення та концентрацію електронів у плазмі. Для цього застосовано, відповідно методи діаграм Больцмана та Саха-Больцмана. Результати визначення дали змогу розрахувати теоретичні значення співвідношення інтенсивності спектральних ліній Mo I та W I, використовуючи стехіометричне співвідношення концентрації елементів сплаву. Отримані значення співвідношення інтенсивності добре узгоджуються з експериментальними значеннями (див. Рис. 1.4, б).

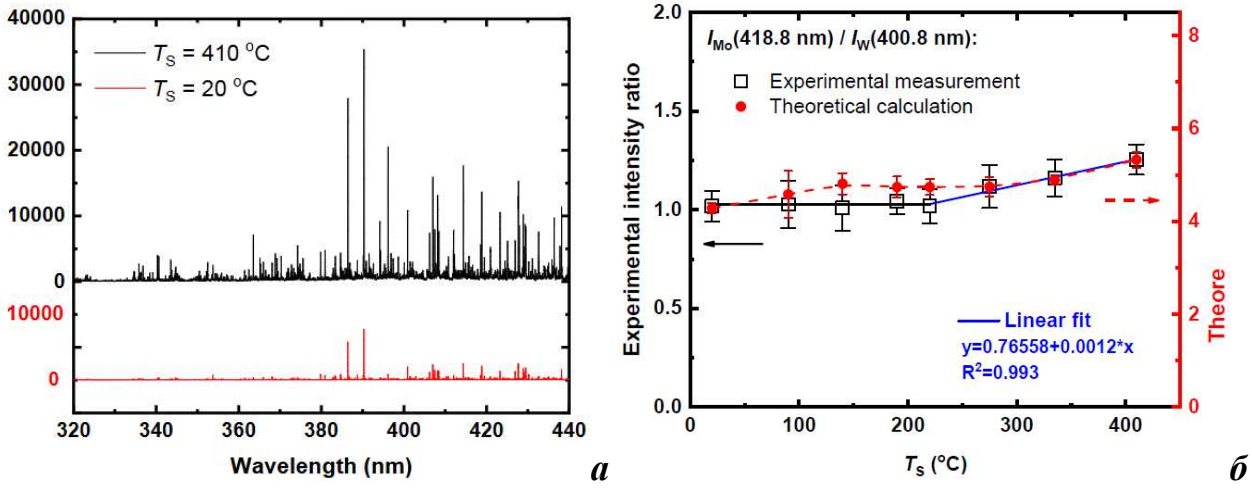


Рисунок 1.4 – (а) ЛІЕС спектри плазми, яка контактує з поверхнею молібден-вольфрамового сплаву при різних температурах зразка T_s та (б) експериментальне та теоретичне співвідношення інтенсивностей спектральних ліній Mo I та W I як функція температури зразка [39]

Варто зазначити, що температуру заселення визначали із залученням лише спектральних ліній Mo I. Використання спектральних ліній W I, аналогічно до роботи [37], дозволило б зробити попередні припущення щодо реалізації стану локальної термодинамічної рівноваги в такій плазмі, а отже і доцільності використання запропонованих методик. Крім того, автори роботи використали лише три спектральні лінії молібдену з наявних у спектрі (див. Рис. 1.4, а). Залучення більшої кількості спектральних ліній дозволило б зменшити похибку вимірювання та підвищити точність отриманих результатів. Тим не менш, робота демонструє, що варіаційні коефіцієнти відгуку для різних температур зразка (тобто потенційних стінок в токамаках) будуть корисними для покращення кількісного аналізу домішок (методом ЛІЕС) з високим вмістом важких металів у токамаку **EAST**.

У роботі [40] проведено порівняльний часовий аналіз індукованої лазером плазми з метою дослідження впливу різних навколишніх газів (повітря та аргон) і з різними лазерними потоками на самопоглинання спектральних ліній в плазмі. Самопоглинання індукованої лазером плазми створює проблему для

розрахунку концентрацій електронів з інтенсивності випромінювання, що є одним із основних слабких місць у кількісних вимірюваннях лазерно-індукованої емісійної спектроскопії. Авторами роботи [40] за допомогою наносекундного інфрачервоного (1064 нм) лазерного імпульсу в діапазоні від 2,9 до 18,2 Дж/см^2 досліджено вплив атмосфери та лазерного потоку на зменшення самопоглинання резонансних ліній міді в плазмі, індукованої з мішені зі сплаву W-Cu. Із метою визначення усередненої по об'єму плазми температури електронів використано метод діаграм Больцмана із залученням чотирьох спектральних ліній міді, які випромінюють у видимому діапазоні (резонансні лінії не долучались). Концентрацію електронів в такій плазмі визначали із FWHM спектральної лінії 465,1 нм з врахуванням ширини профілю інструментальної функції спектрометра. Ширина ліній внаслідок розширення Допплера оцінена як 0,6 пм, що дозволило знехтувати цим ефектом під час розрахунків. Варто зазначити, що температуру електронів визначали лише із застосуванням спектральних ліній міді, лінії вольфраму не долучались. Крім того, ефект самопоглинання досліджували лише резонансних ліній міді, хоча резонансні лінії вольфраму також наявні у представленому спектрі. Оскільки плазма в термоядерних реакторах більшою мірою контактує зі стінками саме із вольфраму, доречним було б провести дослідження самопоглинання також і в спектральних лініях W I.

Тим не менш, результати роботи є дуже корисними для оптимізації моніторингу процесів у плазмі, що контактує з матеріалами стінок токамаків. Зокрема, в результаті експериментальних досліджень встановлено, що ефект самопоглинання може бути значно зменшений шляхом збільшення енергії лазерного імпульсу. Атмосфера аргону більш оптимальна для зменшення самопоглинання. Діагностика спектрів випромінювання з роздільною здатністю в часі на ранній стадії утворення плазми є дуже ефективною для запобігання самопоглинанню для покращення аналітичних характеристик ЛІЕС.

З аналізу літературних джерел, описаних вище, можна помітити, що розглянуті роботи з дослідження лазерно-індукованої плазми для аналізу матеріалів стінок термоядерних реакторів не забезпечують просторової роздільної здатності. Це є суттєвим обмеженням, оскільки усереднення інтенсивності випромінювання по всьому об'єму плазми може призводить до втрати важливої інформації про неоднорідності плазмового джерела. Просторова роздільна здатність є важливою для коректного визначення розподілу температури, концентрації електронів та частинок у різних зонах плазми, що особливо актуально для аналізу ерозії та відкладень на стінках реактора. Крім того, недостатньо уваги приділено реалізації локальної термодинамічної рівноваги в досліджуваній плазмі. Зокрема реалізації заселення енергетичних рівнів відповідно до розподілу Больцмана, на якому ґрунтуються описані методи визначення температури. Попередні висновки щодо реалізації можна робити порівнюючи температури заселення енергетичних рівнів, визначених методом діаграм Больцмана із залученням спектральних ліній різних сортів частинок.

Крім того, всі наведені дослідження позиціонують ЛІЕС як in situ метод, оскільки він не потребує підготовки зразків і може бути використаний безпосередньо на поверхні матеріалів. Проте, через екстремальні умови всередині термоядерних реакторів (високі температури, інтенсивне випромінювання, магнітні поля), більшість поточних застосувань у проєктах ITER, EAST і DEMO залишаються лабораторними (ex situ), а не дійсно in situ. Перспективними напрямами є розробка технологій дистанційного керування лазерним променем та оптичних систем, які дозволять проводити ЛІЕС-аналіз безпосередньо в робочому середовищі термоядерних реакторів. Проте використання лазерів у такій системі є технічно дуже складним та провокуватиме додаткову ерозію стінок. Також варто зазначити, що для визначення концентрації електронів широко використовується метод пов’язаний із розширенням спектральних ліній внаслідок ефекту Штарка, проте цей метод

має значні обмеження. Зокрема, похибка такого методу може сягати 30-50% [40], а необхідність використання спектральних приладів з дуже високою роздільною здатністю для коректного визначення FWHM є суттєвою технічною проблемою. Крім того, складним є процес врахування інших механізмів розширення спектральних ліній (зокрема Допплерівського, резонансного або Ван дер Ваальсівського), що може суттєво впливати на точність розрахунків.

Тому все ще існує необхідність у розробці та удосконаленні методів, які б забезпечували точний онлайн-моніторинг плазмових параметрів, включаючи концентрації домішок, електронів, температуру тощо. Крім того, перспективним напрямом є інтеграція методів діагностики з просторовою роздільною здатністю, що дозволить отримати детальну картину фізичних процесів, що відбуваються у плазмі реакторів термоядерного синтезу.

Просторова роздільна здатність забезпечена в роботі [42] при діагностиці плазми з домішками парів вольфраму із метою з’ясування поведінки еволюції шлейфу вольфраму. Використано смуговий фільтр (від 390 нм до 440 нм) для дослідження випромінювання плазми, що відповідає спектральному діапазону від 400 нм до 435 нм. Кожне зображення отримано з одного лазерного імпульсу. Слід зазначити, що всі зображення є спектрально інтегрованим шлейфом в області від 390 нм до 440 нм, тобто сукупність випромінювання збуджених станів різних видів і континуального випромінювання. На Рис. 1.5 (a) та (b) зображені схематичні ілюстрації збору оптичного випромінювання за часів затримки 10 нс і 400 нс відповідно, а на Рис. 1.5 (c) і (d) – спектри оптичного випромінювання з просторовою роздільною здатністю, що відповідають двом типовим часом затримки 10 нс і 400 нс.

Проте, варто зазначити, що у даній роботі оптична емісійна спектроскопія з просторовою роздільною здатністю використана для демонстрації розвитку шлейфу плазми з домішками парів вольфраму та її елементного аналізу. Просторово розділені параметри плазми не визначались.

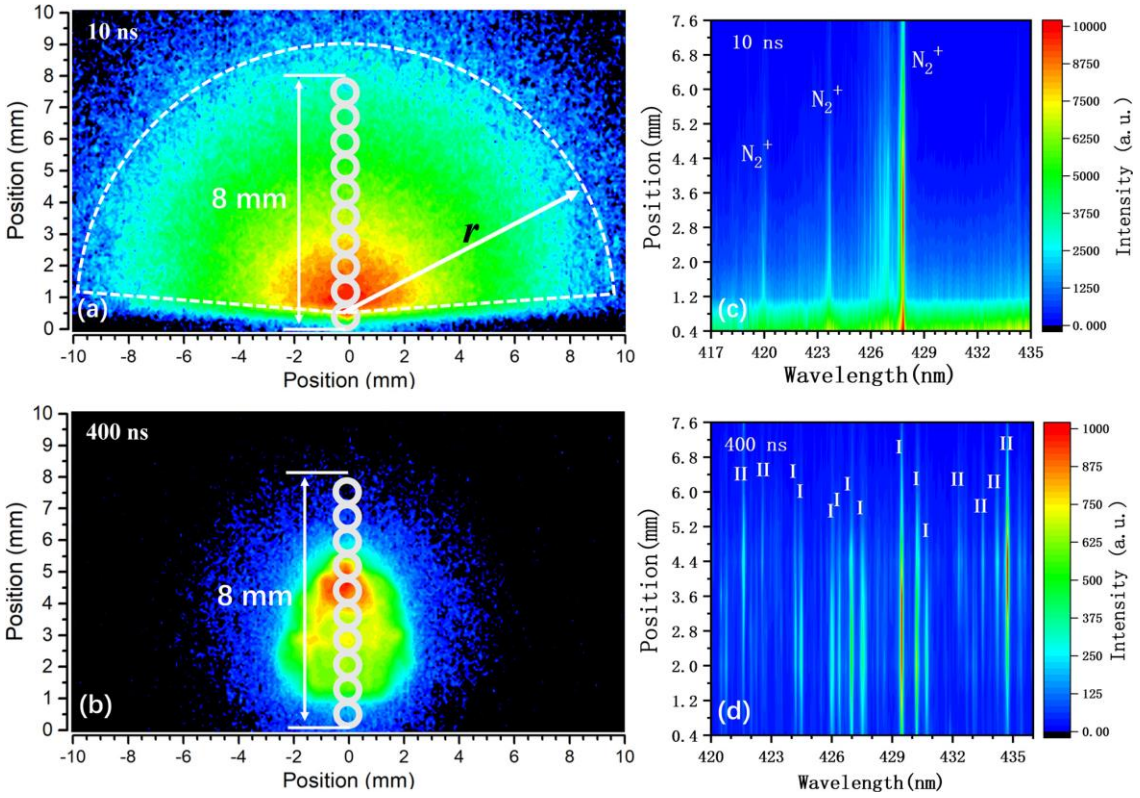


Рисунок 1.5 – Схематичні ілюстрації оптичного випромінювання при часі затримки 10 нс (a) і 400 нс (b) відповідно. Оптична емісійна спектроскопія з просторовою роздільною здатністю, що відповідає часу затримки (c) 10 нс і (d) 400 нс відповідно [41]

В попередніх дослідженнях [42-47] запропоновано методи діагностики плазми з домішками парів металів із просторовою роздільною здатністю з метою оцінки характеру ерозії композитних електродів Cu-Cr. Зокрема, запропоновано метод оцінки інтенсивності ерозії матеріалів у непрямий спосіб шляхом визначення вмісту парів металів у розрядному проміжку між композитами Cu-Cr, виготовлених при температурах спікання 750, 850, 950 або 1050°C. В свою чергу, вміст парів металів розраховувався із визначеного у припущенні ЛТР рівноважного складу плазми із використанням системи рівнянь, описаної в [42]. Як вхідні параметри для розв’язку цієї системи рівнянь використано радіальні розподіли температури плазми та концентрації електронів.

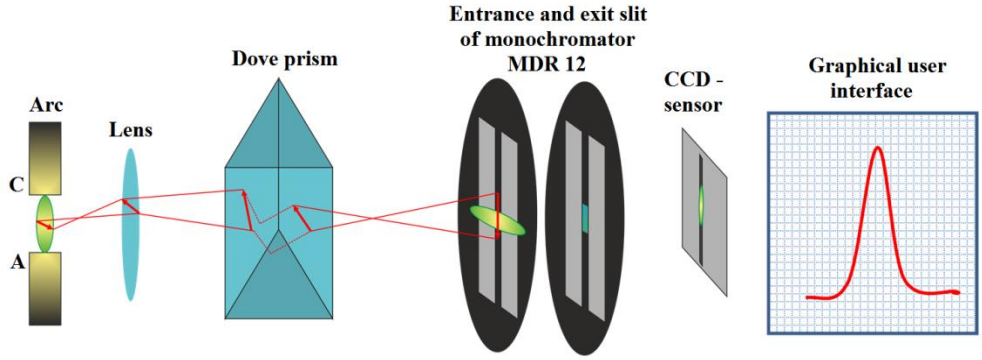


Рисунок 1.6 – Схема експериментальної установки на основі монохроматора МДР-12 [46, 47]

Радіальні розподіли температури визначали методом діаграм Больцмана із залученням просторових розподілів локальних значень інтенсивності випромінювання як міді, так і хрому. Для реєстрації просторового розподілу інтенсивностей спектральних ліній випромінювання плазми використовували оптичну схему на основі монохроматора МДР-12 (Рис. 1.6). Радіальний розподіл концентрації електронів в такій плазмі визначали з електропровідності, яка розраховується шляхом розв'язання рівняння електричного балансу (Еленбааса-Хеллера), припускаючи реалізацію ЛТР в плазмі [48].

Недоліком такого підходу є те, що електродуговий розряд є нестаціонарним в просторі та часі плазмовим об'єктом, а реєстрація випромінювання відбувається по одному просторовому розподілу інтенсивності однієї спектральної лінії за один акт реєстрації. Тому необхідним є накопичення від декількох десятків до сотні просторових розподілів інтенсивностей для кожної досліджуваної спектральної лінії з метою подальшою статистичної обробки. Крім того, реєстрація таких розподілів інтенсивності для визначення температури плазми та оцінка концентрації електронів в розрядному проміжку рознесені в часі. А це, в свою чергу, може призводити до більших похибок при розрахунку компонентного складу плазми. Тим не менш результати експериментальних досліджень дозволяють зробити висновок щодо доцільності

використання такого підходу для оцінки ерозійної стійкості такого типу композитних матеріалів.

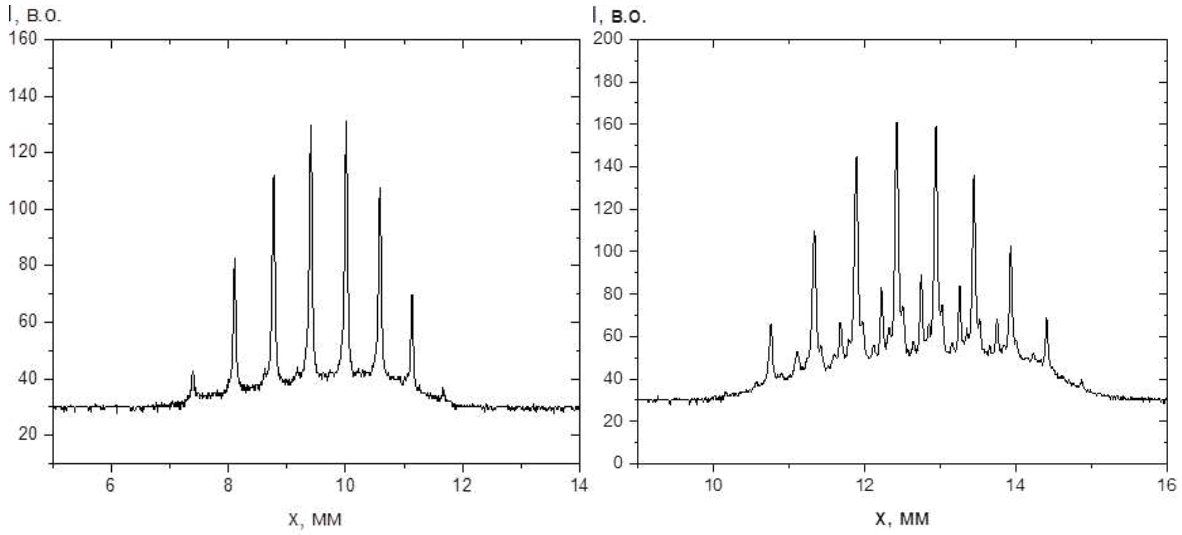


Рисунок 1.7 – Інтерферограми спектральних ліній випромінювання W I (а) 484,4 та (б) 488,7 нм [49]

Проте, іншими дослідженнями встановлено, що у випадку композитних матеріалів Cu-W спектральні лінії вольфраму повинні бути вилучені із розрахунків температури плазми методом діаграм Больцмана через вплив на їх контур неперервного випромінювання значної інтенсивності. Зокрема, даний ефект спостерігається під час дослідження інтерферограм випромінювання спектральних ліній W I (Рис. 1.7).

Дане неперервне випромінювання викликане особливим характером ерозії композитного матеріалу Cu-W [50, 51]. З Рис. 1.8 видно, що горіння електродугового розряду між таким типом електродів супроводжується утворенням краплі у розрядному проміжку. Очевидно, окрім парофазного відбувається ще й крапельний механізм перенесення металу. А це, у свою чергу, означає, що теплове випромінювання краплі буде проявлятись як континуум під час реєстрації просторових розподілів інтенсивності випромінювання

спектральних ліній. Врахування такого континууму у даній конфігурації експериментальної установки є складною задачею.

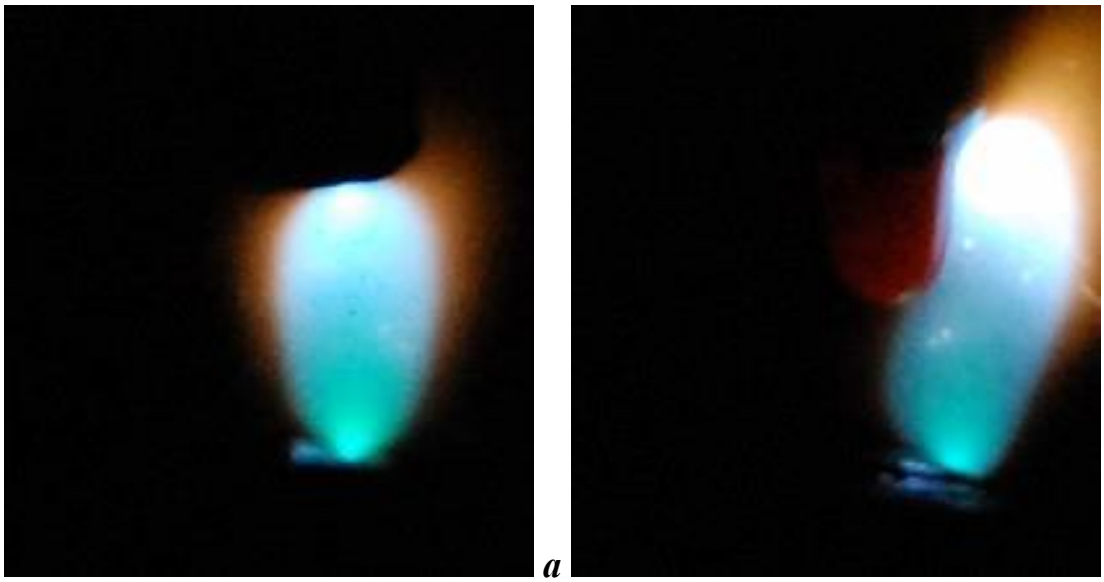


Рисунок 1.8 – Зображення дугового розряду між композитними Cu-W електродами з спостережуваним (а) парофазним та (б) крапельним механізмами транспортування металів [50, 51]

Тому необхідна розробка методу, який би дозволив вимірювати радіальні розподіли параметрів плазми за один акт реєстрації, із врахуванням або можливістю вилучення неперервного випромінювання. Крім того, точністю такого методу повинна перевищувати точність визначення концентрації електронів із FWHM спектральних ліній, розширених внаслідок ефекту Штарка, при цьому без потреби надвисокої спектральної роздільної здатності.

1.3 Взаємодія плазми з поверхнею матеріалів для генерації комплексів металів

Іншим викликом с точку зору оптичної емісійної спектроскопії плазми є її застосування для дослідження процесів під час генерації різного сорту

наночастинок. Нині у зв’язку з потребами агротехнологій, медицини, адитивного виробництва [52], синтезу нанорозмірних структур металів та їх оксидів шляхом ерозії електродів у рідкому середовищі [53, 54] зростає інтерес до дослідження та розробки нових матеріалів. Це викликано широким використанням наночастинок у різних галузях, включаючи харчові технології, зберігання даних, медицину, сільське господарство, біотехнології тощо. Плазма підводного розряду широко використовується для синтезу різноманітних наночастинок, у тому числі наночастинок металів, оксидів та вуглецю [55]. Ці наночастинки у складі колоїдних розчинів, що використовуються як добрива, пропонують численні можливості для покращення кількісних і якісних характеристик рослин і насіння, вирощених для споживання, а також для зниження витрат виробництва. Крім того, інтенсивне ультрафіолетове випромінювання, електричне поле, ударні хвилі та активні речовини (такі як радикали OH і атомарний кисень), що утворюються в системах плазма-рідина, є ефективними агентами проти багатьох біологічних і хімічних розчинів. Колоїдні розчини з наночастинками різних металів (зокрема, заліза, срібла, молібдену тощо) мають чудову бактерицидну, противірусну, протигрибкову та антисептичну дію [56], що робить їх основними біоцидними продуктами.

Наприклад, кобальтові та нікелеві наноматеріали з їхніми оксидами є потенційними для використання в каталітичних системах, магнітних матеріалах, напівпровідниках і біосенсорах [53]. У свою чергу, наночастинки заліза широко використовуються для різних сільськогосподарських потреб [57]. Зокрема, вони використовувалися для видалення нітратів із водного розчину, видалення загальних фосфатів, нітратів та хімічної потреби в кисні, видалення арсенату та арсеніту з водних розчинів, видалення загального азоту та хімічної потреби в кисні при еутротропній обробці стічних вод, антиоксидантної активності та фотокаталітичної активності для розкладання метилового оранжевого тощо.

Крім того, магнітні наночастинки оксиду заліза набули широкого застосування в біомедичних програмах для розробки контрастних речовин для магнітно-резонансної томографії, а також біосумісних і біорозкладаних носіїв ліків [58]. Наночастинки оксиду заліза були апробовані в клінічних умовах і довели, що вони безпечні для використання людиною як контрастні речовини для магнітно-резонансної томографії для виявлення пухлинних уражень печінки або метастазів у лімфатичних вузлах у пацієнтів, а також показана можливість візуалізації пухлин на моделях тварин.

Використання цинку (Zn) і модифікованих наночастинок Zn як нанозондів або квантових точок є перспективним для лікування, націлювання та діагностики різних типів раку та пухлин, включаючи рак легенів, молочної залози та шкіри [59]. Наночастинки оксиду цинку (ZnO) привернули значну увагу через їх різноманітний спектр застосувань, наприклад, поглинання УФ-випромінювання, розкладання NOX, дезодорування та антибактеріальну обробку [60, 62].

Відомо, що колоїдні розчини з наночастинками міді мають добрі антисептичні, протигрибкові та противірусні властивості, що робить їх актуальними для застосування в галузях медицини, сільського господарства та біології [63]. Молібден представляє практичний інтерес завдяки різноманітному застосуванню та унікальним властивостям. Примітно, що він є важливим мікроелементом, який сприяє фіксації азоту з атмосфери бактеріями, допомагаючи синтезу нових білків у рослинах [64]. В результаті використання молібдену в колоїдних розчинах може значно підвищити життєздатність рослин або насіння, оброблених цими речовинами. Крім того, низька біологічна токсичність молібдену, легкість виведення та придатність для фотоакустичної візуалізації роблять його чудовим матеріалом для фототерапії, який має чудові властивості в області діагностики та лікування пухлин [65].

Крім того, молібден можна використовувати в електрокаталітичному розщепленні води, що супроводжується реакціями виділення водню та кисню

[66, 67], що важливо для створення відновлюваних джерел енергії. Молібден у цьому застосуванні є потенційною альтернативою для сполук на основі благородних металів Pt та Ir/Ru, які використовуються як ефективні електрокаталізатори розщеплення води. У цьому випадку матеріал на основі Mo, а саме оксид молібдену, як широко поширений і недорогий матеріал, може бути використаний як електрокаталізатор з високою активністю та довговічністю як у реакції виділення водню в кислому середовищі [68], так і в реакції виділення кисню в лужному середовищі [69]. Наночастинки оксидів молібдену можуть бути використані для плазмової модифікації полімерних матеріалів, які, у свою чергу, широко використовуються як підкладки для фотокаталізаторів завдяки своїй хімічній інертності, високій довговічності, низької вартості та легкодоступності, а також високій стійкості до ультрафіолету [70].

Перспективним є адитивне поєднання властивостей різних металів, таких як мідь і молібден, у колоїдних розчинах наночастинок металів. Процеси генерації наночастинок міді та молібдену в плазмі підводних електроіскрових розрядів досліджувалися раніше [71]. Проте утворення колоїдних розчинів, що містять обидва ці метали одночасно, ще не досліджено.

Колоїдні розчини з вищеописаними наночастинками можуть бути одержані методом електричної ерозії у водному середовищі. Процес електричної ерозії, який відбувається через газовий розряд між металевими електродами, зануреними в рідину, є дуже інтригуючим методом генерації металевих наночастинок. Коли утворюється канал провідності, енергія, накопичена в електричній системі, вводиться в плазмовий канал. Це призводить до значного підвищення температури газу всередині каналу, досягаючи 7000-8000ºC [72], що призводить до інтенсивного локального нагрівання та плавлення окремих ділянок на поверхні гранул. Швидке розширення каналу викликає падіння тиску нижче атмосферного. У цей момент маленькі краплі рідкого металу викидаються з отвору, а частина переходить у пароподібний

стан, заповнюючи об’єм каналу та іонізуючись. Далі при зниженні напруги розряд припиняється, плазма піддається термолізу і весь реакційний об'єм поступово охолоджується. Ці умови сприяють гетерогенній конденсації парів металу на внутрішній поверхні стінки каналу, що призводить до затвердіння розплаву за рахунок розсіювання тепла. Останній етап включає згортання газового проміжку та його заміну водою, що призводить до швидкого охолодження отриманих наночастинок металу [71, 72].

Однією з помітних переваг цих методів є відсутність поверхнево-активних речовин у матеріалах, утворених в результаті ерозії електричним розрядом, що робить їх сприятливими для біологічних і медичних застосувань порівняно з хімічним синтезом. Крім того, ці методи відносно прості у застосуванні, легкі в контролі та високопродуктивні. Однак застосування електророзрядної ерозії для генерації наночастинок не позбавлене наукових і технічних проблем. Процеси, що відбуваються в плазмі, досі не повністю вивчені, зокрема з точки зору каналів розсіювання енергії та взаємодії між технічними параметрами та параметрами плазми (такими як концентрація електронів, температура тощо) з розміром, формою та властивостями отриманих наночастинок. Для з’ясування цих аспектів необхідні подальші дослідження.

Природно, що для покращення характеристик і властивостей розчинів з наночастинками необхідно досліджувати безпосередньо процес, який відбувається при утворенні наночастинок. А саме, процесів в плазмі розрядів, яка горить між гранулами, що використовуються як джерело металевих частинок в отриманих розчинах. Найбільш придатним підходом до такого дослідження є оптична емісійна спектроскопія. З одного боку, цей метод дозволяє з достатньою точністю отримати основні параметри плазми, такі як температура та електронна густина, які можуть характеризувати процеси утворення наночастинок. З іншого боку, така техніка не збурює плазму і не може вплинути на властивості одержуваного продукту.

Враховуючи вищезазначене, необхідним є дослідження можливостей використання методів оптичної емісійної спектроскопії для діагностики плазми підводного розряду між гранулами різних металів, оцінка стану плазми (зокрема реалізація ЛТР) та визначення основних параметрів плазми таких розрядів (зокрема температури та концентрації електронів). Крім того, цікавим з прикладної точки зору є дослідження плазми підводного електроіскрового розряду з домішками парів декількох металів, зокрема міді та молібдену.

Висновки до розділу 1

З аналізу сучасного стану досліджень в галузі застосування композитних матеріалів стає очевидною актуальність досліджень взаємодії плазми з поверхнею таких матеріалів. З одного боку, необхідним є впровадження стендових досліджень параметрів термічної плазми електродугових розрядів між композиційними матеріалами, які можуть бути використані у контакторах комутаційних пристроїв електроенергетики. Такий підхід дозволить оцінити їх ерозійну стійкість, а отже, прогнозувати ступінь зношування та термін їх експлуатації. Це, в свою чергу, дозволить вченим-матеріалознавцям оптимізувати склад композиційних матеріалів, співвідношення елементів, встановити оптимальні технологічні параметри виготовлення тощо

З іншого боку, необхідним є розробка та удосконалення методів діагностики плазми, яка взаємодіє з поверхнею металів, з метою коригування режимів роботи реактора для термоядерного синтезу; моніторингу ерозійних процесів дивертора та перших стінок, що дозволяє запобігати передчасному зносу конструкційних матеріалів; дослідження радіаційних втрат та їхнього впливу на енергетичний баланс плазми. Такі методи повинні дозволити вимірювати радіальні розподіли параметрів плазми за один акт реєстрації, із врахуванням або можливістю вилучення неперервного випромінювання. Крім того, необхідно забезпечити точність методів, що перевищувала б точність

визначення концентрації електронів із FWHM спектральних ліній, розширених внаслідок ефекту Штарка, при цьому без потреби надвисокої роздільної здатності по спектру.

Крім того, необхідним є дослідження можливостей використання методів оптичної емісійної спектроскопії для діагностики плазми підводних розрядів між гранулами різних металів. Дослідження такої плазми, зокрема встановлення кореляції між параметрами плазми та властивостями одержаних комплексів металів, сприятиме покращенню характеристик і властивостей розчинів з наночастинками.

2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ

Даний розділ присвячений опису експериментальних та теоретичних підходів, які дозволяють визначити параметри плазми, що впливають на її взаємодію з поверхнею матеріалів. Основну увагу в розділі зосереджено на методах оптичної емісійної спектроскопії, які є потужним інструментом для дослідження спектральних характеристик плазми, визначення температури, концентрації атомів тощо. Розглядаються аспекти калібрування спектральних приладів, точність вимірювань та аналіз зареєстрованих спектрів. Особливе місце приділено розробці модернізованого підходу для оцінки концентрації атомів елементів електродного походження із використанням методу абсолютних інтенсивностей спектральних ліній. Також розглядаються метод розрахунку рівноважного складу плазми, який базується на вирішенні системи рівнянь, та оцінки термодинамічних параметрів. Отримані результати дозволяють краще зрозуміти механізми ерозії матеріалів у високотемпературному середовищі та оптимізувати їх властивості для практичних застосувань. Розділ завершується аналізом електричних параметрів підводних електроіскрових розрядів, їх впливу на енергетичні характеристики плазми та її спектральні властивості. Отримані результати сприятимуть подальшому розвитку методів дослідження плазмових систем і їх застосуванню в сучасних технологіях.

2.1. Дослідження термічної плазми електродугових розрядів

2.1.1. Експериментальна установка для дослідження плазми квазістаціонарних дугових розрядів

Експериментальна установка для дослідження плазми квазістаціонарних електродугових розрядів методами оптичної емісійної спектроскопії показана

на Рис. 2.1. Електродний вузол 1 складається з вертикально орієнтованих електродів E, джерела живлення U_0, баластного опору R_b і вольтметра V. Дуговий розряд ініціюється при постійному струмі 3,5 А між плоскими поверхнями електродів в атмосфері повітря (тиск 1 атм) або в потоці аргону (витрата газу 7 л/хв). Розрядний проміжок залишається постійним і становить 8 мм.

На горизонтально-орієнтованій вхідній щілині 3 (ширина 0,02 мм) спектрографа формується зображення розряду або вольфрамової банд-лампи як джерела еталонного випромінювання під час калібрування. Об’єктив 2 розташований між джерелом випромінювання та вхідною щілиною спектрографа на відстані подвійного фокуса від кожного (F_1 = 200 мм). Таким чином, зображення формувалося на щілині без збільшення, а виконання умови синусів Аббе [73] забезпечувало рівність значення інтенсивності випромінювання безпосередньо джерела та його зображення (втрати випромінювання залежать лише від коефіцієнта пропускання об’єктива 2). У свою чергу щілина 3, розташована у фокальній площині коліматора 4 (F_2 = 150 мм) для формування паралельного пучка, який направляється дзеркалом 5 на дифракційну ґратку 6 (період 600 $мм^{-1}$). Дисперговане випромінювання фокусується лінзою 7 для отримання спектрального розподілу інтенсивності випромінювання на поверхні реєструючого пристрою 8. У цій роботі використовується CMOS-матриця (RGB-датчик) фотокамери Nikon D7100 (розмір матриці 23,5×15,6 мм). Визначено, що кут зору окремого пікселя дорівнює 0,005°, що дає підстави вважати, що випромінювання плазми було точно зареєстровано вздовж лінії зору. Еталонний модуль 9 складається з банд-лампи, яка живиться від джерела живлення U_L. Під час калібрування еталонний модуль 9 замінює вузол 1 [2*].

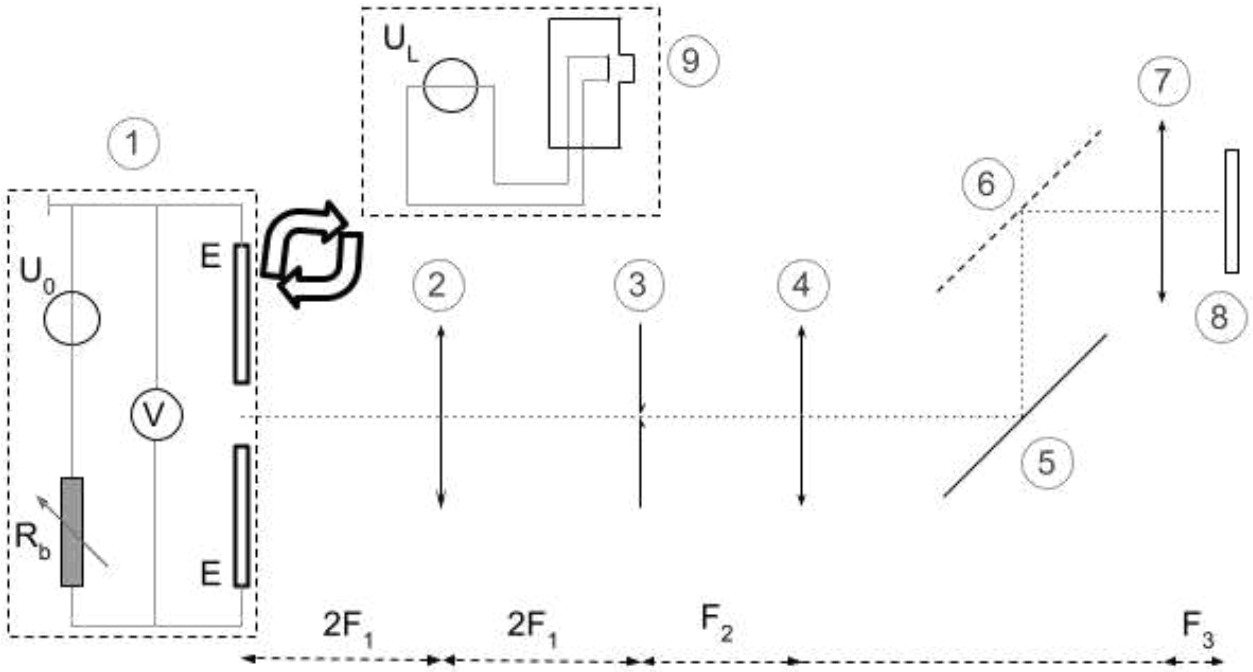


Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки. Використовуються такі позначення: 1 – вертикально орієнтовані електроди E з джерелом живлення U_0, баластним опором R_b і вольтметром V; 2 – лінза з фокусною відстанню F_1; 3 – горизонтальна вхідна щілина спектрографа; 4 – коліматор з фокусною відстанню F_2; 5 – дзеркало; 6 – дифракційна ґратка; 7 – об’єктив з фокусною відстанню F_3; 8 – пристрій реєстрації (CMOS-матриця); 9 – еталонна лампа з джерелом живлення U_L

Експериментальну установку, зображену на Рис. 2.1, відкалібровано в енергетичних одиницях спектральної яскравості (під якою слід розуміти енергію, яка проходить через одиницю площі за одиницю часу в межах одиничного тілесного кута, перпендикулярного до вибраної площини) із використанням банд-лампи типу СИ-8-300 [74] із вольфрамовою стрічкою розжарювання. Спостережувані значення яскравості I_λ^{obs}, отримані за допомогою спектрального приладу, відрізняються від значень яскравості випромінювання I_λ^*, яке потрапляє на світлочутливий елемент, наступним чином:

$$I_\lambda^* t = \frac{I_\lambda^{obs}}{\chi_\lambda^*}, \tag{2.1}$$

де t – це час реєстрації (експозиція CMOS матриці), а χ_λ^* – спектральна чутливість сенсора [2*].

Якщо спектральну яскравість джерела випромінювання позначити як I_λ, то при такій конфігурації оптичної схеми спектральну яскравість, яка реєструється датчиком, можна виразити наступним чином:

$$I_\lambda^* = I_\lambda \Omega \mathrm{T}, \tag{2.2}$$

де Ω – тілесний кут, під яким диспергуючий елемент 6 видно з вхідної щілини 3. Т – загальний коефіцієнт пропускання оптичної схеми, який включає коефіцієнти пропускання об’єктивів 2 і 7, коліматора 4 та всі інші можливі втрати. Тоді з урахуванням рівняння (2.2) в (2.1) можна отримати рівняння (2.3):

$$I_\lambda = \frac{I_\lambda^{obs}}{\chi_\lambda^* \Omega \mathrm{T} t}, \tag{2.3}$$

де χ_λ – спектральна чутливість спектрального приладу:

$$\chi_\lambda = \chi_\lambda^* \Omega \mathrm{T} = \frac{I_\lambda^{obs}}{I_\lambda t}. \tag{2.4}$$

Спектральна яскравість I_λ може бути розрахована теоретично, а I_λ^{obs} – зареєстрована за допомогою еталонного джерела випромінювання. Враховуючи температуру вольфраму, спектральна яскравість, випромінювана смугою еталонної банд-лампи, може бути розрахована як:

$$I_\lambda = I_{\lambda,T} = B_{\lambda,T} \tau_\lambda \varepsilon_{\lambda,T}, \tag{2.5}$$

де τ_λ – коефіцієнт пропускання вікна лампи, $\varepsilon_{\lambda,T}$ – коефіцієнт випромінювання (випромінювальна здатність) вольфраму як «сірого тіла» при температурі T, $B_{\lambda,T}$ – спектральна яскравість випромінювання АЧТ при істинній температурі T. Відповідно до закону випромінювання Планка:

$$B_{\lambda,T}\left[\frac{Bm}{м^2 \cdot нм \cdot ср}\right] = \frac{2hc^2}{\lambda^5}\left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1\right)^{-1}. \tag{2.6}$$

Оскільки вольфрамова стрічка розжарювання не є абсолютно чорним тілом, то калібрування еталонної лампи (зазвичай методом оптичної пірометрії) здійснюють відповідно до її яскравісної температури T_{br}. Яскравісна температура тіла відповідає температурі АЧТ, при якій його яскравість випромінювання на довжині хвилі $\lambda_0 = 650$ нм дорівнює яскравості випромінювання тіла з істинною температурою на тій же довжині хвилі. Істинна температура T пов'язана із яскравісною температурою T_{br} співвідношенням:

$$T = \frac{hcT_{br}}{\lambda_0 k_B T_{br} \ln\left[\tau_0 \varepsilon_T\right] + hc}, \tag{2.7}$$

або

$$T = \left(1.041 \cdot 10^{-4} \lg\left(\tau_0 \varepsilon_{0,T}\right) + \frac{1}{T_{br}}\right)^{-1}. \tag{2.8}$$

У рівняннях (2.7) та (2.8) τ_0 – це коефіцієнт пропускання вікна лампи на довжині хвилі 650 нм, а $\varepsilon_{0,T}$ – це коефіцієнт випромінювання вольфраму при температурі T на тій же довжині хвилі.

Калібрувальна крива даної еталонної вольфрамової банд-лампи (залежність T_{br} від сили струму розжарювання I) наведена на Рис. 2.2. У даному дослідженні сила струму становила 21,7 А, що відповідає яскравісній температурі 2175 К. Температура вольфраму, розрахована згідно з рівнянням (2.8), становить 2400 К. Спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання скла вікна лампи (ПС-5) та випромінювання вольфраму при температурі 2400 К наведені на Рис. 2.3 (а) та (б), відповідно [2*].

Оскільки як детектор використовується цифрова фотокамера, то отримані зображення спектрів випромінювання потребують додаткової обробки з метою лінеаризації розподілу кольорових тетрад світлофільтрів (схеми Байєра) в розподіл пікселів з RGB компонентами та подальшого їх калібрування як по довжині хвилі, так і по просторовій координаті. З цією метою зареєстровані зображення, отримані у форматі *.NEF (без стиснення та цифрової обробки) з

роздільною здатністю 6036×4020 пікселів та глибиною кольору 12 біт, конвертувались в градації сірого із залученням пакету прикладних програм MATLAB [76, 2*].

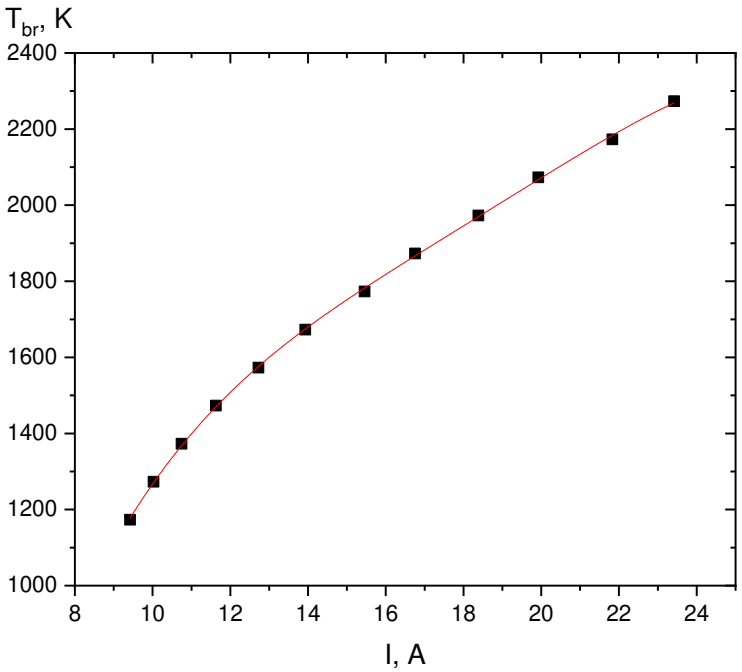


Рисунок 2.2 – Калібрувальна крива еталонної лампи із вольфрамовою стрічкою розжарювання [2*]

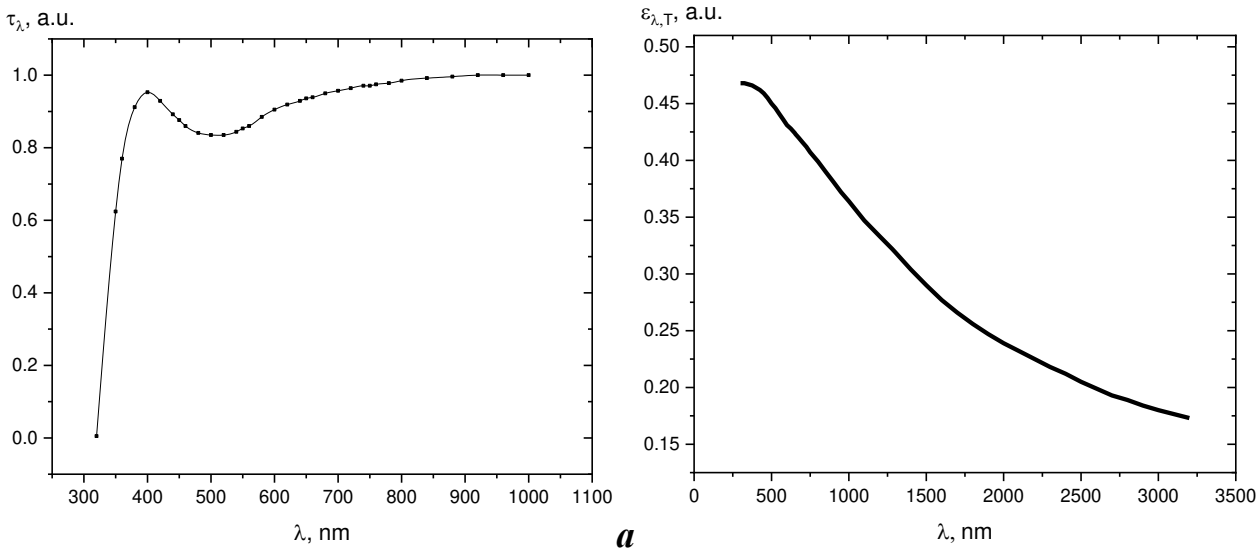


Рисунок 2.3 – Спектральний розподіл (а) пропускання скла ПС-5 [74] та (б) випромінювальної здатності вольфраму при температурі 2400 К [75, 2*]

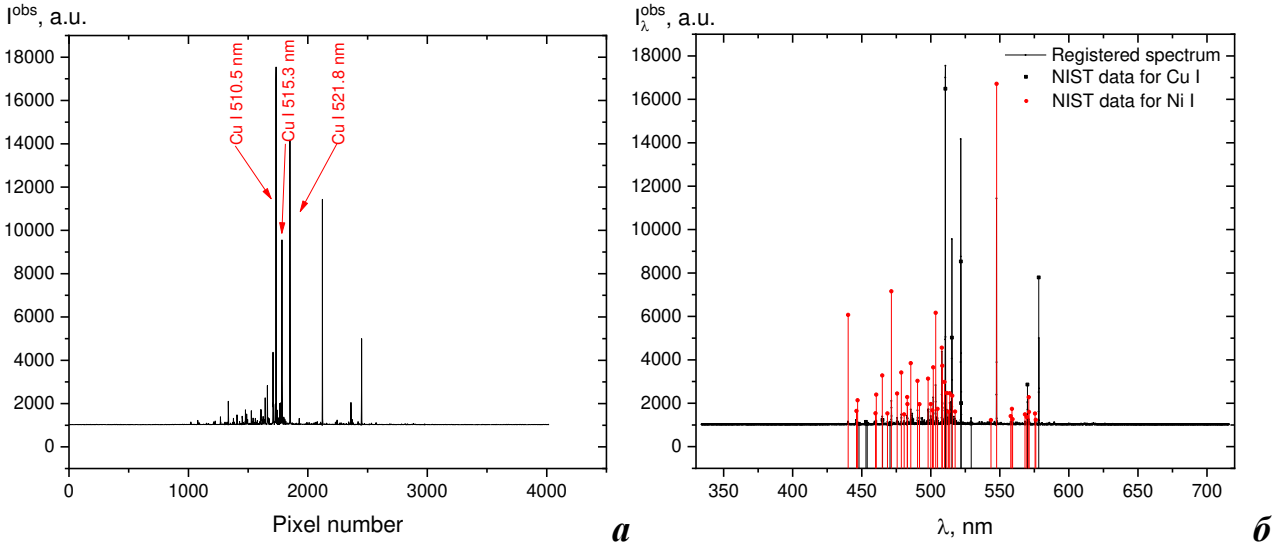


Рисунок 2.4 – Спостережувані спектри випромінювання плазми дугового розряду між однокомпонентними мідним та нікелевим електродами: (а) відповідно до номера пікселя та (б) з відкаліброваною довжиною хвилі [2*]

Для калібрування спектральної координати реєструючого приладу отримано та використано спектр випромінювання (Registered spectrum) плазми електродугового розряду між однокомпонентними мідним та нікелевим електродами (Рис. 2.4, а). Вибір електродів обумовлений тим, що спектр міді є добре дослідженим, а спектр нікелю містить велику кількість спектральних ліній, які можуть бути використані як опорні точки для калібрування. Інформацію щодо довжин хвиль спектральних ліній Cu I та Ni I взято з бази даних Національного інституту стандартів та технологій (National Institute of Standards and Technology) NIST [77] (NIST data for Cu I та NIST data for Ni I, відповідно).

На першій ітерації калібрування спектральної залежності ідентифіковано спектральні лінії міді Cu I 510,5; 515,3 та 521,8 нм та проведено лінійну інтерполяцію значень довжин хвиль. Одержана в такий спосіб залежність довжини хвилі від номеру пікселя (**Pixel number**) залишається не достатньо точною, оскільки дисперсія дифракційної ґратки є нелінійною. Тому, при наступній ітерації визначено положення всіх опорних довжин хвиль, значення

яких взяті з бази даних NIST (див. Рис. 2.4, б), та проведено інтерполяцію довжин хвиль поліномом другого ступеня. Отримана в такий спосіб калібрувальна крива (**Calibration curve**) істинної довжини хвилі (**Real wavelength**) від номера пікселя та коефіцієнти інтерполяції поліномом другого ступеня (**Interpolation**) показані на Рис. 2.5.

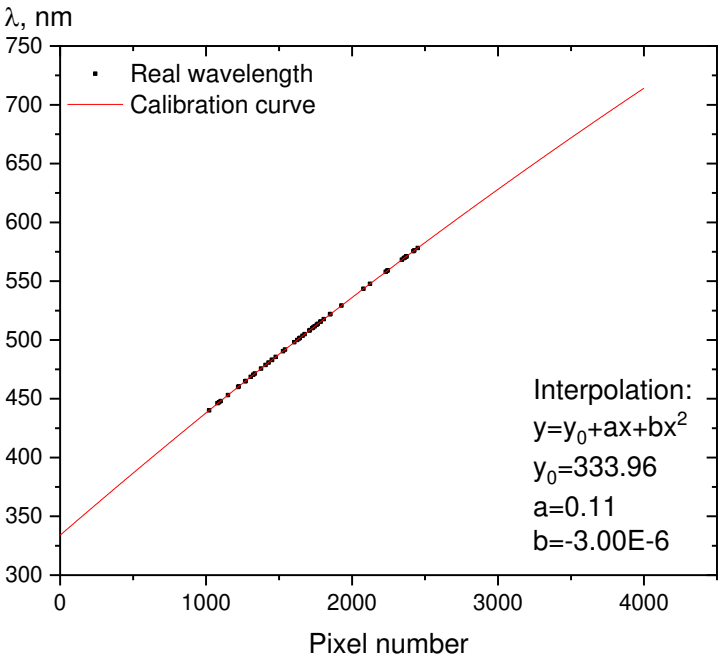


Рисунок 2.5 – Одержана калібрувальна крива спектрального пристрою реєстрації та коефіцієнти інтерполяції поліномом другого ступеня [2*]

Одержані значення довжини хвилі для кожного пікселя та істинної температури випромінювання використано для розрахунку спектрального розподілу яскравості випромінювання АЧТ $B_{\lambda,T}$ (**Radiance of BB radiation**) та вольфраму I_λ (**Radiance of tungsten radiation**) з рівнянь (2.6) та (2.5), відповідно (Рис. 2.6).

Зареєстроване з витримкою 0,1 с RGB зображення спектру випромінювання вольфрамової стрічки еталонної лампи при температурі 2400 К показане на Рис. 2.7.

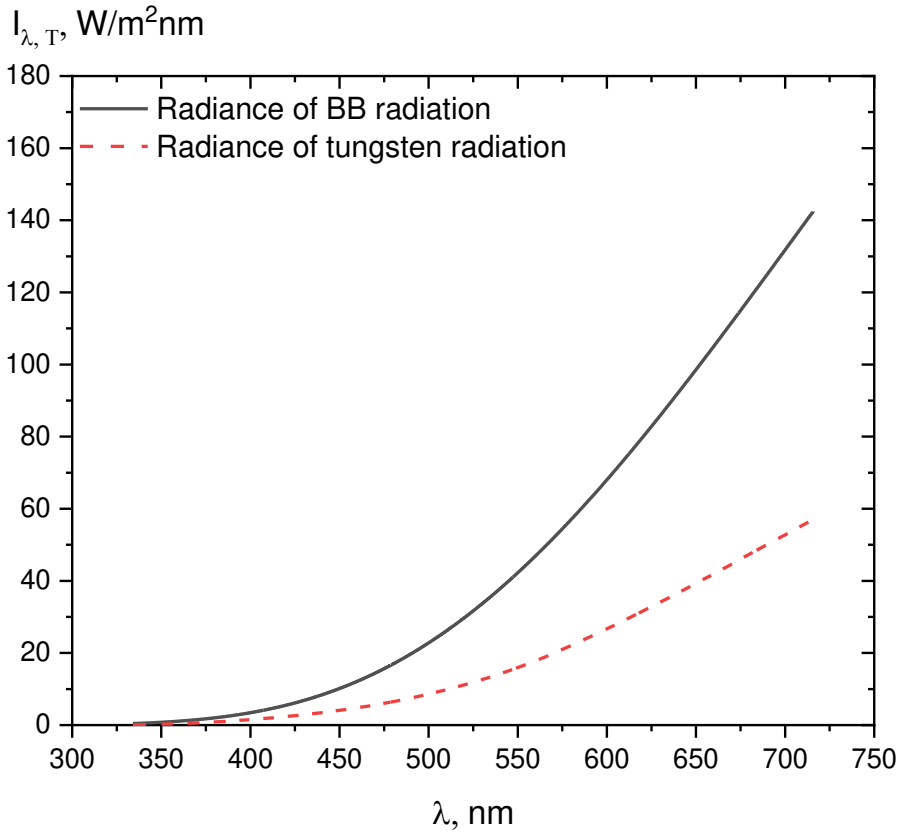


Рисунок 2.6 – Спектр випромінювання АЧТ та вольфрамової стрічки еталонної лампи при температурі 2400 К [2*]

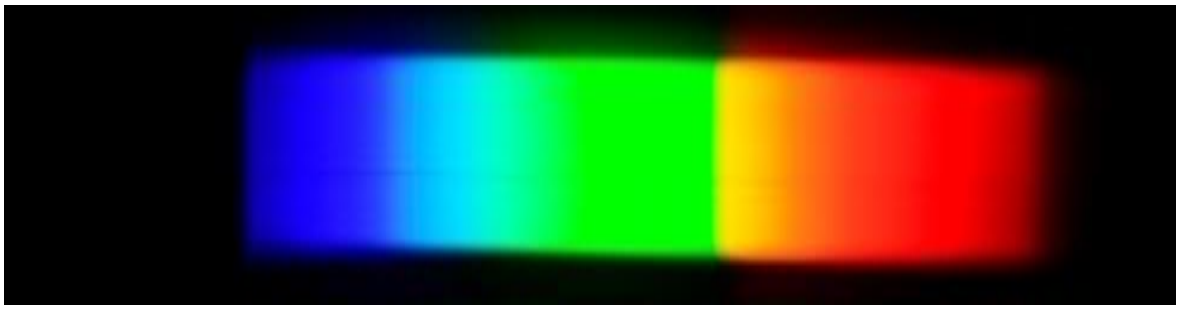


Рисунок 2.7 – RGB зображення спектру випромінювання вольфрамової стрічки еталонної лампи при температурі 2400 К (час витримки 100 мс) [2*]

Спостережуваний спектр випромінювання з просторовою роздільною здатністю та конвертованими в градації сірого значеннями інтенсивності випромінювання показаний на Рис. 2.8, а. Спостережуваний спектр випромінювання в центрі вольфрамової стрічки розжарення (**Registered spectrum**) показаний на Рис. 2.8, б. З метою усунення шумів, спричинених

флуктуаціями CMOS-матриці внаслідок нагрівання, спектр випромінювання додатково згладжували як показано на Рис. 2.8, б (**Smoothing curve**).

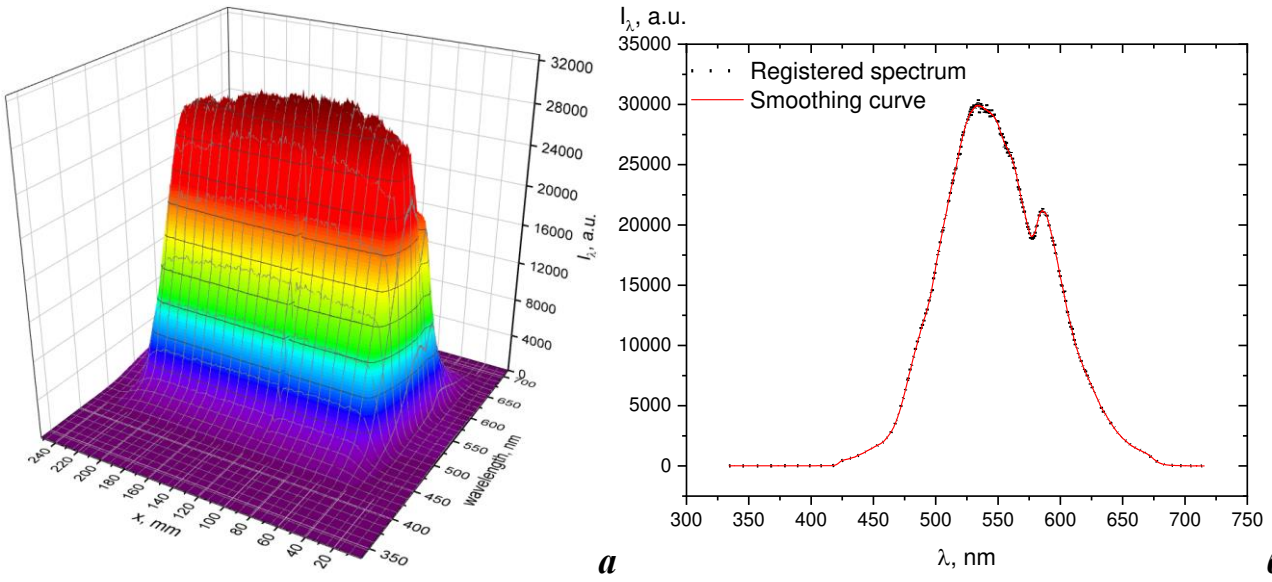


Рисунок 2.8 – Спостережуваний спектр випромінювання (а) з просторовою роздільною здатністю (просторова координата представлена в номерах пікселів) та (б) спостережуваний спектр випромінювання в центрі вольфрамової стрічки розжарювання [2*]

Отримана відповідно до рівняння (2.4) спектральна чутливість запропонованого спектрального приладу показана на Рис. 2.9.

З поведінки спектральної чутливості видно, що використання даного спектрального приладу є коректним в діапазоні довжин хвиль 430-650 нм. Оскільки за межами цього діапазону спектральна чутливість прямує до нуля, її використання в цих областях спектру призведе до суттєвої похибки визначення інтенсивності.

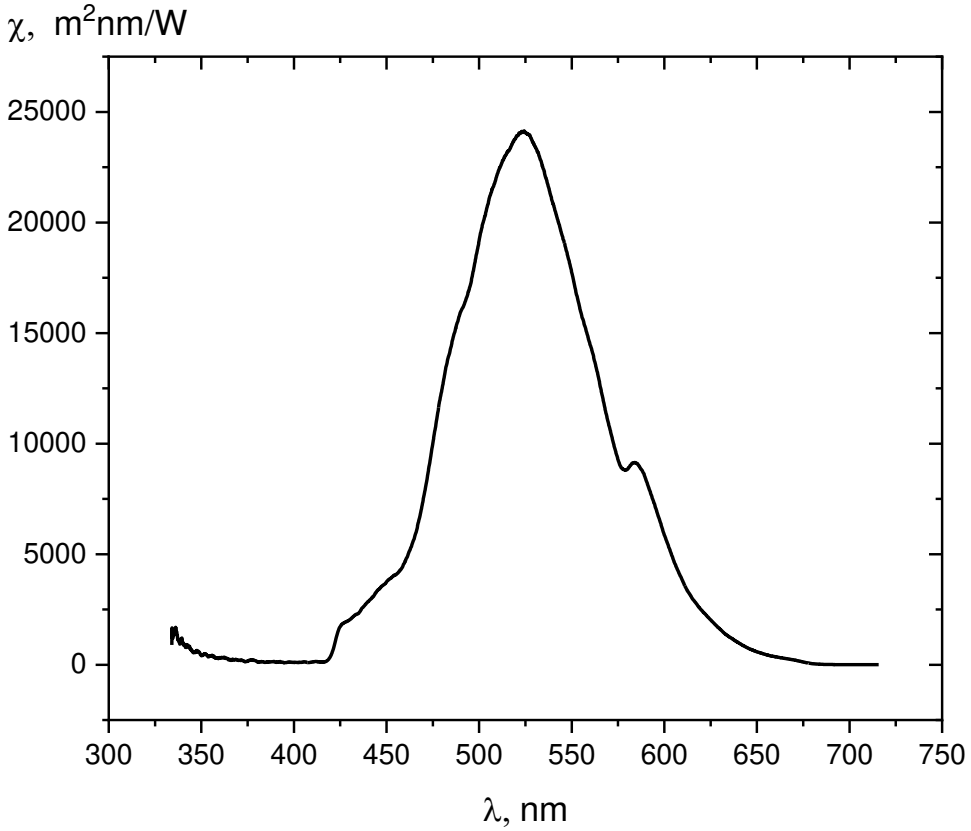


Рисунок 2.9 – Спектральна чутливість пристрою реєстрації випромінювання [2*]

2.1.2. Експериментальна установка для дослідження плазми розривних дугових розрядів

Експериментальні дослідження плазми розривних електродугових розрядів проведено в Лабораторії високих струмів Технологічного університету Брно (BUT), Чехія, де виконуються експерименти з розробки та тестування широкого спектру комутаційних пристроїв високої потужності. Схема живлення та елементи вимірювання електричних параметрів показано на Рис. 2.10.

Синхронний генератор G, захищений вакуумним розмикачем VB, використовується як потужне джерело постійного струму до 5 кА (через обмежену кількість досліджуваних зразків, для запобігання надмірної ерозії матеріалу дослідження характеристик електродугових розрядів в даній роботі

проводилось при значеннях сили струму 4, 50 та 104 А). Комутація струму керується блоком тиристорів TH1. Необхідні значення струму та постійних часу можуть бути скореговані відповідними навантаженнями: у випадку середніх напруг – котушками Lvn та резисторами Rvn; а у випадку низьких напруг – котушкою Lnn2 та резистором Rnn2). Напруга генератора 6 кВ регулюється до необхідного рівня трансформатором короткого замикання із послідовно підключеними імпульсними випрямлячами TT2 і Dyn1. Використаний в роботі електродний вузол встановлюється на платформу ZS2. Напруга та струм вимірюються апаратурою збору даних (DAQ) із частотою дискретизації 50 кГц [44].

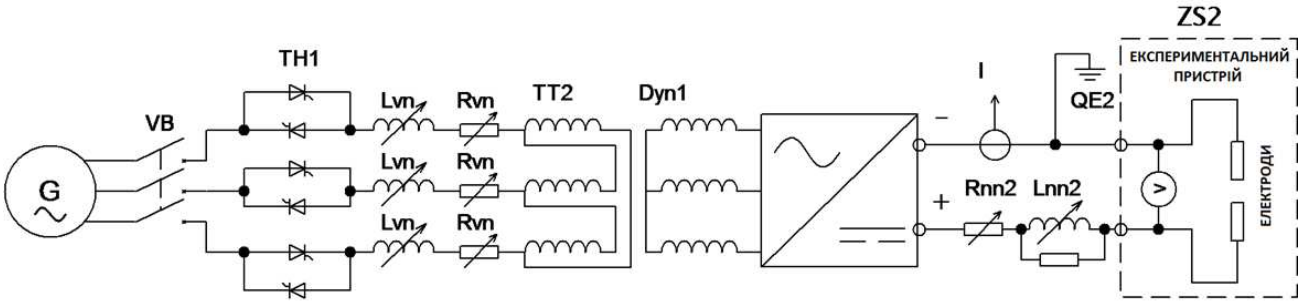


Рисунок 2.10 – Схема живлення та елементи вимірювання електричних параметрів [44]

Електродний вузол (див. Рис. 2.11) включав верхній нерухомий тримач катода та нижній рухомий тримач для анода, який приводився в дію пневматичним приводом. Перед кожним тестом електроди замикали, а пневматичний привід дозволяв ініціювати розривний дуговий розряд шляхом переміщення електродів із замкнутого стану на відстань 10 мм за час 31,5 мс. Активація пневматичного приводу відбулася приблизно через 60 мс після початку експерименту, ініціюючи початок процесу горіння дуги в розрядному проміжку. Протягом усього періоду горіння розряду безперервно реєструвалися спектри випромінювання плазми. Типові осцилограми напруги і струму з позначеними періодами реєстрації спектрів (**Period of spectra registration**) і

роботи пневмоприводу (**Period of pneumatic drive operation**) наведені на Рис. 2.12.

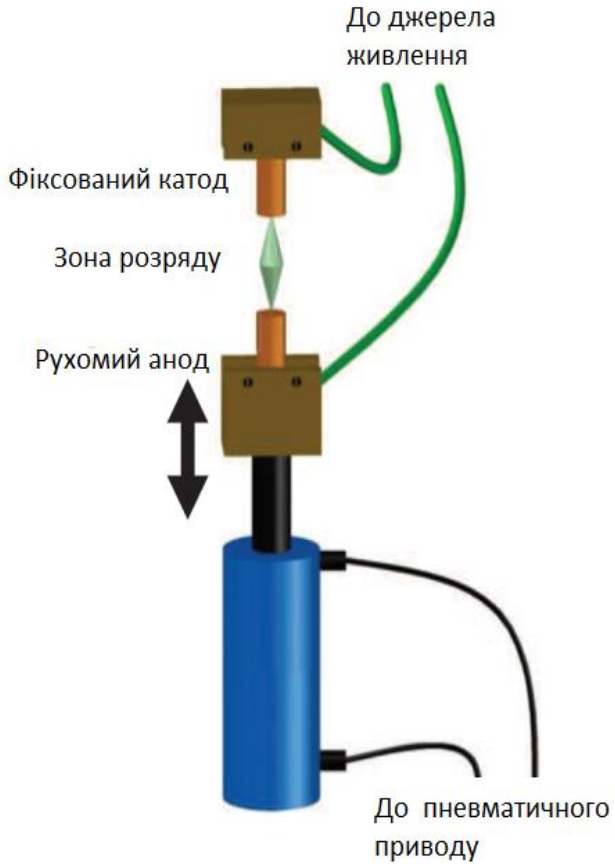


Рисунок 2.11 – Схема електродного вузла для дослідження розривних електродугових розрядів [44, 45]

Спектри випромінювання плазми зареєстровано з використанням оптичного волокна діаметром 600 мкм. Оптоволокно встановлено на відстані приблизно 1,5 м від дугового розряду, що дозволило зареєструвати випромінювання всього розрядного проміжку. Використовувався спектрограф високої роздільної здатності Andor Shamrock 500i, оснащений дифракційною граткою 1200 мм$^{-1}$, та довжиною хвилі налаштування 500 нм у вузькому спектральному діапазоні 40 нм [78]. Як пристрій реєстрації використано ПЗЗ-камера Newton DU940P-BU [79]. Повна ширина на половині висоти (FWHM) апаратної функції визначено за допомогою ртутно-аргонового (Hg-Ar) джерела

випромінювання і дорівнює 0,045 нм (ширина вхідної щілини становила 15 мкм). Кожен експеримент передбачав запис 25 спектрів з часом експозиції (витримкою) 2,68 мс та інтервалом між окремими записами спектрів 0,32 мс. Варто зазначити, що помітне випромінювання спектральних ліній реєструвалося приблизно з 12-ї мілісекунди. Причина в тому, що реєстрація спектрів передувала моменту включення пневмоприводу (див. Рис. 2.12). У цьому дослідженні реєстрували випромінювання у спектральному діапазоні від 505 до 545 нм.

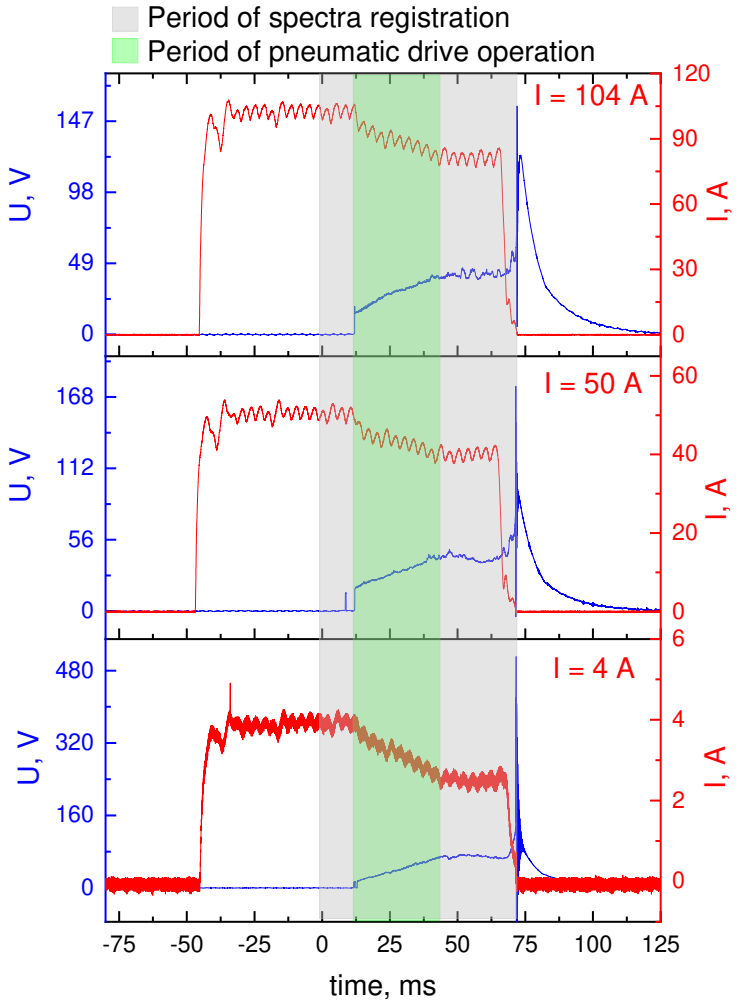


Рисунок 2.12 – Осцилограми напруги і струму електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами [8*]

2.1.3. Розрахунок рівноважного складу плазми та її термодинамічних параметрів

Оцінка ерозійної стійкості композитних матеріалів та вплив на неї технологічних параметрів виготовлення таких матеріалів (наприклад температури спікання) виконується в непрямий спосіб. Для цього розраховується та порівнюється вміст парів металів в проміжках розрядів між електродами кожного типу композитного матеріалу. В свою чергу, вміст парів металів розраховується у припущенні ЛТР на основі експериментально визначених параметрів плазми, зокрема температури заселення енергетичних рівнів атомів металів (яка у припущенні ЛТР дорівнює температурі плазми), концентрації електронів або концентрації атомів випромінюючих домішок.

Метою визначення складу плазми є розрахунок концентрації компонентів повітря, тобто атомів і молекул кисню (n_O, n_{O_2}), азоту (n_N, n_{N_2}) та молекули оксиду азоту (n_{NO}), атомарних іонів міді та вольфраму (n_{Cu^+}, n_{W^+}), кисню (n_{O^+}), азоту (n_{N^+}), молекулярних іонів оксиду азоту (n_{NO^+}) та концентрацій атомів металів (n_{Cu}, n_W при відомій концентрації електронів) або концентрації електронів (n_e при відомих концентраціях атомів металів). У випадку реалізації ЛТР можна розглянути наступну систему рівнянь:

Рівняння Саха для міді, вольфраму, кисню, азоту та молекул оксиду азоту:

$$\frac{n_e n_{Cu^+}}{n_{Cu}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\Sigma_{Cu^+}}{\Sigma_{Cu}} e^{-\frac{E_{Cu}-\Delta E}{k_B T}}, \tag{2.9}$$

$$\frac{n_e n_{W^+}}{n_W} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\Sigma_{W^+}}{\Sigma_W} e^{-\frac{E_W-\Delta E}{k_B T}}, \tag{2.10}$$

$$\frac{n_e n_{N^+}}{n_N} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\Sigma_{N^+}}{\Sigma_N} e^{-\frac{E_N-\Delta E}{k_B T}}, \tag{2.11}$$

$$\frac{n_e n_{O^+}}{n_O} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\Sigma_{O^+}}{\Sigma_O} e^{-\frac{E_O - \Delta E}{k_B T}}, \tag{2.12}$$

$$\frac{n_e n_{NO^+}}{n_{NO}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\Sigma_{NO^+}}{\Sigma_{NO}} e^{-\frac{E_{NO} - \Delta E}{k_B T}}. \tag{2.13}$$

Рівняння електронейтральності:

$$n_e = n_{Cu^+} + n_{W^+} + n_{N^+} + n_{O^+} + n_{NO^+}. \tag{2.14}$$

Рівняння ідеального газу:

$$\frac{P}{k_B T} = 2n_e + n_N + n_O + n_{Cu} + n_W + n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO}. \tag{2.15}$$

Рівняння дисоціації молекул N_2, O_2 та NO [80]:

$$\frac{n_N^2}{n_{N_2}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Sigma_N^2}{\Sigma_{N_2}} \frac{P}{k_B T} e^{-\frac{E_{N_2}}{k_B T}}. \tag{2.16}$$

$$\frac{n_O^2}{n_{O_2}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Sigma_o^2}{\Sigma_{O_2}} \frac{P}{k_B T} e^{-\frac{E_{O_2}}{k_B T}}. \tag{2.17}$$

$$\frac{n_N n_O}{n_{NO}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Sigma_N \Sigma_O}{\Sigma_{NO}} \frac{P}{k_B T} e^{-\frac{E_{NO}}{k_B T}}. \tag{2.18}$$

Рівняння співвідношення концентрації частинок азоту та кисню в атмосфері повітря [73]:

$$\left(2n_{N_2} + n_N + n_{N^+}\right) = 3.72\left(2n_{O_2} + n_O + n_{O^+}\right) + 2.72\left(n_{NO} + n_{NO^+}\right). \tag{2.19}$$

У рівняннях (2.9)-(2.19) використовуються такі позначення: h – стала Планка, k_B – стала Больцмана, m_e – маса електрона, Σ_i, Σ_i+, E_i та E_j – відповідно статистичні суми атомів, іонів та молекул, енергія іонізації i-го елемента (i = Cu, W, N, O, NO) та енергія дисоціації j-ї молекули (j = N_2, O_2, NO), ΔE – зниження потенціалу іонізації [73], P – тиск газу. ΔE виражається як:

$$\Delta E[eB] = 6{,}9 \cdot 10^{-7} \left(n_e \left[см^{-3} \right] \right)^{\frac{1}{3}}. \tag{2.20}$$

Розв'язок рівнянь (2.9)-(2.20) виконується із залученням попередньо визначених експериментально радіальних розподілів температури плазми $T(r)$ та концентрації атомів металів $n_{Cu}(r)$, $n_W(r)$ методом абсолютних інтенсивностей. У випадку, коли концентрації атомів металів неможливо визначити, як вхідний параметр використовується радіальний розподіл концентрації електронів $n_e(r)$ та співвідношення концентрацій атомів металів, яке розраховується зі співвідношення інтенсивності спектральних ліній випромінювання відповідних i-го та j-го елементів:

$$\frac{n_i}{n_j} \propto \frac{I_i \lambda_i A_j g_j}{I_j \lambda_j A_i g_i} e^{\frac{E_i - E_j}{k_B T}}. \tag{2.21}$$

де I, λ, A та g – це, відповідно, інтенсивність, довжина хвилі випромінювання, ймовірність переходу та статистична вага відповідних енергетичних рівнів.

Розрахований рівноважний склад плазми використовувався для визначення вмісту парів металів у такий спосіб:

$$X_{Cu} = \frac{n_{Cu} + n_{Cu^+}}{\sum_j n_j}, \tag{2.22}$$

$$X_W = \frac{n_W + n_{W^+}}{\sum_j n_j}, \tag{2.23}$$

де j→Cu, Cu^+, W, W^+, N, N^+, O, O^+, N_2, O_2, NO, NO^+.

Радіальні розподіли температури та рівноважний склад плазми використано як вхідні параметри до системи рівнянь для визначення термодинамічних параметрів плазми [7*]:

Масова густина системи ρ [кг/м^3]:

$$\rho = \sum_{i=i}^{N} n_i M_i, \tag{2.24}$$

де n_i – це молярна концентрація [моль/м^3] i-го елемента (дорівнює концентраціям частинок, розрахованих з рівнянь (2.9)-(2.20)), а M_i – це молярна маса [кг/моль] i-го елемента.

Молярна концентрація системи n [моль/м^3]:

$$n = \sum_{i=i}^{N} n_i . \tag{2.25}$$

Молярна маса системи M [кг/моль]:

$$M\left(p,T\right) = \frac{\rho}{n}. \tag{2.26}$$

Питома ентальпія h [Дж/кг]:

$$h\left(p,T\right) = \frac{1}{\rho}\sum_{i=i}^{N} n_i \left(\Delta_f H^{\circ}_{i,T_{ref}} + \Delta H^{\circ}_{i,T_{ref}}\left(T\right)\right), \tag{2.27}$$

де $\Delta_f H^{\circ}_{i,T_{ref}}$ – це стандартна молярна ентальпія утворення i-го елемента, а $\Delta H^{\circ}_{i,T_{ref}}\left(T\right)$ – це зміна стандартної молярної ентальпії i-го елемента:

$$\Delta H^{\circ}_{i,T_{ref}}\left(T\right) = H^{\circ}_{i}\left(T\right) - H^{\circ}_{i}\left(T_{ref}\right). \tag{2.28}$$

Питома ентропія s [Дж/кг/К]:

$$s\left(p,T\right) = \frac{R}{M}\ln\left(\frac{n}{p}\,p_{ref}\right) + \frac{1}{\rho}\sum_{i=i}^{N} n_i \left(S^{\circ}_{i}\left(T\right) - R\ln(n_i)\right), \tag{2.29}$$

де R – це універсальна газова стала, а $S^{\circ}_{i}\left(T\right)$ – це стандартна молярна ентропія i-го елемента.

Питома теплоємність при постійному тиску c_p [Дж/кг/К]:

$$c_p\left(p,T\right) = \frac{1}{\rho}\left[\sum_{i=i}^{N}\frac{\partial n_i}{\partial T}\left(\Delta_f H^{\circ}_{i,T_{\text{ref}}} + \Delta H^{\circ}_{i,T_{\text{ref}}}\right) + \sum_{i=i}^{N} n_i C^{\circ}_{p,i}\left(T\right)\right] \tag{2.30}$$

де $C^{\circ}_{p,i}\left(T\right)$ – це стандартна теплоємність i-го елемента.

Стандартні термодинамічні функції $\Delta_f H^{\circ}_{i,T_{ref}}$, $\Delta H^{\circ}_{i,T_{ref}}\left(T\right)$, $S^{\circ}_{i}\left(T\right)$ та $C^{\circ}_{p,i}\left(T\right)$ взято з термохімічних таблиць NIST-JANAF [81] для $T_{ref} = 298{,}15$ К та $p = p_{ref} = 1$ атм.

2.1.4. Метод абсолютних інтенсивностей

Як зазначалось раніше, інтенсивність ерозії матеріалів електродів, спричинену термічною дією на них плазми електродугових розрядів, визначають у непрямий спосіб, розраховуючи вміст парів металів у позитивному стовпі плазми з її рівноважного складу [82, 83]. При такому методі необхідно експериментально визначити параметри плазми, такі як температура та концентрація електронів. Найпоширенішим підходом для визначення концентрації електронів є прямий розрахунок з ширини контурів спектральних ліній [84], використання якого має деякі обмеження. Зокрема, як було сказано вище, даний підхід потребує використання спектрального приладу високої роздільної здатності для детального спостереження форми контурів спектральних ліній випромінювання, особливо для випромінювання електродугових розрядів низького струму як модельних джерел плазми. Як правило, ширина контурів спектральних ліній таких плазмових джерел є меншою у порівнянні з інструментальним контуром спектральних приладів.

Тому в даній роботі запропоновано метод визначення концентрації атомів парів металів в розрядному проміжку як альтернативний параметр для подальшого розрахунку рівноважного складу плазми. А саме, запропоновано та реалізовано метод абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній.

Інтенсивність випромінювання (випромінювальна здатність або коефіцієнт випромінювання) спектральної лінії слід розглядати як енергію, яка випромінюється за 1 с в 1 м^3 в межах контуру спектральної лінії [73]. Тоді повний коефіцієнт випромінювання спектральної лінії ε_L можна виразити як:

$$\varepsilon_L = \int\limits_{Line} \varepsilon_{\lambda,L} d\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} n_k, \tag{2.31}$$

де $\varepsilon_{\lambda,L}$ – це спектральний розподіл коефіцієнта випромінювання спектральної лінії, h – стала Планка, c – швидкість світла, λ – довжина хвилі в центрі

спектральної лінії, A_{ki} – ймовірність переходу електрона з k-го (верхнього) на i-й (нижній) енергетичний рівень (коефіцієнт Ейнштейна для спонтанного випромінювання), n_k – концентрація випромінюючих частинок або заселеність k-го рівня.

Інтенсивність ε_L можна визначити із яскравості спектральних ліній, яка може бути одержана експериментально. Під яскравістю слід розуміти енергію, яка проходить через одиницю площі за одиницю часу в межах одиничного тілесного кута, перпендикулярного до обраної площини.

Для ізотропної, оптично тонкої та однорідної плазми випромінювальна здатність спектральної лінії ε_L залежить від її яскравості I_L як $\varepsilon_L = I_L/d$, де d – це ширина випромінюючого шару [73].

У випадку оптично тонкої неоднорідної плазми, яка характеризується циліндричною симетрією (наприклад, плазма дугового електричного розряду), залежність набуває вигляду:

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi}\int_{r}^{r_0} \frac{I'(x)\,dx}{\left(x^2 - r^2\right)^{1/2}}, \tag{2.32}$$

де $\varepsilon(r)$ – інтенсивність випромінювання на відстані r від осі симетрії джерела випромінювання (радіальний розподіл коефіцієнта випромінювання), r_0 – просторова межа випромінювання (значення при якому яскравість перетворюється на нуль), $I'(x)$ – похідна просторового розподілу яскравості, інтегрованої вздовж променя зору на відстані x від осі джерела випромінювання. Інтегральне рівняння типу (2.32) відоме як інтеграл Абеля. Один із методів його числового розв'язку запропоновано Бокастеном [85], що дає змогу визначати значення інтенсивності випромінювання (локальні значення) спектральних ліній при відомих значеннях їх яскравості (спостережувані значення).

Оскільки абсолютні значення повної випромінювальної здатності спектральної лінії можна визначити експериментально, то заселеність *k*-го енергетичного рівня можна розрахувати таким чином:

$$n_k = \varepsilon_L \frac{4\pi\lambda}{hcA_{ki}}. \tag{2.33}$$

Заселеність *k*-го енергетичного рівня пов'язана з повною концентрацією випромінюючих атомів *n* відповідно до розподілу Больцмана:

$$n_k = \frac{g_k}{\Sigma_a} n e^{-\frac{E_k}{k_B T}}, \tag{2.34}$$

де g_k – статистична вага *k*-го енергетичного рівня, Σ_a – статистична сума атомів випромінюючих частинок, E_k – енергія *k*-го рівня, k_B – стала Больцмана, T – температура заселення. Беручи до уваги рівняння (2.34) в (2.31) залежність інтенсивності від температури і концентрації атомів випромінюючого елемента *n* визначається як:

$$\varepsilon_L = \frac{hc}{4\pi\lambda} \frac{A_{ki} g_k}{\Sigma_a} n e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \tag{2.35}$$

Лінеаризація рівняння (2.35) призводить до лінійного рівняння вигляду $y = ax+b$:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_L \lambda}{A_{ki} g_k}\right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln\left(\frac{hc}{4\pi} \frac{n}{\Sigma_a}\right), \tag{2.36}$$

де $y = \ln\left(\frac{\varepsilon_L \lambda}{A_{ki} g_k}\right)$, $x = E_k$, $a = -\frac{1}{k_B T}$, $b = \ln\left(\frac{hc}{4\pi} \frac{n}{\Sigma_a}\right)$.

Використовуючи метод діаграм Больцмана із залученням інтенсивностей випромінювання принаймні двох спектральних ліній, температуру заселення T можна визначити як:

$$T = -\frac{1}{k_B a}. \tag{2.37}$$

Отримана температура дозволяє визначити статистичну суму атомів:

$$\Sigma_a = \sum_m g_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}. \tag{2.38}$$

Виходячи з цього, можна розрахувати концентрацію частинок випромінюючого елемента з рівняння:

$$n = \frac{e^b 4\pi\Sigma_a}{hc}. \tag{2.39}$$

У випадку відомої сили осцилятора f_{ik}, відповідно до залежності:

$$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2}{m_e c\lambda^2}\frac{g_i}{g_k} f_{ik}, \tag{2.40}$$

рівняння (2.36) можна подати у вигляді:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_L \lambda^3}{f_{ik} g_i}\right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln\left(\frac{2\pi e^2 h}{m_e}\frac{n}{\Sigma_a}\right). \tag{2.41}$$

Тоді концентрацію випромінюючих частинок можна визначити як:

$$n = \frac{e^b m_e \Sigma_a}{2\pi e^2 h}. \tag{2.42}$$

Таким чином, для визначення заселеності енергетичних рівнів і, відповідно, концентрації атомів випромінюючого елемента достатньо визначити абсолютні значення інтенсивності спектральних ліній.

Для валідації методу використано дуговий розряд силою струму 3,5 А в потоці аргону (витрата газу 7 л/хв) між однокомпонентними мідними електродами [2*, 13*].

Випромінювання плазми такого розряду зареєстровано із залученням оптичної схеми, наведеної на Рис. 2.1. Зареєстроване RGB зображення спектрального випромінювання плазми з домішками парів міді наведено на Рис 2.13. Це зображення конвертовано в градації сірого з врахуванням спектральної чутливості (див. Рис. 2.9). Отриманий таким чином спектр випромінювання плазми із роздільною здатністю по просторовій координаті наведено на Рис. 2.14.

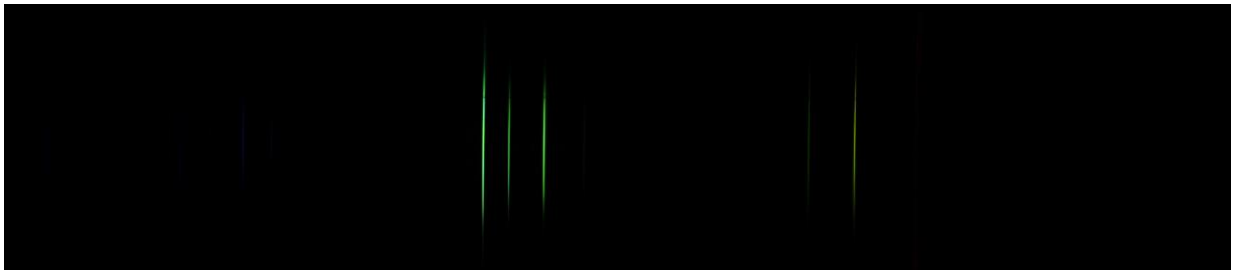


Рисунок 2.13 – RGB зображення випромінювання плазми (час експозиції 2 мс) [2*]

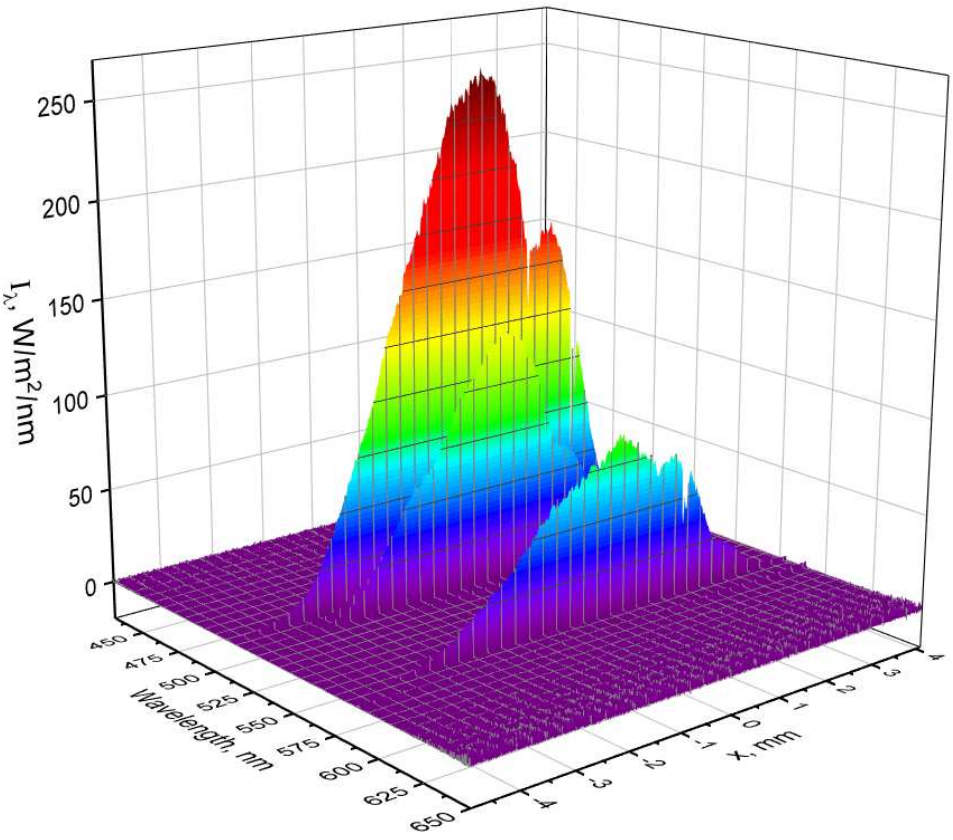


Рисунок 2.14 – Спектр випромінювання плазми з роздільною здатністю по просторовій координаті (враховано спектральну чутливість приладу) [2*]

Межі випромінювання спектральних ліній r_0 визначали за просторовою координатою для кожної зареєстрованої спектральної лінії міді, а саме 510,5, 515,3, 521,8 та 578,2 нм. Отримані просторові інтервали розділили на 9 еквідистантних проміжків. Таким чином, для подальших розрахунків використано 10 просторових точок, кожна з яких містила спектральний

розподіл яскравості. Для визначення яскравості відповідних ліній використано апроксимацію контурів спектральних ліній Гауссіаном, як показано на Рис. 2.15 (**Approximation by Gaussian**). Просторові розподіли яскравості *I(x)* (Рис. 2.16, а) отримано шляхом повторення описаної процедури для кожної просторової точки та кожної спектральної лінії Cu I. Ці розподіли апроксимовано функцією Гаусса для отримання гладкої функції, яка використовується для розрахунку радіальних розподілів інтенсивності випромінювання спектральних ліній *ε(r)* згідно з рівнянням (2.32) за методом Бокастена [85] (див. Рис. 2.16, б).

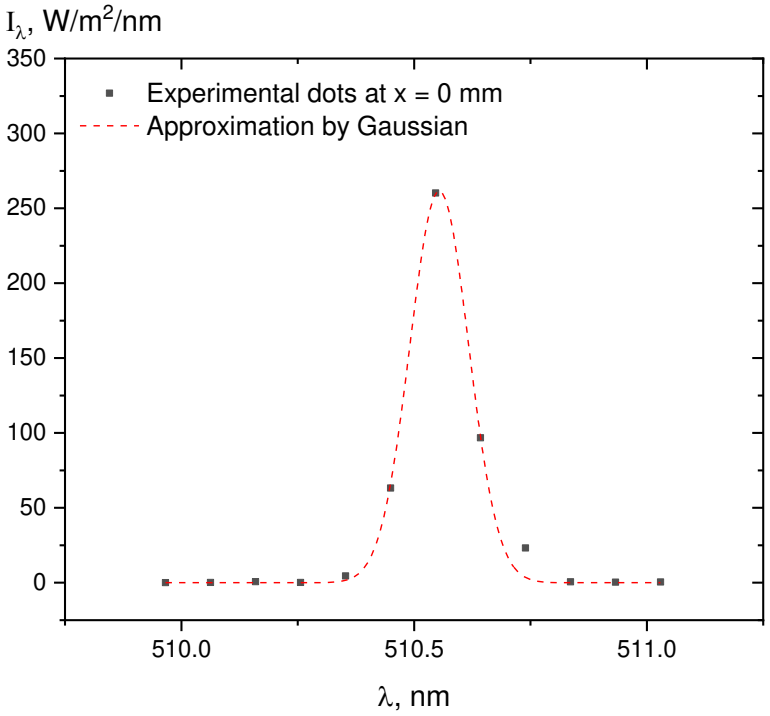


Рисунок 2.15 – Типова апроксимація Гауссіаном контуру спектральної лінії Cu I 510,5 нм, зареєстрованої вздовж діаметра розрядного каналу ($x = 0$) [2*]

Отримані значення інтенсивності випромінювання кожної спектральної лінії використано для визначення радіальних розподілів заселеності верхніх енергетичних рівнів $n_k(r)$ відповідних спектральних переходів (Рис. 2.17) з використанням рівняння (2.33).

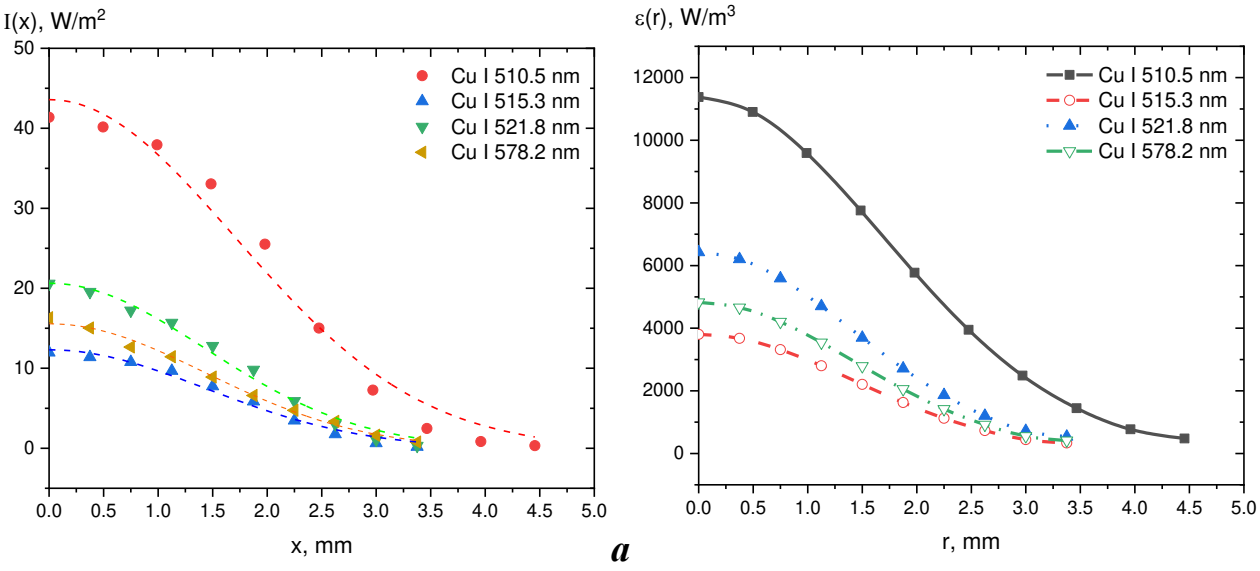


Рисунок 2.16 – (а) Просторові розподіли яскравості (штрихові лінії – їх апроксимація функцією Гаусса) та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній міді [2*]

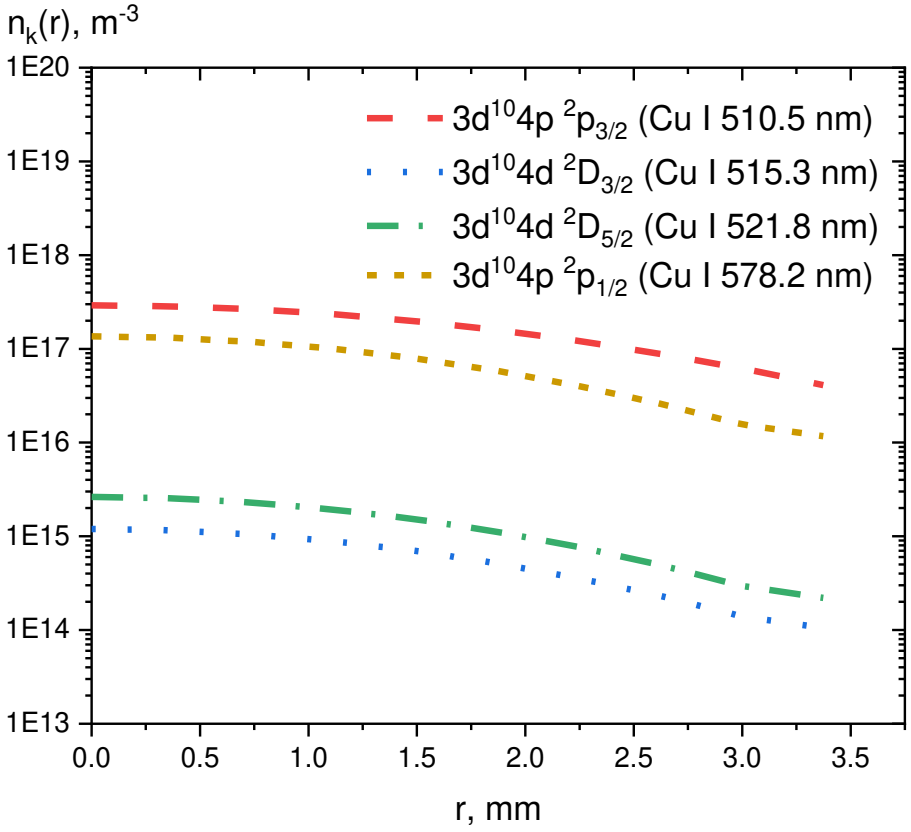


Рисунок 2.17 – Радіальні розподіли заселеності енергетичних рівнів атомів міді [2*, 13*]

Із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I застосовано відповідно до рівняння (2.41) метод діаграм Больцмана. Типові діаграми Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I 510,5, 515,3, 521,8 і 578,2 нм, побудовані для різних радіальних точок випромінювання плазми, показані на Рис. 2.18 (а). Використовуючи співвідношення (2.37) отримано радіальний розподіл температури заселення (див. Рис. 2.18, б). Концентрацію ж атомів міді визначено з рівняння (2.42), в яке входить розрахована відповідно до рівняння (2.38) статистична сума. Додатково, радіальні розподіли концентрацій розраховувались відповідно до розподілу Больцмана (2.34) із радіальних розподілів заселеності енергетичних рівнів атома міді (Рис. 2.17).

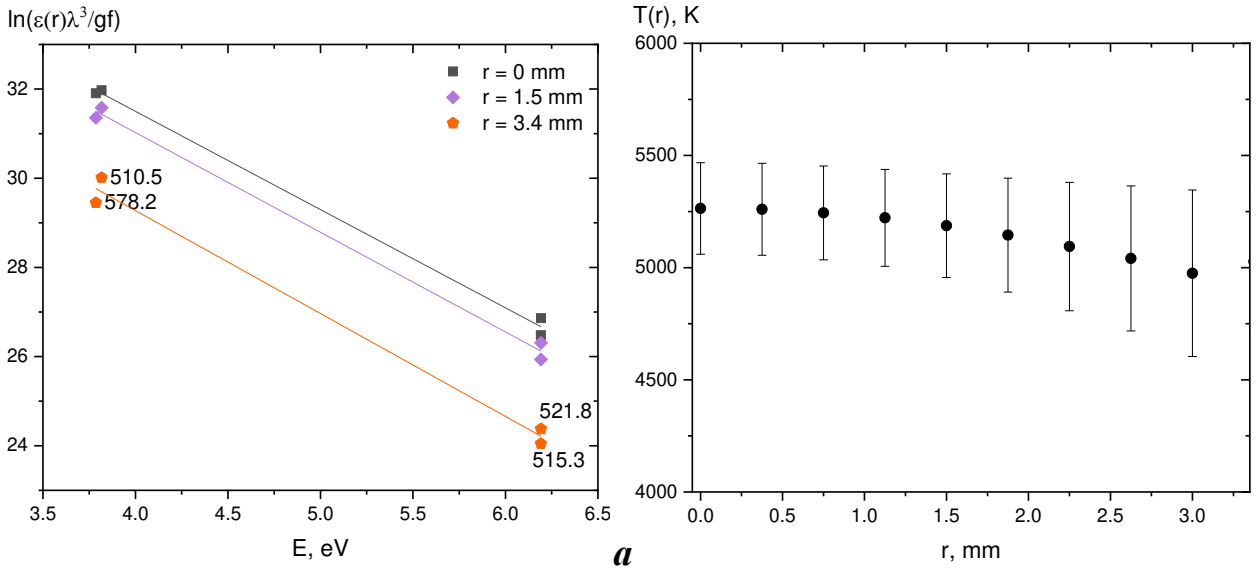


Рисунок 2.18 – (а) Типові діаграми Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній міді для різних радіальних точок та (б) радіальний розподіл температури заселення [2*, 13*]

Радіальні розподіли концентрацій, отримані різними способами, показані на Рис. 2.19. Можна побачити несуттєву різницю між розподілами,

розрахованими безпосередньо із заселеності енергетичних рівнів, та розподілу, отриманого методом діаграм Больцмана. Розкид похибок для останнього побудовано у припущенні, що точність методу становить не менше 80%. Як видно, таке припущення справедливе для відстані від осі дуги до 2 мм.

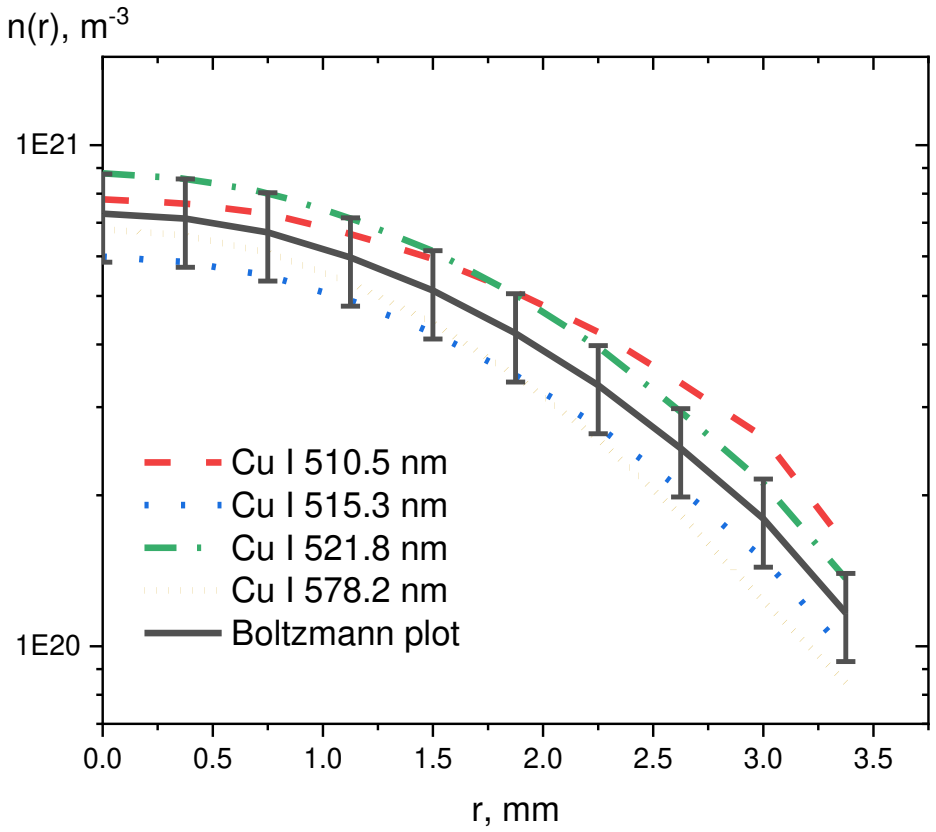


Рисунок 2.19 – Радіальні розподіли концентрацій, отримані методом діаграм Больцмана (показано з розкидом похибки 20%) та розраховані безпосередньо із заселеності енергетичних рівнів атомів міді [2*, 13*]

Додатково, для валідації методу абсолютних інтенсивностей досліджено плазму дугового розряду силою струму 3,5 А між однокомпонентними мідними електродами в атмосфері повітря [6*, 15*, 17*]. Одночасно з експериментальними дослідженнями виконано моделювання спектрів, які відповідають експериментально одержаним

вздовж променя зору спектрам із використанням установки, наведеної на Рис. 2.1.

Радіальні розподіли температури плазми та концентрації атомів міді (Рис. 2.20) визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей спектральних ліній Cu I 510,5 та 521,8 нм. Радіальні розподіли параметрів плазми, наведених на Рис. 2.20 використано як вхідні параметри для розв'язку системи рівнянь (2.9)-(2.20) у розрахунку рівноважного складу такої плазми (змінні n_W та n_{W+} вилучені з розрахунку, оскільки в даному дослідженні використано однокомпонентні мідні електроди, а змінні n_{NO} та n_{NO+} вилучені у припущенні, що їх впливом на рівноважний склад можна знехтувати).

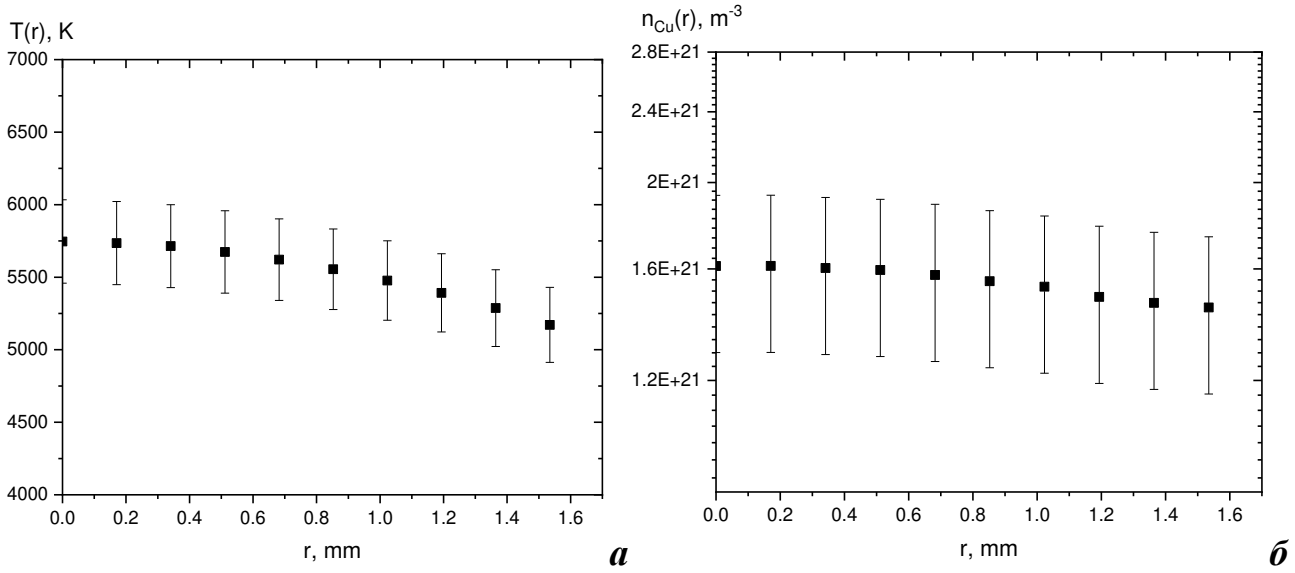


Рисунок 2.20 – Радіальні розподіли (а) температури плазми та (б) концентрації атомів міді

Розрахований рівноважний склад плазми використовувався для визначення молярних часток атомів (X_{Cu}) та іонів міді (X_{Cu+}) як:

$$X_{Cu} = \frac{n_{Cu}}{\sum_j n_j}, \tag{2.43}$$

$$X_{Cu^+} = \frac{n_{Cu^+}}{\sum_j n_j}, \tag{2.44}$$

де j→Cu, Cu^+, N, N^+, O, O^+, N_2, O_2. Склад плазми та молярні частки представлені на Рис. 2.21.

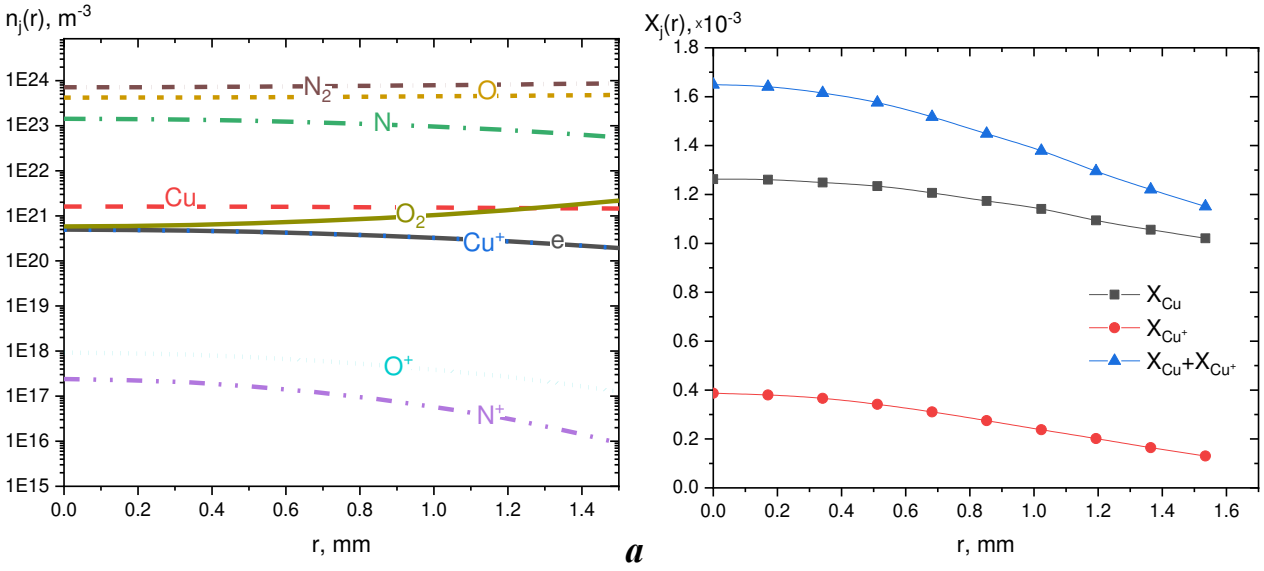


Рисунок 2.21 – (а) Радіальні розподіли рівноважного складу плазми та (б) молярних часток атомів та іонів міді [17*]

Експериментально визначені розподіли температури та молярної частки міді використовуються як початкове припущення для моделювання спектрів вздовж променя зору. Зміна спектральної інтенсивності випромінювання I_λ вздовж променя зору в напрямку s описується рівнянням переносу випромінювання (РПВ), яке у випадку відсутності розсіяння записується як [86]:

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \kappa_\lambda B_\lambda - \kappa_\lambda I_\lambda, \tag{2.45}$$

де κ_λ – спектральний коефіцієнт поглинання, B_λ – функція Планка. Розрахунок спектрального коефіцієнта поглинання використовує склад плазми та внесок випромінювання в діапазоні довжин хвиль (430-650) нм згідно з експериментом.

Враховано континуум, спричинений гальмівним випромінюванням, а також атомні та іонні спектральні лінії. Розглянуто дані для 1772 спектральних ліній, з яких 57 є спектральними лініями Cu I [77].

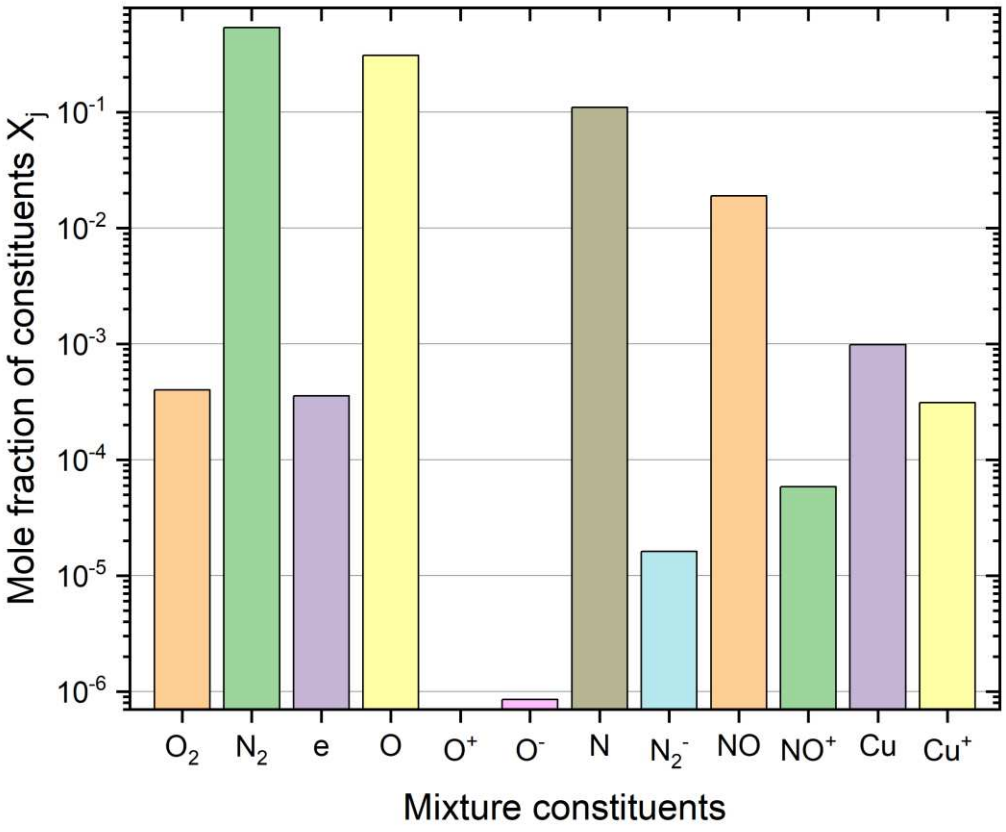


Рисунок 2.22 – Молярні частки речовин у плазмі електродугового розряду в атмосфері повітря між однокомпонентними мідними електродами, розраховані методом мінімізації потенціалу Гіббса в центрі дугового розряду (r = 0 мм) [17*]

Застосовано ітераційний метод, який використовує детальне моделювання профілів спектральних ліній атомів. Вважається, що домінуючий механізм розширення зумовлений ефектом Штарка. Однак інструментальний контур використаного спектрального приладу не дозволив визначити ширину спектральних ліній, зумовлену цим ефектом. Варто зазначити, що спектральні лінії мають форму Гаусса з шириною 0,13 нм, що відповідає інструментальному профілю приладу.

Далі радіальний розподіл температури, отриманий експериментально, та значення молярної частки міді, отриманої з рівнянь (2.43) і (2.44), використано для розрахунку компонентного складу плазми методом мінімізації потенціалу Гіббса [87, 88]. Такий склад плазми показаний на Рис. 2.22 для температури, що відповідає центральній точці плазми ($r = 0$) і тиску 1 атм. Основними компонентами плазми є молекули N_2, атоми O і N (концентрація понад 10%), молекули NO (кілька відсотків). Наявність молекули оксиду азоту у складі, розрахованого методом мінімізації потенціалу Гіббса (Рис. 2.22), є основною відмінністю у порівнянні з складом плазми, визначеним експериментально (Рис. 2.21).

На Рис. 2.23 наведені експериментально спостережувані контури спектральних ліній (**Experiment**) Cu I 510,5 та 521,8, їх відповідні апроксимації функцією Гаусса (**Gaussian fit**) та змодельовані згідно із рівнянням (2.45) контури (**Simulation**) цих ліній на кількох відстанях *d* від осі дуги. Експериментальний і змодельований спектри демонструють гарний збіг. На Рис. 2.24 (а) представлені контури спектральної лінії Cu I 570,0 для кількох відстаней *d*. Як видно, змодельована інтенсивність спектральної лінії є близькою або дещо вищою у порівнянні з експериментально одержаною. В свою чергу, змодельований контур спектральної лінії Cu I 578,2 нм є навпаки дещо нижчим за експериментальний (Рис. 2.24, б).

Таким чином, різниця в експериментально визначених і змодельованих інтенсивностях випромінювання може досягати 30% для деяких ліній. Для встановлення впливу такої розбіжності визначено концентрації атомів міді методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання, розрахованої із змодельованих профілів спектральних ліній Cu I 510,5, 515,3, 521,8, 570,0 і 578,2 нм.

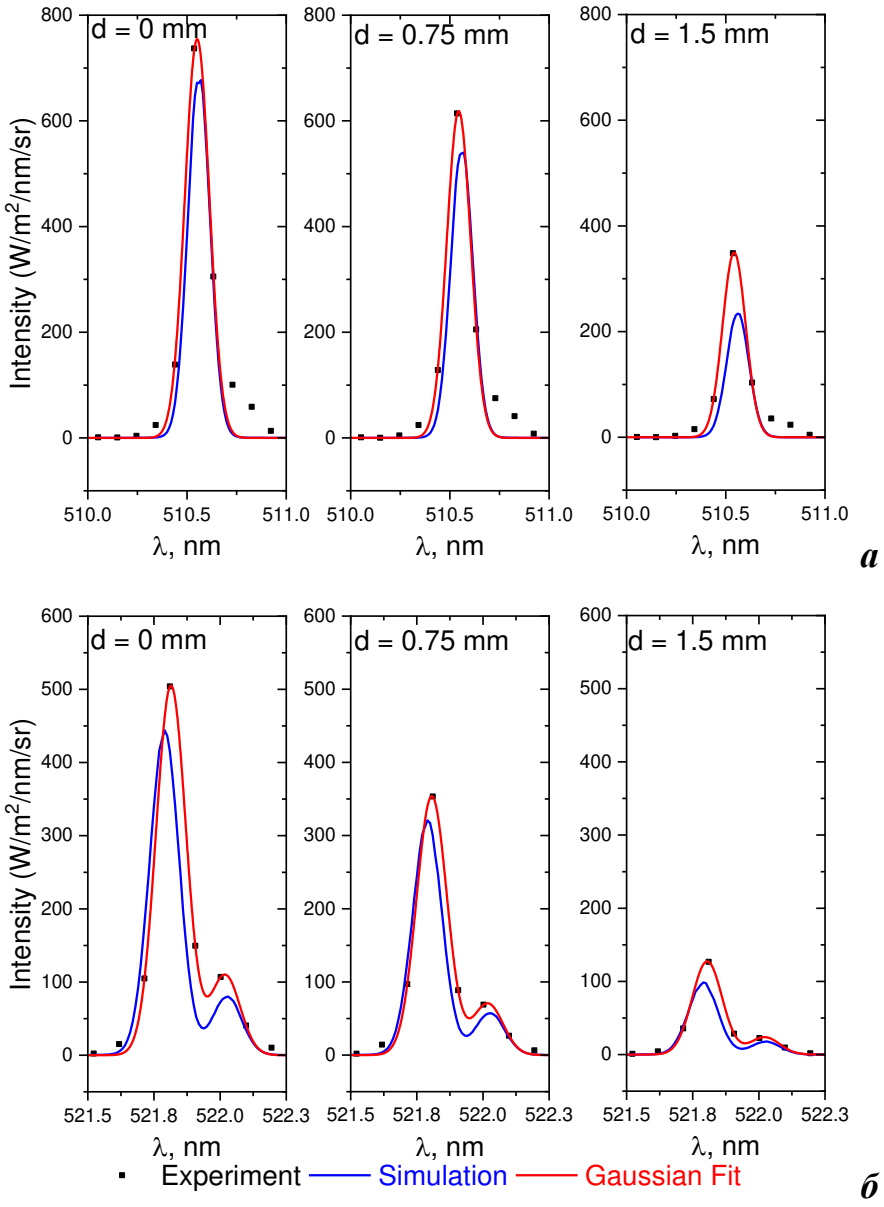


Рисунок 2.23 – Спостережувані профілі спектральних ліній Cu I (а) 510,5 нм і (б) 521,8 нм, одержані експериментально методами ОЕС та змодельовані для різних відстаней *d* [6*, 15*]

На Рис. 2.25 наведено концентрації атомів міді, визначені методом діаграм Больцмана із залученням експериментально одержаної (**Experiment**) та змодельованої (**Simulation**) інтенсивності спектральних ліній. Видно, що концентрація, визначена із залученням змодельованої інтенсивності збігається з експериментально одержаною в межах похибки 10% в точці $r = 0$ (вісь дуги). У точках $r = 0{,}68$ мм і $r = 1{,}5$ мм спостерігається помітне, але все ще в межах

одного порядку, відхилення розрахункового значення від експериментально отриманого. Можливою причиною такої розбіжності є більш деталізований розрахунок рівноважного складу плазми методом мінімізації потенціалу Гіббса (зокрема врахування молекул NO) у порівнянні з більш спрощеним (див. рівняння (2.9)-(2.20)).

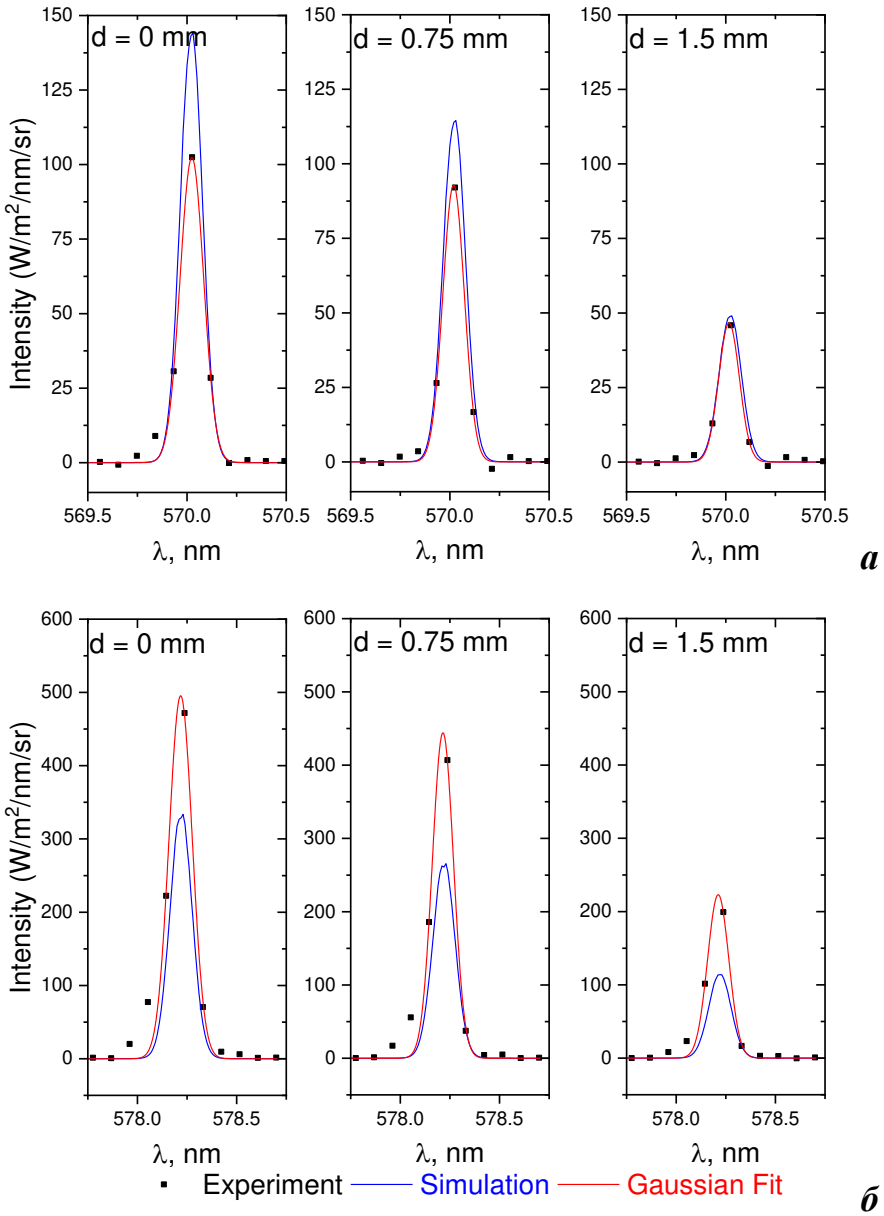


Рисунок 2.24 – Спостережувані профілі спектральних ліній Cu I (а) 570,0 нм і (б) 578,2 нм, одержані експериментально методами ОЕС та змодельовані для різних відстаней *d* [6*, 15*]

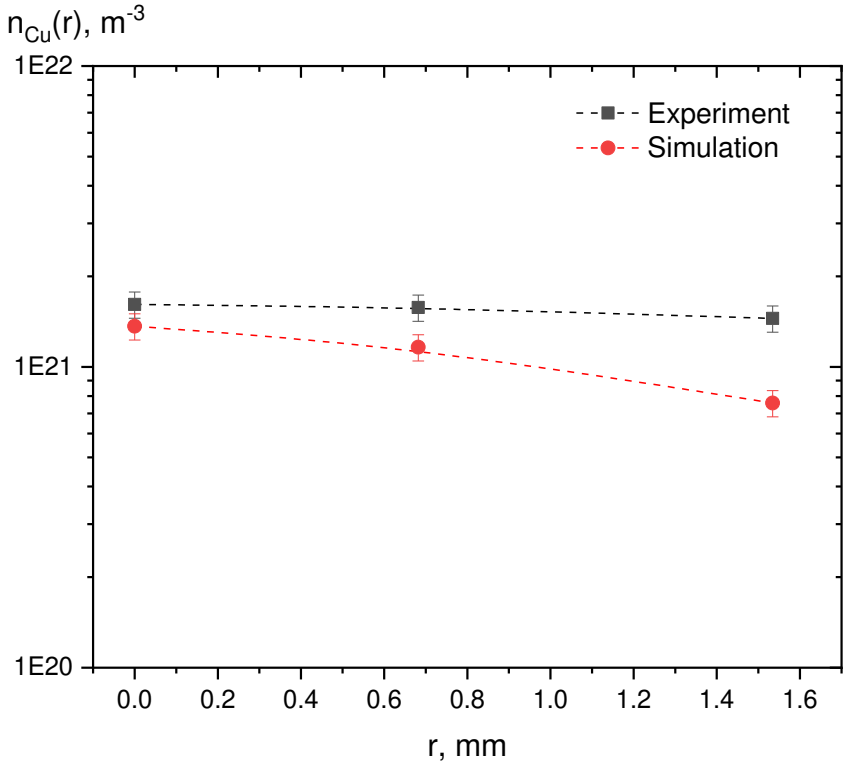


Рисунок 2.25 – Порівняння концентрації атомів міді, одержаних експериментально (чорні квадрати) і шляхом моделювання (червоні кружечки)

Таким чином, виконанні моделювання дають підстави рекомендувати метод абсолютних інтенсивностей для дослідження термічної плазми дугових розрядів з домішками парів металів.

2.2. Експериментальна установка для дослідження плазми в процесі генерації комплексів металів

Дослідження плазми електроіскрових підводних розрядів виконували на базі експериментальної установки (див. Рис. 2.26), спеціально розробленої для синтезу комплексів металів у рідкому середовищі. Установка складалася з розрядної камери (**Discharge chamber**), заповненої деіонізованою водою, в яку поміщали циліндричні металеві гранули (**Metal granules**) діаметром приблизно 5 мм. Розрядну камеру підключено до генератора імпульсів (**Impulse generator**),

який живиться від однофазної мережі змінного струму 220 В частотою 50 Гц. Напруга живлення випрямляли і фільтрували за допомогою комбінації (**Phase rectifier**) силових діодів (VD_1 і VD_2) і тиристорів (VD_3 і VD_4). Вхідна енергія накопичувалася в робочому конденсаторі (C_1) ємністю 50 мкФ.

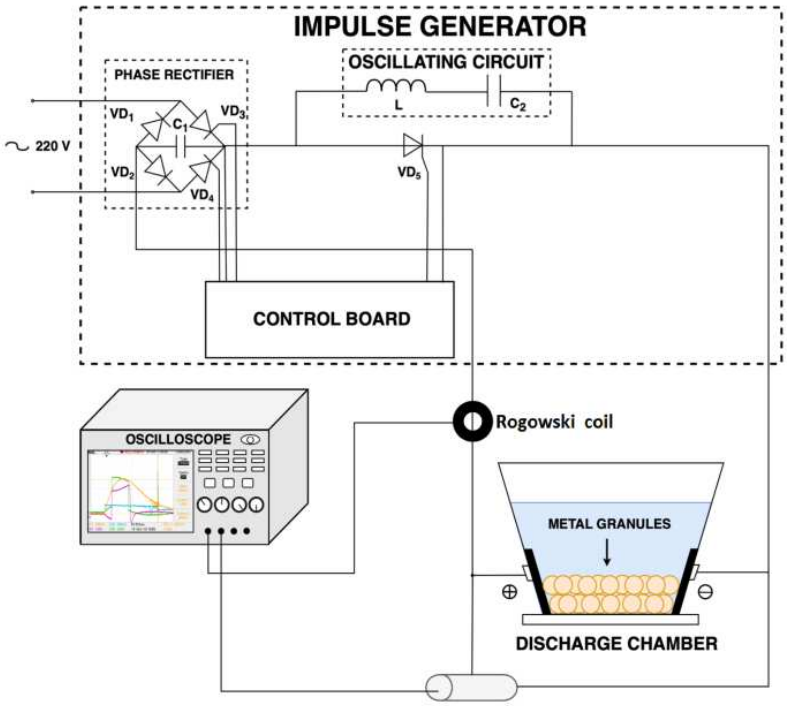


Рисунок 2.26 – Експериментальна установка для дослідження імпульсного підводного електричного розряду [71]

Іскрові мікророзряди між випадковими па́рами гранул металів ініціювалися швидким перемиканням тиристора VD5. Момент перемикання цього тиристора керувався півперіодом вільних коливань коливального контуру LC2 (**Oscillating circuit**). Передбачено керування силовими тиристорами за допомогою плати управління (**Control board**): регулювання напруги, частоти та шпаруватості імпульсів. В такий спосіб забезпечується точне керування процесом розряду.

Стохастичне перемикання розрядів у камері призводило до ерозії частини гранул металів, що призводило до утворення електропровідної парової фази

біля їх поверхні. При контакті з водою ці парй швидко охолоджувались, утворюючи комплекси металів. Випромінювання плазми, яка генерується в процесі горіння розряду, можна спостерігати через кварцове вікно, встановлене в стінці розрядної камери.

Напруга, що подається на розрядну камеру, регулювалася фазою півперіоду коливального контуру, яка відповідає моменту перемикання тиристора VD_5. Рис. 2.27 ілюструє два випадки зі змінними фазами. Можна спостерігати, що при фазі 100° червона область більша, ніж при 140°. Таким чином, регулюючи фазу на платі керування, можна контролювати загальну енергію, яка вкладається в розрядну камеру.

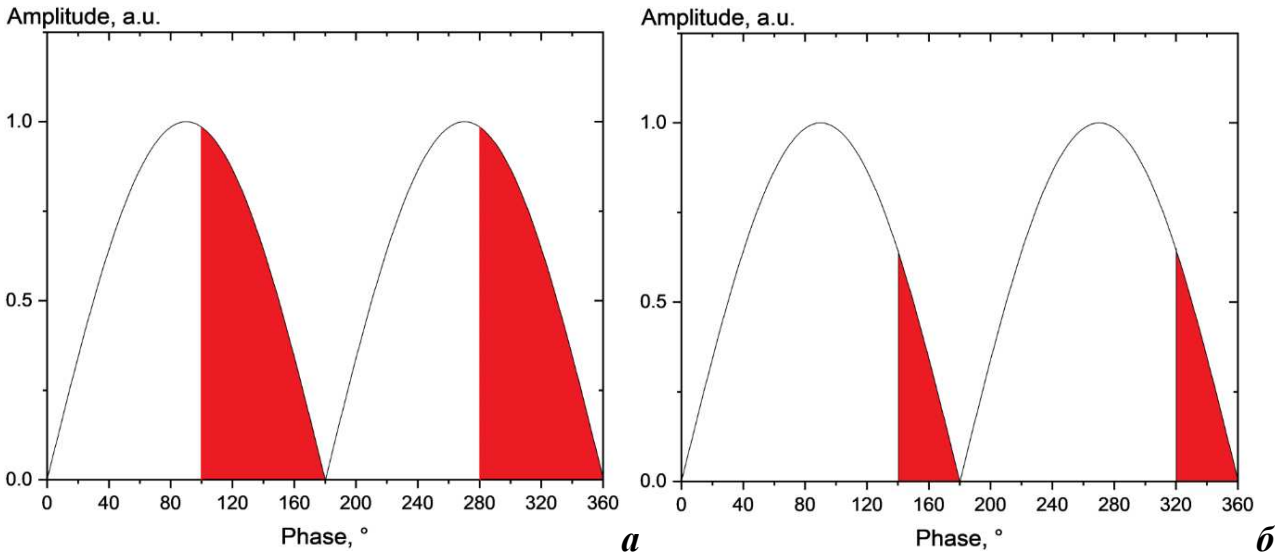


Рисунок 2.27 – Ілюстрація прикладеної напруги, що регулюється фазою: для фаз (а) 100° та (б) 140° [5*, 10*, 12*]

Спектри випромінювання реєструються спектрометром Solar LS SDH-IV в діапазоні довжин хвиль від 440 до 910 нм. Використовується лінійний ПЗЗ-датчик Toshiba TCD 1304 AP (3648 пікселів розміром 8×200 мкм). Інструментальну функцію спектрометра визначали із залученням ртутної ВЧ-лампи як джерела еталонного випромінювання з FWHM контурів спектральних ліній Hg I 546,1; 577,0 та 579,1 нм. Визначена в такий спосіб апаратна функція

становила 0,33 нм. Спектральну чутливість пристрою визначали, застосовуючи рівнянь (2.4)-(2.8), із використанням еталонного джерела випромінювання – банд-лампи СИ-8-300 із вольфрамовою стрічкою розжарювання. Отримана спектральна чутливість приладу представлена на Рис. 2.28.

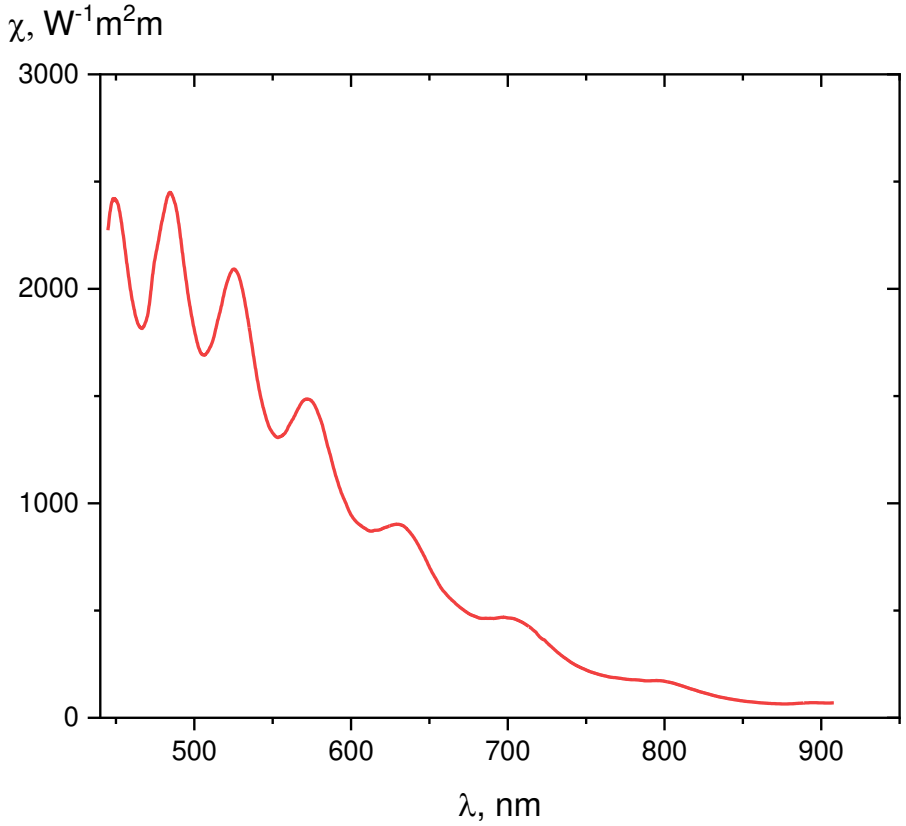


Рисунок 2.28 – Спектральна чутливість спектрометра Solar LS SDH-IV [4*, 10*]

Для визначення впливу зміни фази на електричні параметри розряду та на параметри плазми (зокрема концентрації електронів) у даному розділі досліджено плазму підводних розрядів між гранулами цинку при трьох різних значеннях фази перемикання тиристора, а саме 145°, 140° та 135°. Частота розрядів складала 100 Гц, а шпаруватість вхідного сигналу – 1%.

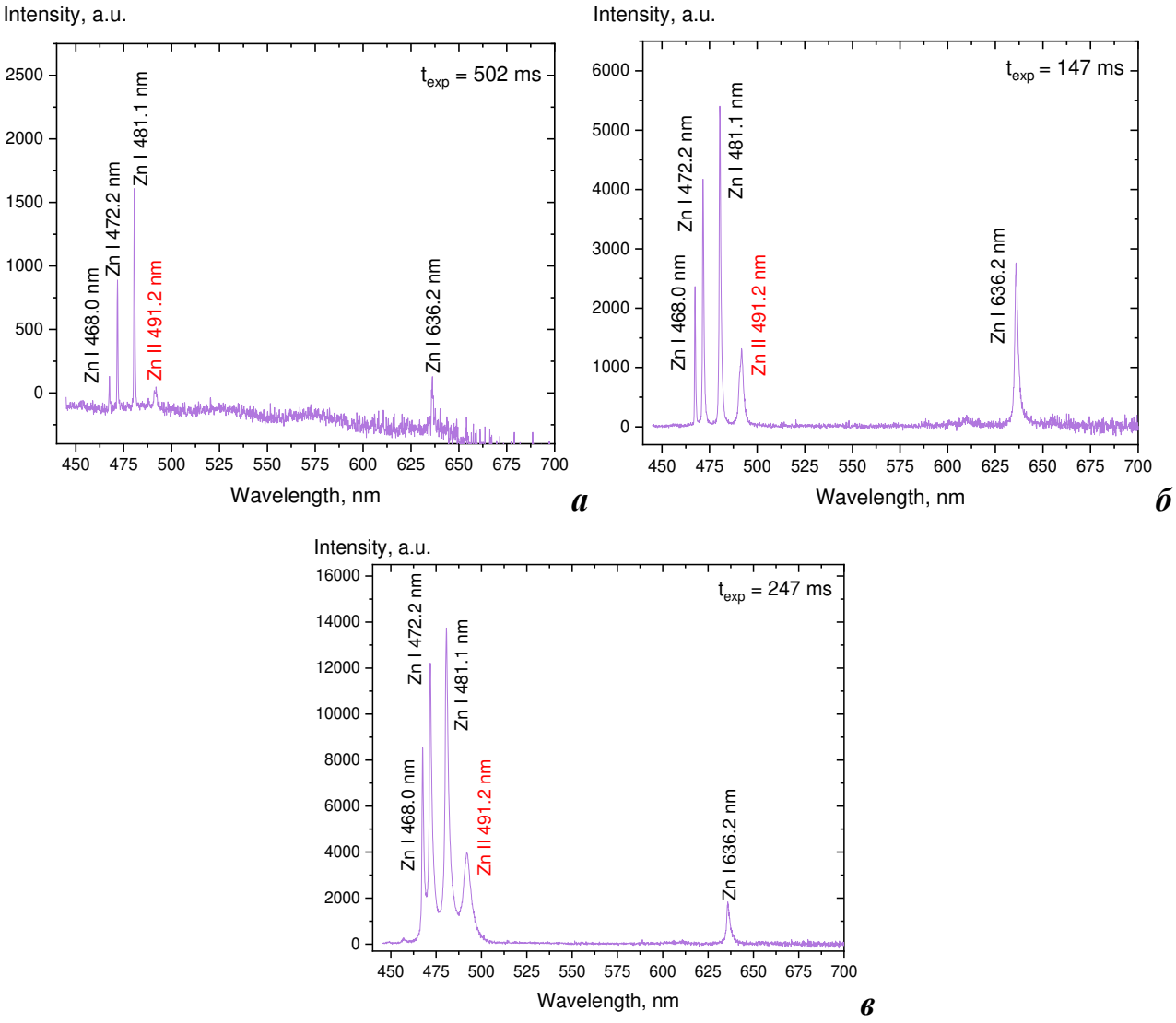


Рисунок 2.29 – Типові зареєстровані спектри випромінювання плазми підводного розряду між гранулами цинку при значеннях фази перемикання тиристора (а) 145°, (б) 140° та (в) 135° [5*, 10*, 12*]

Спектри випромінювання плазми підводного розряду між гранулами цинку, зареєстрованих при різних значеннях фази, показано на Рис. 2.29. Видно, що навіть при більш тривалому часі реєстрації експозиції (500 мс), інтенсивність (**Intensity**) випромінювання спектральних ліній цинку Zn I та Zn II значно менша при фазі 145° порівняно з іншими випадками. Це свідчить про те, що концентрація частинок металу природним чином зростає зі зменшенням фази перемикання тиристора.

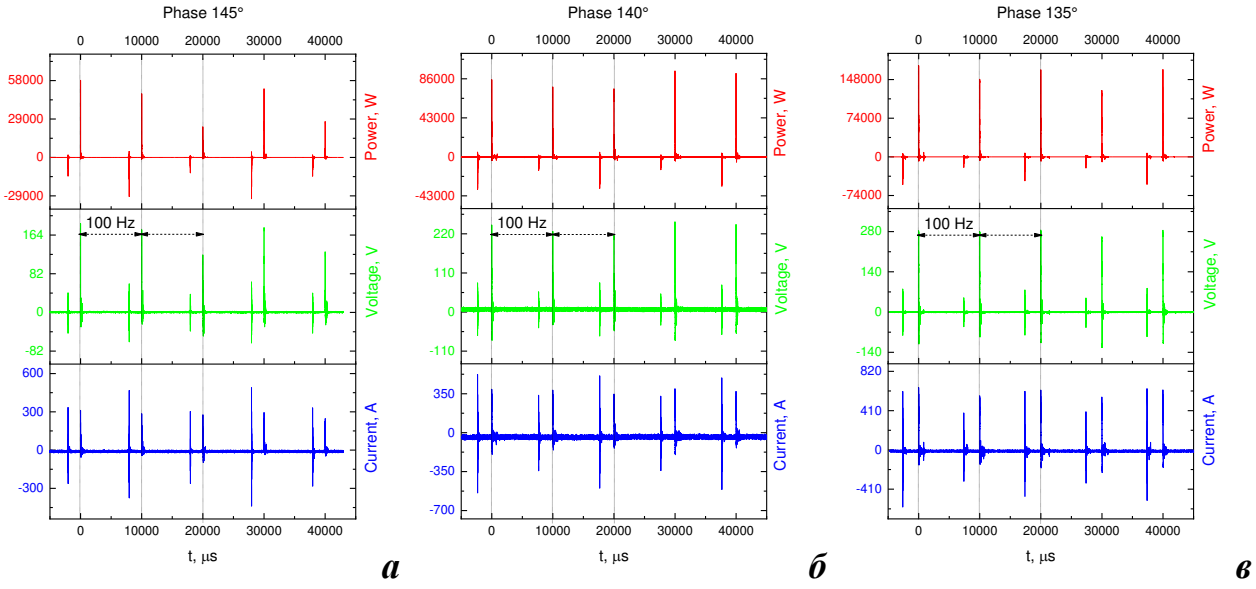


Рисунок 2.30 – Зареєстровані осцилограми струму, напруги та розраховані потужності при значеннях фази (а) 145°, (б) 140° та (в) 135° [5*, 10*, 12*]

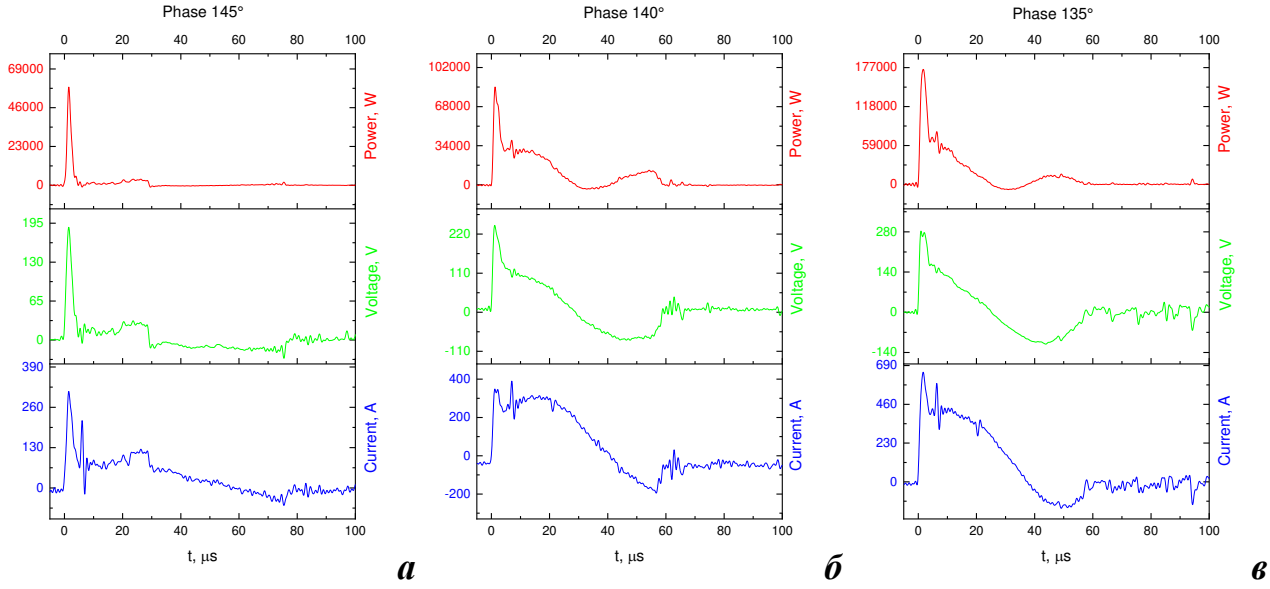


Рисунок 2.31 – Зареєстровані окремі імпульси струму, напруги та розраховані потужності при значеннях фази (а) 145°, (б) 140° та (в) 135° [5*, 10*, 12*]

Для кожного значення фази зареєстровано осцилограми струму і напруги та розраховано потужність, прикладену до розрядної камери. Осцилограми струму (**Current**), напруги (**Voltage**) та потужності (**Power**) при значеннях фази

перемикання (**Phase**) 145°, 140° та 135° показано на Рис. 2.30. Як видно, частота імпульсів залишається постійною – 100 Гц.

Крім того, окремі імпульси струму, напруги та потужності показані на Рис. 2.31 для всіх досліджених значеннях фази. Очевидно, що зменшення фази (збільшення енерговнеску), призводить до більш високих пікових значень як струму, так і напруги, а отже, і збільшення потужності імпульсу.

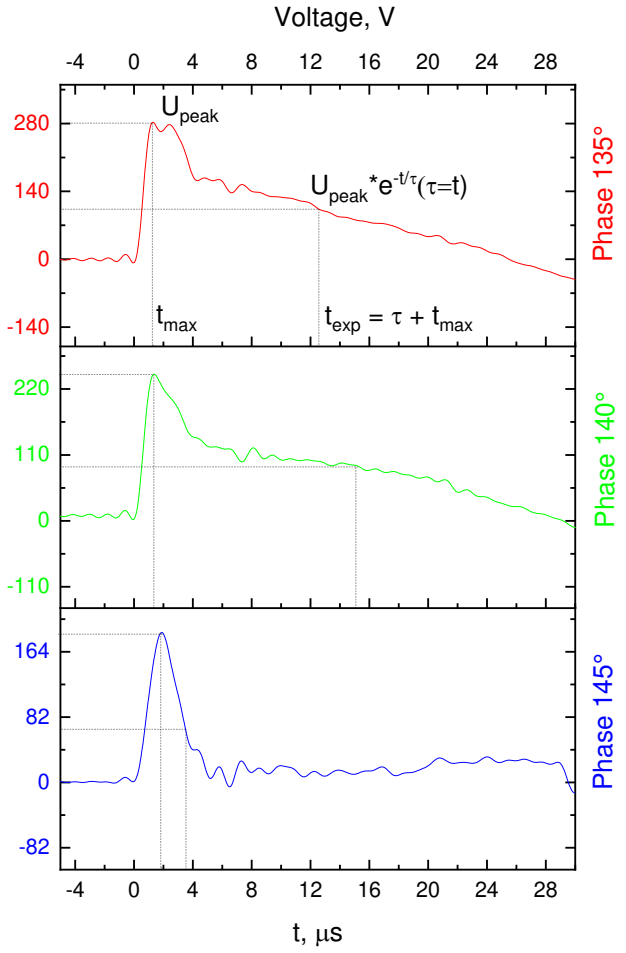


Рисунок 2.32 – Типові імпульси напруги для різних значень фази [5*, 10*, 12*]

Осцилограми електричних параметрів розряду надають цінну інформацію, зокрема для оцінки характеристичного опору розрядної камери. У випадку ємнісного розряду імпульси напруги демонструють експоненціальний

спад. Тому опір можна розрахувати, визначивши постійну часу τ RC-контуру та поділивши його значення на значення ємності конденсатора.

Для розрахунку характеристичного опору розрядної камери ідентифіковано пікові значення напруги та визначено момент часу, коли максимальна напруга зменшується в $e^{-t/\tau}$ раз при $t = \tau$ (див. Рис. 3.32). Різниця між цим моментом і моментом максимального значення відповідає значенню τ. Розраховані характеристичні опори становили від 0,03 до 0,3 Ом, що вказує на те, що більша частина енергії, яка вкладається у розрядну камеру, витрачається саме на підтримання розряду. Дані, використані для розрахунку характеристичного опору розрядної камери, представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Дані для розрахунку характеристичного опору розрядної камери. U_{peak} – це пікове значення напруги, t_{max} – час, що відповідає цьому піковому значенню, $U_{peak} \cdot e^{-t/\tau}$ – це напруга, зменшена в e разів, τ – постійна часу RC-контуру [5*, 10*, 12*]

Phase, °	135	140	145
U_{peak}, В	280	240	190
t_{max}, мкс	1,3	1,4	1,9
$U_{peak} \cdot e^{-t/\tau}$, В	100	90	70
τ, мкс	11,3	14,0	1,6

Слід зазначити, що хоча ємнісний розряд теоретично описується експоненціальним спаданням напруги на RC-ланці, на практиці стохастичний характер розрядів (зокрема їхні змінні кількість і положення в розрядній камері, зсув самих гранул тощо) призводить до зміни в часі опору розрядної камери. Тому можна припустити, що у випадку фази 145° розряди затухають швидше і, отже, мають меншу тривалість взаємодії з поверхнею гранул.

Енергію, вкладену в розряд під час перемикання тиристора, визначено шляхом інтегрування потужності за всю тривалість кожного імпульсу при кожному значенні фази (див. Рис. 2.33). Видно, що загальна вхідна енергія

зростає, коли фаза керування тиристорами зменшується. Розраховані пікові значення струму, напруги та потужності представлені в таблиці 2.2.

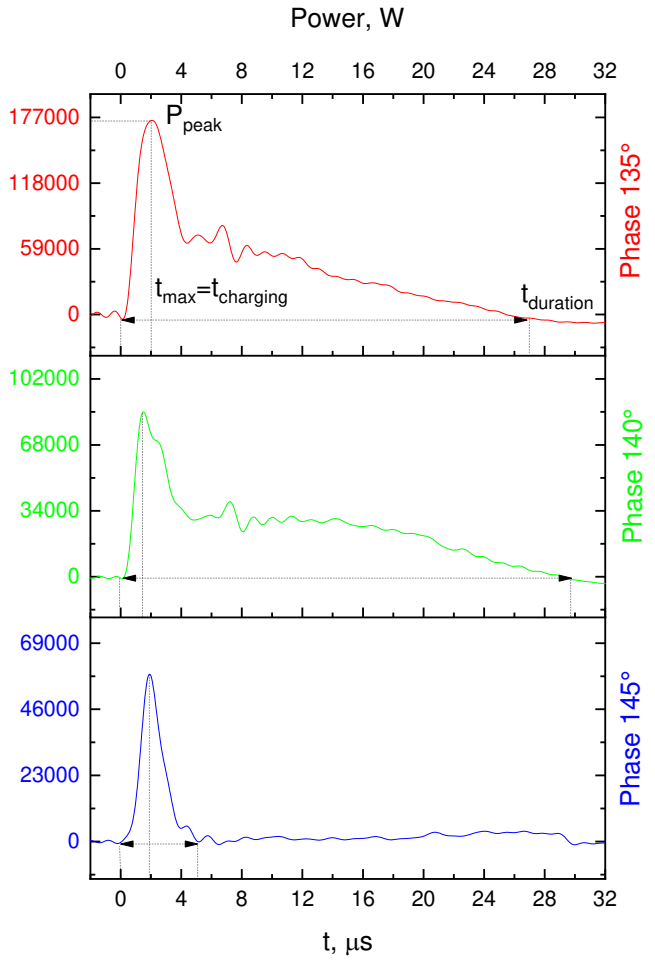


Рисунок 2.33 – Поведінка потужності в часі для різних значень фази [5*, 10*, 12*]

Крім того, проведено оцінку впливу збільшення енергії на значення концентрації електронів в плазмі підводного розряду. Концентрація електронів в такій плазмі може бути визначена з FWHM спектральних ліній H_α, H_β та деяких ліній металів відповідно до домінуючого механізму розширення спектральних ліній внаслідок ефекту Штарка [84, 89]:

для H_α: $$n_e[\mathrm{m}^{-3}] = 10^{23}\left(\frac{\mathrm{FWHM[nm]}}{1.098}\right)^{1.47135}, \quad (2.46)$$

для H_β: $$n_e[\mathrm{m}^{-3}] = 10^{23}\left(\frac{\mathrm{FWHM[nm]}}{4.8}\right)^{1.46808}, \quad (2.47)$$

для металів: $$n_e[\mathrm{m}^{-3}] = 10^{23}\,\frac{\mathrm{FWHM[nm]}}{K}, \quad (2.48)$$

де K – це параметр уширення конкретної спектральної лінії металу внаслідок квадратичного ефекту Штарка.

Концентрацію електронів у плазмі з домішками парів цинку можна визначити з FWHM спектральних ліній Zn I 472,2 та 481,1 нм. Параметри K розширення цих спектральних ліній були взяті з [90]. Типові значення концентраці електронів для кожного випадку наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Пікові значення струму I_{peak}, напруги U_{peak} і потужності P_{peak}, часу зарядки $t_{charging}$, тривалості $t_{duration}$ і розрядки $t_{discharging}$, вкладеної енергії E та концентрації електронів n_e при різних значеннях фази перемикання [5*, 10*, 12*]

Phase, °	135	140	145
I_{peak}, А	680	340	320
U_{peak}, В	280	240	190
P_{peak}, кВт	170	90	60
$t_{charging}$, мкс	2,1	1,5	1,9
$t_{duration}$, мкс	25,4	29,2	5,1
$t_{discharging}$, мкс	23,3	27,7	3,2
E, Дж	1,22	0,74	0,06
n_e, м$^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{23}$	$1{,}1\cdot10^{23}$	$5{,}5\cdot10^{22}$

Видно, що концентрація електронів в розряді зростає зі зменшенням фази перемикання (а саме, збільшенням енерговнеску). Цей факт дозволяє припустити, що зменшення фази в межах 145-135 ° призводить до ефективнішої ерозії матеріалу (зокрема цинку) і, як наслідок, більш ефективної генерації наночастинок у плазмі цих розрядів.

Висновки до розділу 2

В даному розділі запропоновано удосконалену методику дослідження плазми електродугових розрядів з домішками парів металів, а саме метод визначення заселеності енергетичних рівнів та повної концентрації атомів металів із абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній відповідних елементів. Для цього використано спектральний прилад на основі спектрографа із дифракційною ґраткою та RGB CMOS-матицею як світлочутливого детектора.

У результаті апробації даної методики при дослідженні плазми електродугового розряду між мідними електродами встановлено, що енергетичні рівні атомів міді заселені відповідно до розподілу Больцмана. Це свідчить про коректність розрахунків та застосовності методу діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності спектральних ліній для визначення концентрації атомів парів матеріалу електродного походження в плазмі електродугових розрядів.

Підтверджено доцільність використання просторового розподілу концентрації атомів елементів електродного походження як вхідного параметра для розрахунку рівноважного складу плазми з домішками парів металів. Таким чином, одержані результати у цьому розділі будуть використані для оцінки (у непрямий спосіб) ерозійної стійкості широкого класу композитних матеріалів до термічної дії плазми електродугових розрядів.

Також досліджено методи контролю вхідної енергії та параметрів плазми в розрядній камері при генерації комплексів металів у водному середовищі. Контроль енергії, вкладеної в розрядну камеру, відбувався шляхом зміни фази перемикання тиристора. Аналіз електричних параметрів, включаючи форми струму та напруги, показав, що зменшення фази перемикання призвело до

збільшення загального енерговнеску в реактор, заповнений зануреними у воду цинковими гранулами. Крім того, спостерігалася кореляція між електричними параметрами та характеристиками плазми в плазмі підводного розряду з пара́ми цинку. Зокрема, виявлено, що зміна фази перемикання як одного з основних параметрів схеми керування розрядом безпосередньо впливає на концентрацію електронів та інтенсивність випромінювання плазми. Встановлено, що зменшення фази перемикання в діапазоні від 145° до 135° посилює ерозію матеріалу гранул.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТЕРМІЧНОЇ ПЛАЗМИ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ РОЗРЯДІВ

Даний розділ присвячений дослідженню термічної плазми електродугових розрядів між електродами, виготовленими в Інституті проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України із композитних матеріалів Cu-W50 об.% за технологією ударного спікання при температурах 750, 850, 950 і 1050°C [27]. Зокрема, у підрозділі 3.1 наведено результати досліджень плазми квазістаціонарних дугових розрядів атмосферного тиску силою струму 3,5 А. В непрямий спосіб, шляхом порівняння вмістів домішок парів металів в плазмі та термодинамічних параметрів такої плазми, оцінено ерозійну стійкість кожного типу матеріалу та вплив на неї температури ударного пресування як технологічного параметра виготовлення таких матеріалів. Вміст парів металів розраховано із використанням радіальних розподілів температури плазми та концентрації атомів металів, визначених методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній як міді (Cu I), так і вольфраму (W I).

У підрозділі 3.2 наведено результати досліджень плазми розривних електродугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між як однокомпонентними Cu, так і композитними Cu-W електродами, виготовленими за технологією ударного спікання при температурі 750°C. Оптична емісійна спектроскопія такої плазми реалізована шляхом використання спектрального приладу із високою спектральною та часовою роздільною здатністю. Досліджено часові еволюції параметрів плазми, а саме температури (методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I) та концентрації електронів (визначеної з ширини контуру спектральної лінії Cu I 515,3 нм). Ці початкові параметри плазми, усереднені по об’єму розривної дуги, використано для розрахунку часової еволюції складу плазми та вмісту домішок парів металів в розрядному проміжку.

3.1. Спектроскопія плазми квазістаціонарних дугових розрядів

Вертикально орієнтований вільноіснуючий дуговий розряд силою струму 3,5 А ініціювався в атмосфері повітря між торцевими поверхнями неохолоджуваних композитних електродів, виготовлених на основі міді та вольфраму (з об'ємним співвідношенням 50%) методом ударного спікання при температурах 750, 850, 950 і 1050°C [9*, 11*]. Використовували стрижневі електроди квадратного перерізу (5×5 мм). Розрядний проміжок у всіх дослідженнях цього експерименту становив 8 мм. Випромінювання в середньому перерізі такої плазми реєстрували за допомогою експериментальної установки, схема якої показана на Рис. 2.1.

Зареєстровані RGB зображення випромінювання позитивного стовпа плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурах 750°C, 850°C, 950°C та 1050°C, показано на Рис. 3.1. Час експозиції становив 2,5 мс. Видно, що у спектрі випромінювання плазми таких розрядів між кожним типом композитного матеріалу наявні як окремі спектральні лінії, так і континуум. Можна припустити, що матеріал композитів, зокрема вольфрам, потрапляє в розрядний проміжок не лише в паровій фазі, а й у вигляді крапель розплавленого матеріалу. Даний висновок підтверджується результатами робіт [50, 51, 91-93].

Кожне зареєстроване RGB зображення конвертували у градації сірого з врахуванням спектральної чутливості реєструючого пристрою (Рис. 2.9) та відкаліброваними як спектральною, так і просторовою координатами.

Таким чином, отримано просторові розподіли спектрів випромінювання (в абсолютних значеннях інтенсивності) позитивного стовпа плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при різних температурах ударного пресування. Відповідні спектри випромінювання показані на Рис. 3.2.

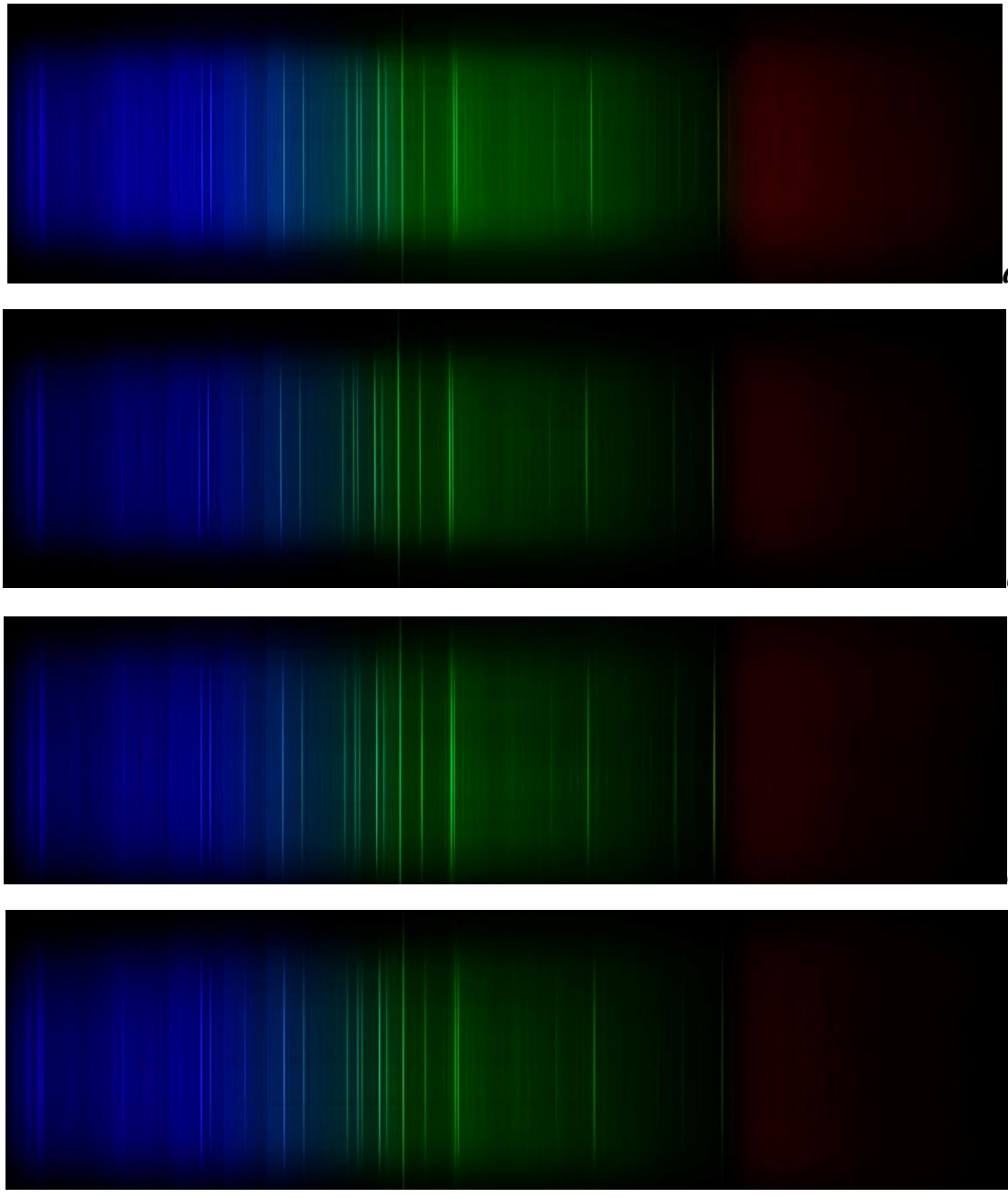


Рисунок 3.1 – Зареєстровані RGB зображення спектру випромінювання позитивного стовпа плазми електродугових розрядів між композитним Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі (а) 750°C, (б) 850°C, (в) 950°C та (г) 1050°C [1*]

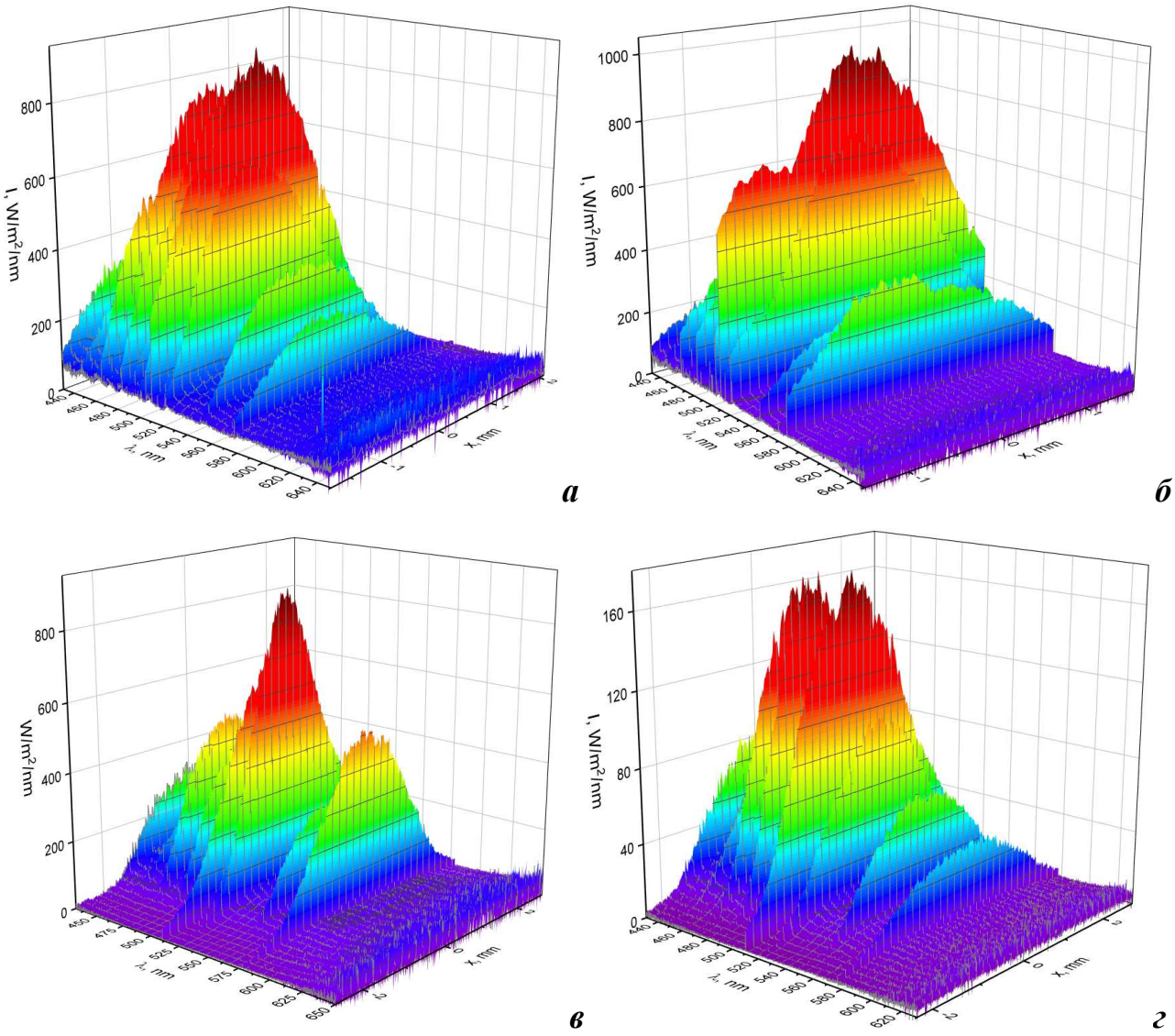


Рисунок 3.2 – Просторові розподіли спектрів випромінювання (в абсолютних значеннях інтенсивності) позитивного стовпа плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі (а) 750°C, (б) 850°C, (в) 950°C та (г) 1050°C [1*]

В спектрах випромінювання (Рис. 3.2) ідентифіковано спектральні лінії атомів металів, а саме: Cu I 510,5; 515,3; 521,8; 578,2 нм та W I 468,1; 484,4; 488,7; 498,3; 500,6; 501,5; 522,5 та 551, нм (див. таблицю 3.1). Для кожної спектральної лінії визначали просторову межу її випромінювання, після чого обирали десять точок вздовж радіуса розрядного каналу з метою подальшого використання оберненого перетворення Абеля методом Бокастена [85]. Контур

кожної із представлених спектральних ліній апроксимували функцією Фойхта для отримання інтегрованих значень яскравості *I(x)* вздовж променів зору на різних відстанях від осі дугового розряду. У такий спосіб отримано просторові розподіли яскравості випромінювання кожної ідентифікованої спектральної лінії.

Таблиця 3.1 – Спектральні лінії атомів міді Cu I [90] та вольфраму W I [77], ідентифіковані зі спектрів та вибрані для діагностики плазми.

Лінія	λ, нм	Перехід $k \rightarrow i$ Конфігурація Терм	g_k	g_i	E_k, еВ	E_i, еВ	$g_i f_{ik}$	$A_{ki} g_k$
Cu I	510,5	$3d^{10}4p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d^9 4s^2\ ^2D_{5/2}$	4	6	3,82	1,39	0,020	$5{,}04 \cdot 10^6$
Cu I	515,3	$3d^{10}4d\ ^2D_{3/2} \rightarrow 3d^{10}4p\ ^2P_{1/2}$	4	2	6,19	3,79	1,647	$4{,}14 \cdot 10^8$
Cu I	521,8	$3d^{10}4d\ ^2D_{5/2} \rightarrow 3d^{10}4p\ ^2P_{3/2}$	6	4	6,19	3,82	1,972	$4{,}83 \cdot 10^8$
Cu I	578,2	$3d^{10}4p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 3d^9 4s^2\ ^2D_{3/2}$	2	4	3,79	1,64	0,013	$2{,}59 \cdot 10^6$
W I	468,1	$5d^4 6s6p\ ^7D_3 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_3$	7	7	3,25	0,60	0,032	$9{,}80 \cdot 10^6$
W I	484,4	$5d^4 6s6p\ ^7D_2 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_2$	5	5	2,97	0,41	0,033	$9{,}50 \cdot 10^6$
W I	488,7	$5d^4 6s6p\ ^7F_5 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_4$	11	9	3,31	0,77	0,032	$8{,}90 \cdot 10^6$
W I	498,3	$5d^4 6s6p\ ^7F_1 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_0$	3	1	2,49	0,00	0,005	$1{,}25 \cdot 10^6$
W I	500,6	$5d^4 6s6p\ ^7D_3 \rightarrow 5d^4 6s2\ ^5D_4$	7	9	3,25	0,77	0,032	$8{,}40 \cdot 10^6$
W I	501,5	$5d^4 6s6p\ ^7F_4 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_3$	9	7	3,07	0,60	0,019	$4{,}90 \cdot 10^6$
W I	522,5	$5d^4 6s6p\ ^7D_2 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_3$	5	7	2,97	0,60	0,025	$6{,}00 \cdot 10^6$
W I	551,5	$5d^4 6s6p\ ^7D_1 \rightarrow 5d^4 6s^2\ ^5D_2$	3	5	2,66	0,41	0,010	$2{,}20 \cdot 10^6$

На Рис. 3.3, 3.5, 3.7 та 3.9 (а) показані просторові розподіли яскравості випромінювання спектральних ліній та їх апроксимації функцією Гаусса Cu I 510,5; 515,3; 521,8 та 578,2 нм в позитивному стовпі плазми дугового розряду між електродами, які виготовлялись при температурах 750, 850, 950 та 1050°C. Типові просторові розподіли яскравості випромінювання деяких спектральних ліній вольфраму (W I 484,4; 498,3; 522,5 та 551,5 нм) у відповідних режимах

горіння дугових розрядів показані на Рис. 3.4, 3.6, 3.8 та 3.10 (а). На наступному етапі радіальні розподіли яскравості випромінювання перетворювались на відповідні розподіли інтенсивності випромінювання $\varepsilon(r)$ зареєстрованих спектральних ліній шляхом оберненого перетворення Абеля (рівняння (2.32)) методом Бокастена [85]. Радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I 510,5; 515,3; 521,8 та 578,2 нм в позитивному стовпі плазми дугового розряду між електродами, які виготовлялись при температурах 750, 850, 950 та 1050°C, показані на Рис. 3.3, 3.5, 3.7 та 3.9 (б). Типові радіальні розподіли інтенсивності випромінювання окремих спектральних ліній вольфраму у відповідних режимах горіння дугових розрядів показані на Рис. 3.4, 3.6, 3.8 та 3.10 (б).

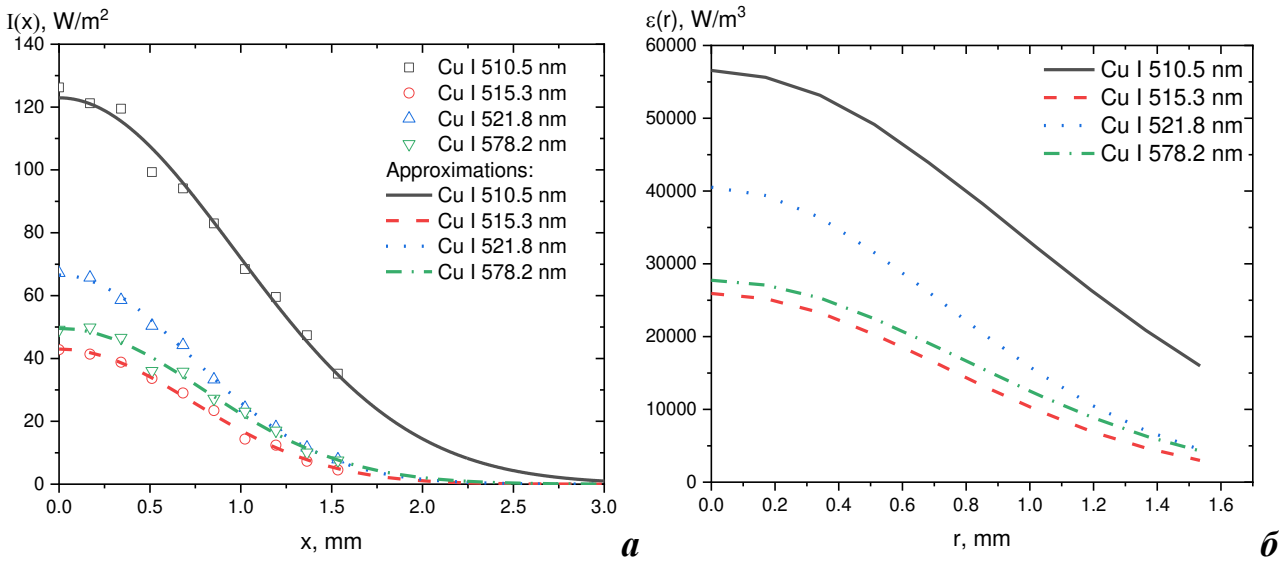


Рисунок 3.3 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 750°C

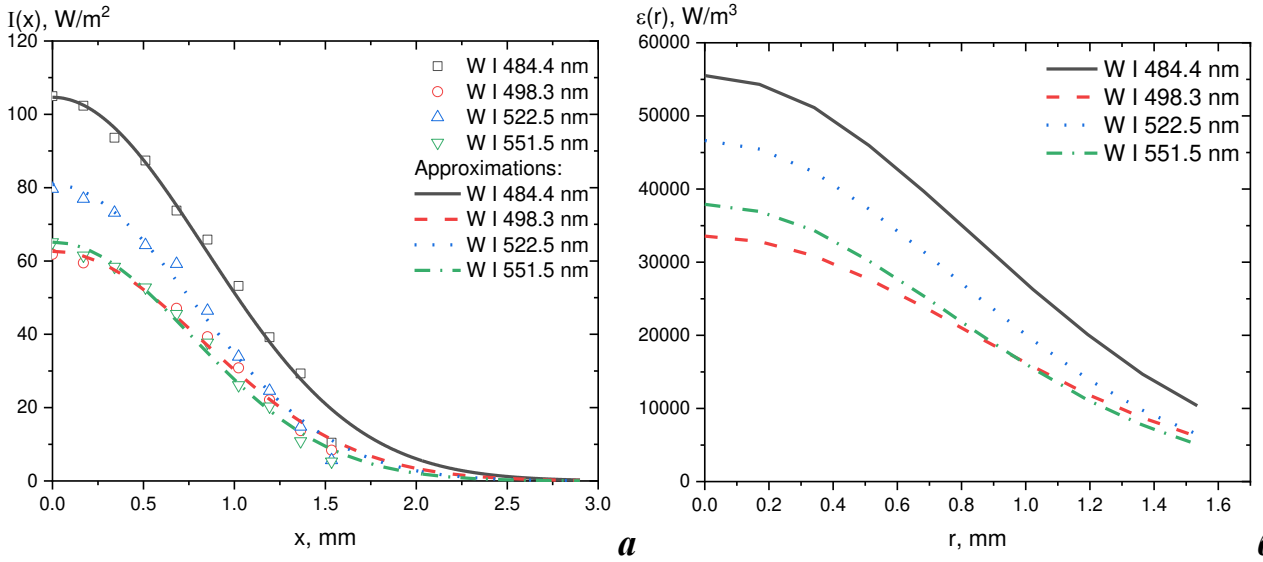


Рисунок 3.4 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній W I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 750°C

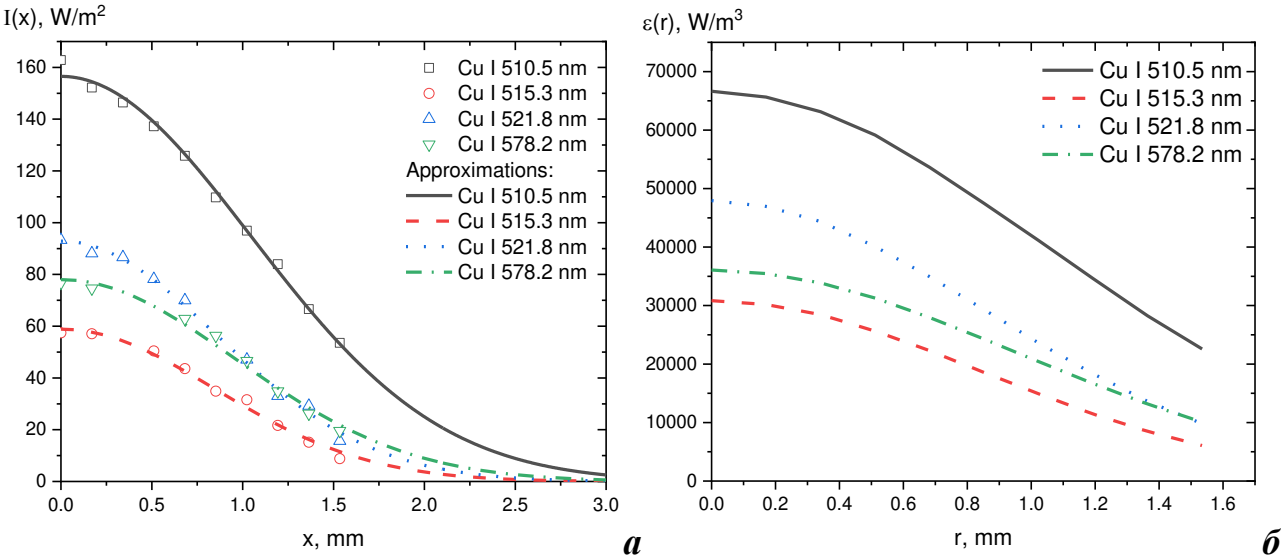


Рисунок 3.5 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 850°C [1*]

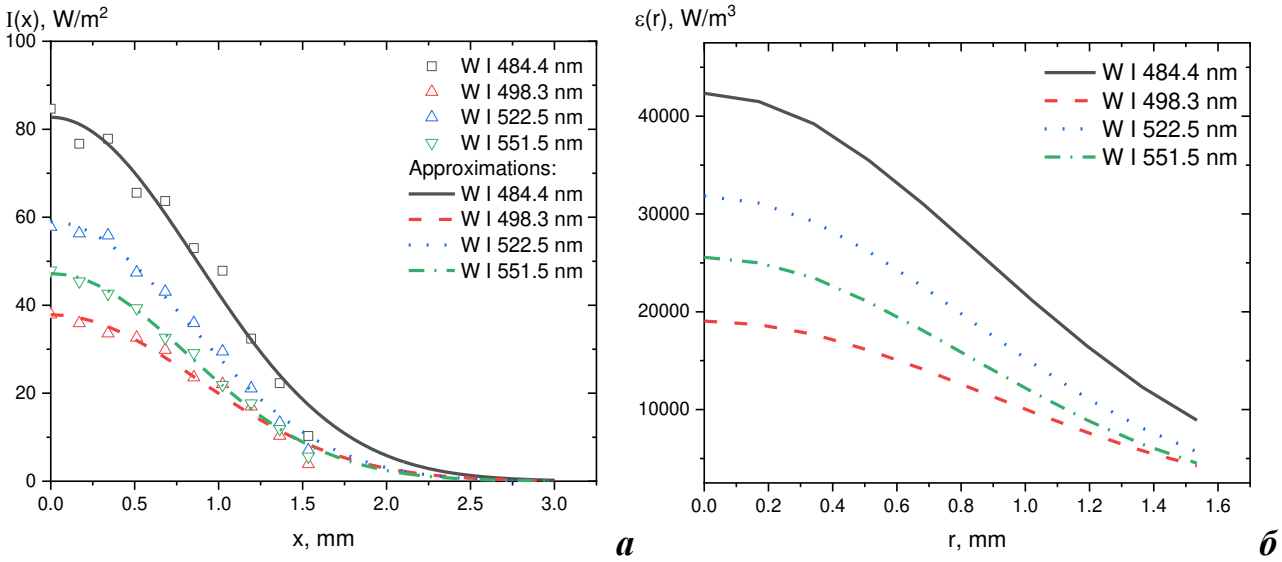


Рисунок 3.6 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній W I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 850°C [1*]

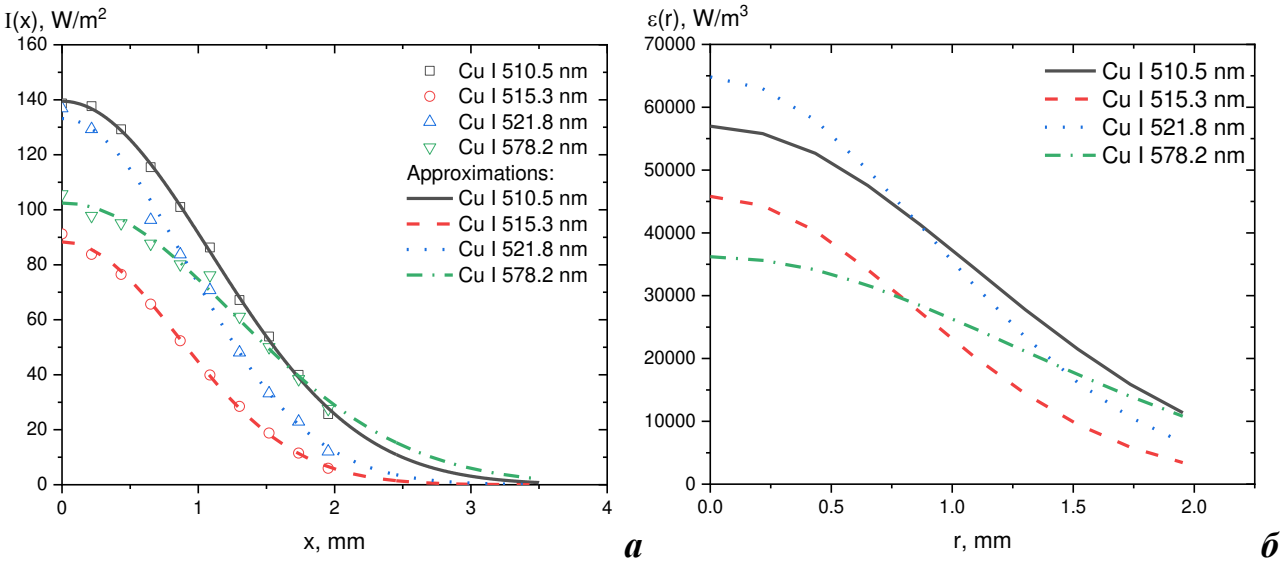


Рисунок 3.7 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 950°C

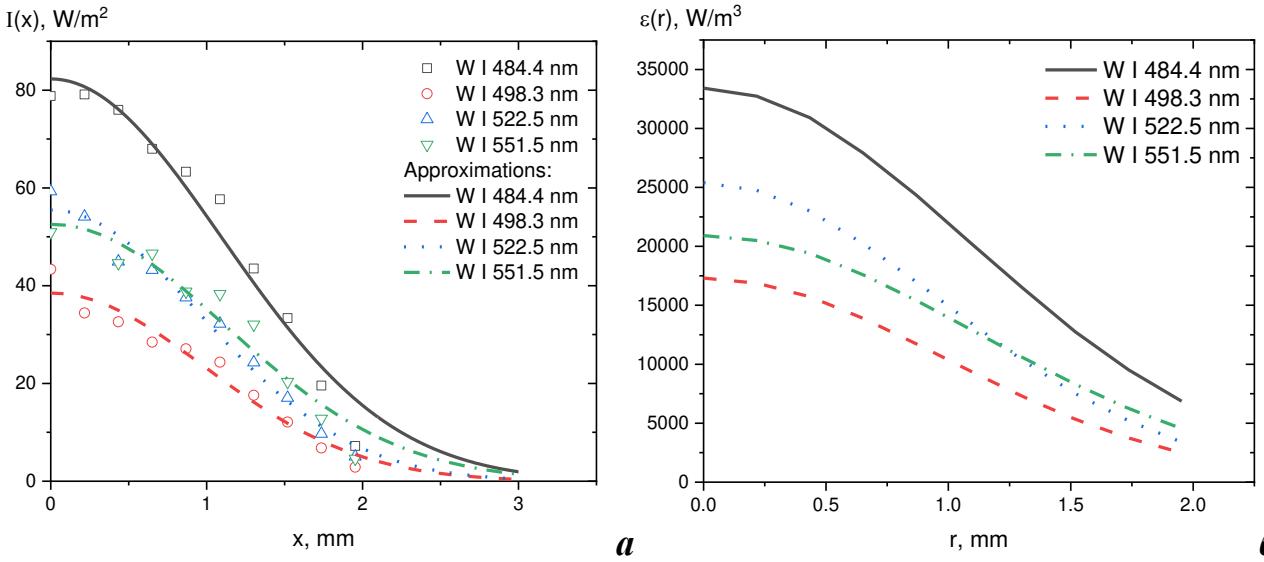


Рисунок 3.8 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній W I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 950°C

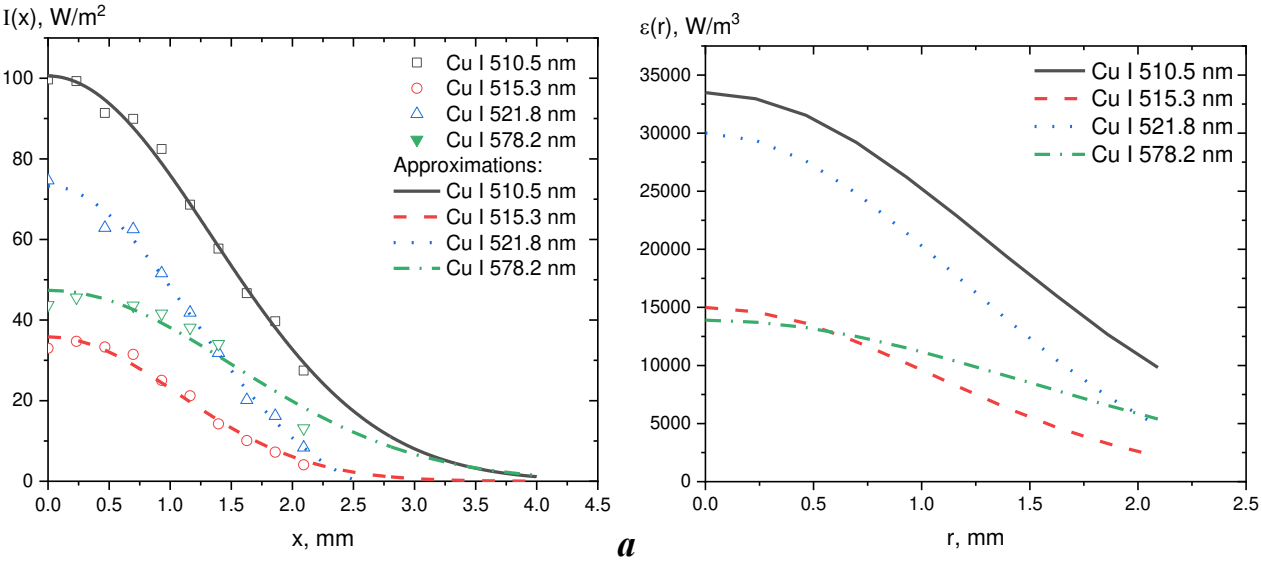


Рисунок 3.9 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 1050°C

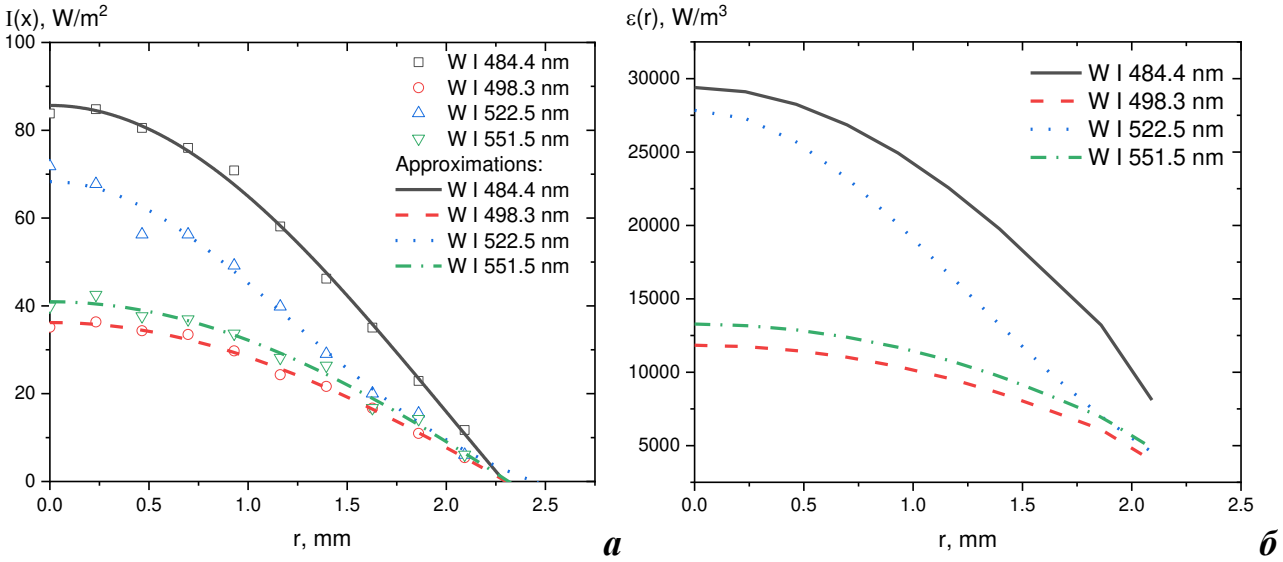


Рисунок 3.10 – Апроксимовані (а) просторові розподіли яскравості та (б) радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній W I в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 1050°C

Радіальні розподіли інтенсивності випромінювання спектральних ліній міді та вольфраму, представлені на Рис. 3.3-3.10 (б), використано для побудови діаграм Больцмана. Типові діаграми Больцмана із залученням абсолютної інтенсивності спектральних ліній Cu I 510,5; 515,3; 521,8 та 578,2 нм, зареєстрованих в позитивному стовпі плазми дугових розрядів між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурах 750, 850, 950 та 1050°C, представлені на Рис. 3.11-3.14 (а), відповідно. В свою чергу, на Рис. 3.11-3.14 (б) показані діаграми Больцмана, побудовані із залученням абсолютних інтенсивностей спектральних ліній W I 468,1; 484,4; 488,7; 498,7; 500,6; 501,5; 522,5 та 551,5 нм.

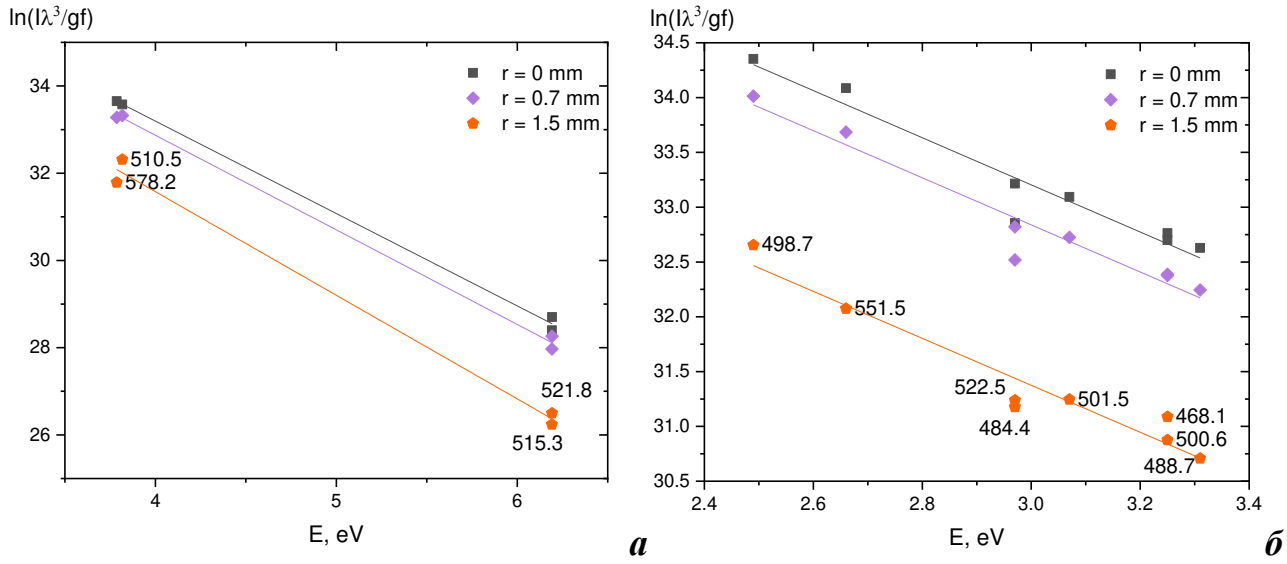


Рисунок 3.11 – Діаграми Больцмана, побудовані із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній (а) Cu I та (б) W I, зареєстрованих в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 750°C

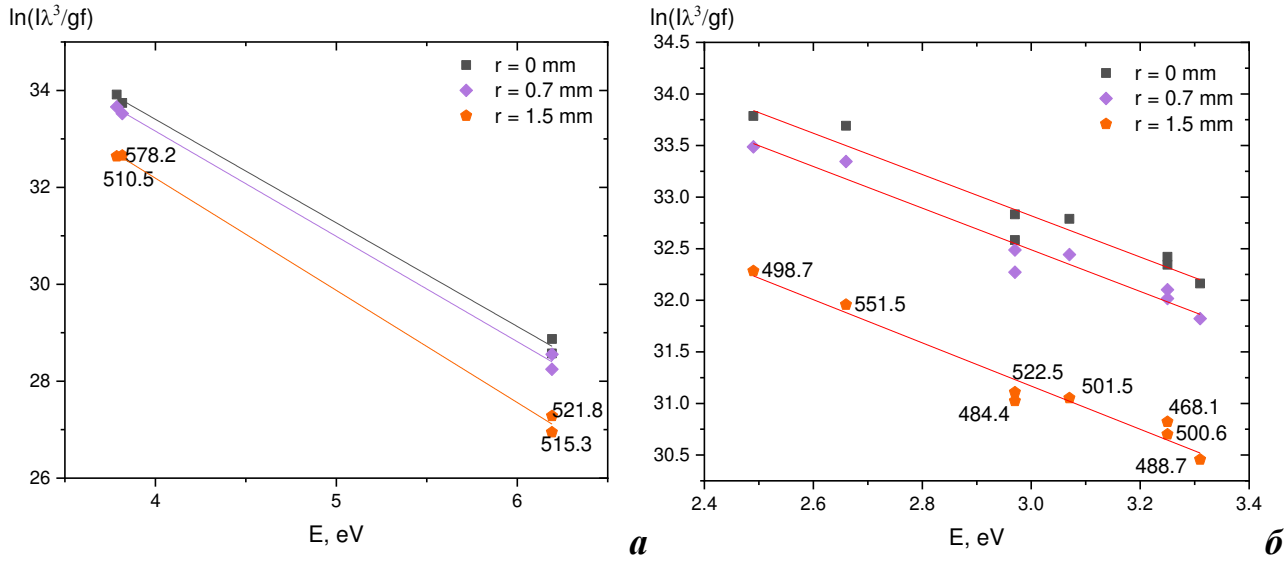


Рисунок 3.12 – Діаграми Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній (а) Cu I та (б) W I, зареєстрованих в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 850°C [1*]

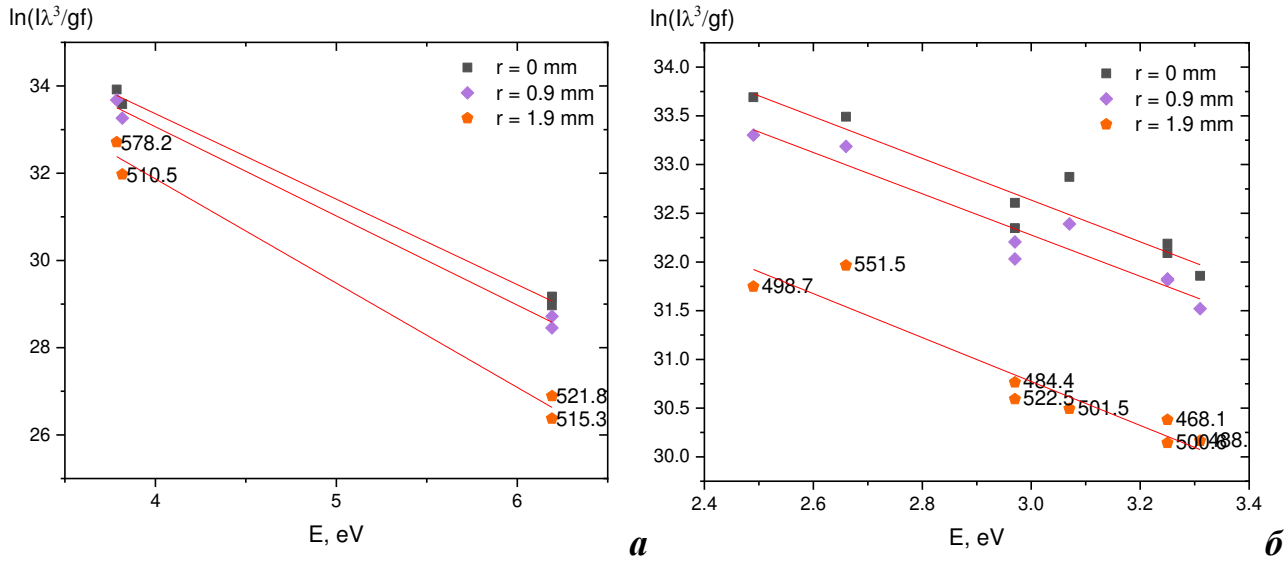


Рисунок 3.13 – Діаграми Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній (а) Cu I та (б) W I, зареєстрованих в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 950°C

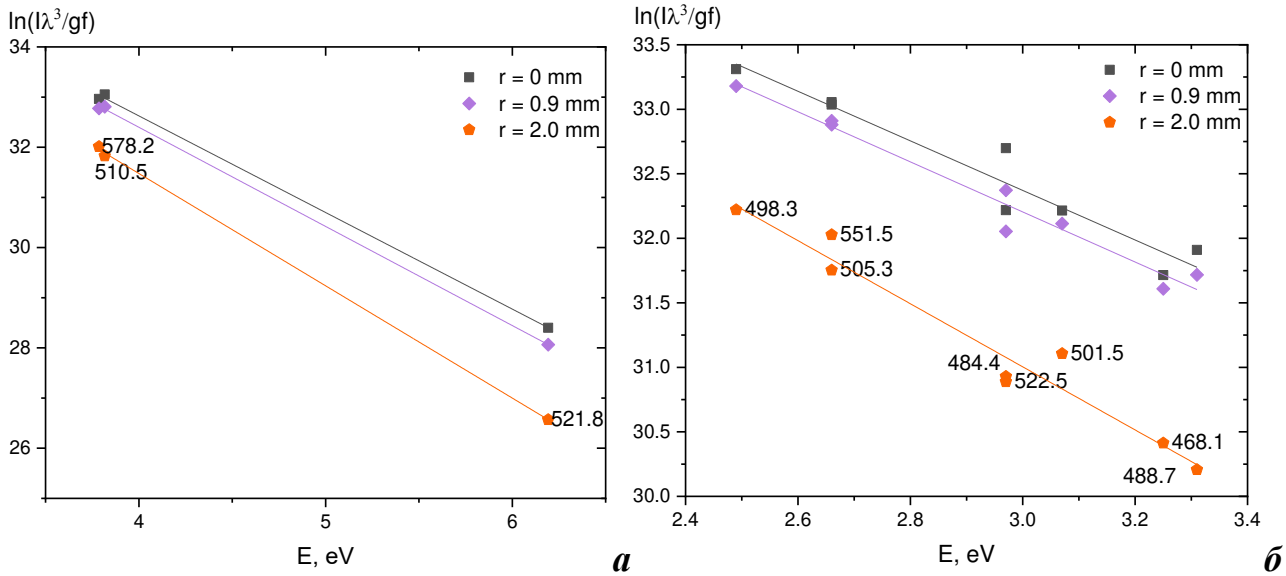
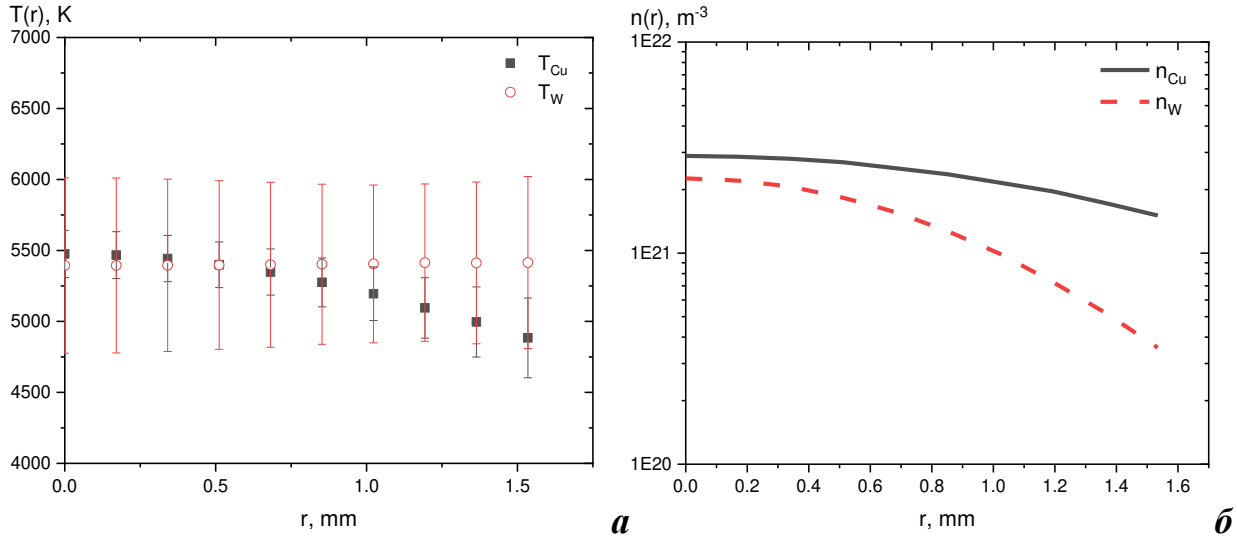


Рисунок 3.14 – Діаграми Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній (а) Cu I та (б) W I, зареєстрованих в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при температурі 1050°C

Видно, що точки на діаграмах збігаються з апроксимуючою прямою з достатньою точністю. Таким чином, похибка визначення температури та концентрації атомів металів не перевищує 5% при використанні спектральних ліній Cu I та 10% – при використанні спектральних ліній W I.

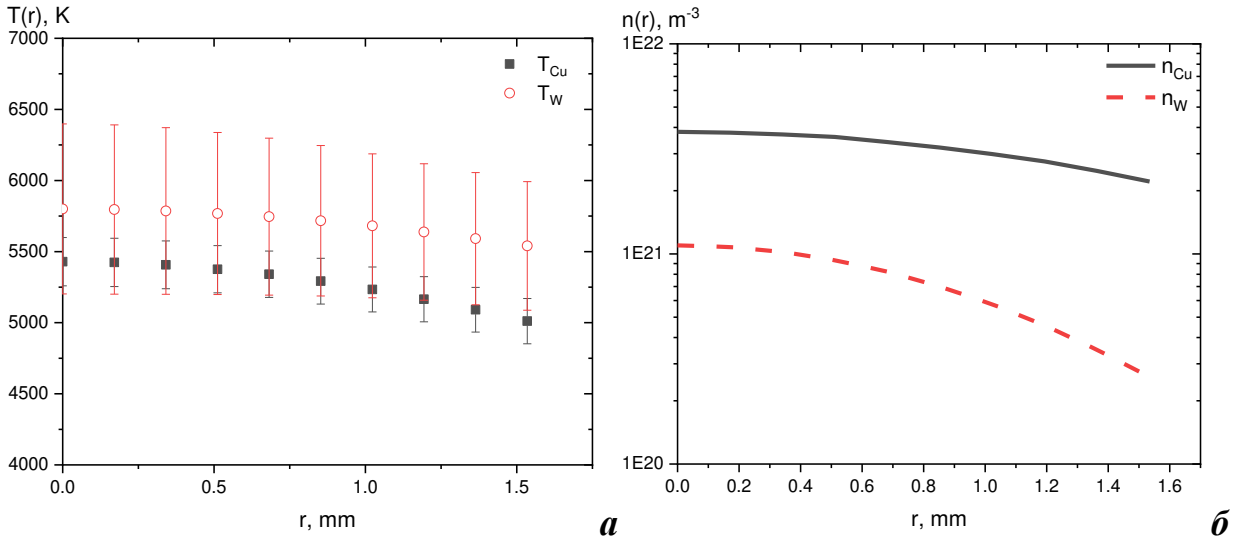
Така похибка визначення температури заселення пов'язана із різницею в значеннях енергій між верхніми рівнями спектральних переходів (див. таблицю 3.1). Відомо [51], що відносна похибка визначення температури, зокрема методом відносних інтенсивностей (який є окремим випадком методу діаграм Больцмана), обернено пропорційна до різниці енергій між верхніми рівнями. Як видно, для спектральних ліній міді ця різниця становить ~2,4 еВ в той час, як для ліній вольфраму це значення ~0,8 еВ. Тим не менш, навіть при такій порівняно незначній різниці енергій, точки на діаграмі Больцмана (які відповідають конкретним спектральним лініям) добре узгоджуються із апроксимуючою прямою.



а *б*

Рисунок 3.15 – Радіальні розподіли (а) температури плазми та (б) концентрації атомів металів, визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I та W I в позитивному стовпі плазми дугового розряду між Cu-W композитами, виготовленими при температурі 750°C [1*]

На Рис. 3.15-3.18 показані, відповідно (а) та (б), радіальні розподіли температури заселення енергетичних рівнів (яку у припущенні ЛТР можна вважати температурою плазми) та концентрації атомів металів, визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних інтенсивностей випромінювання спектральних ліній як Cu I, так і W I.



а *б*

Рисунок 3.16 – Радіальні розподіли (а) температури плазми та (б) концентрації атомів металів, визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I та W I в позитивному стовпі плазми дугового розряду між Cu-W композитами, виготовленими при температурі 850°C [1*]

З Рис. 3.15-3.18 (а) видно, що розподіли температури, визначені із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній як міді, так і вольфраму, збігаються (у межах похибки вимірювань) вздовж усього радіусу позитивного стовпа плазми. З цього можна припустити, що в плазмі з домішками парів міді та вольфраму може реалізуватись термодинамічна рівновага (зокрема, реалізується рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів металів відповідно до розподілу Больцмана).

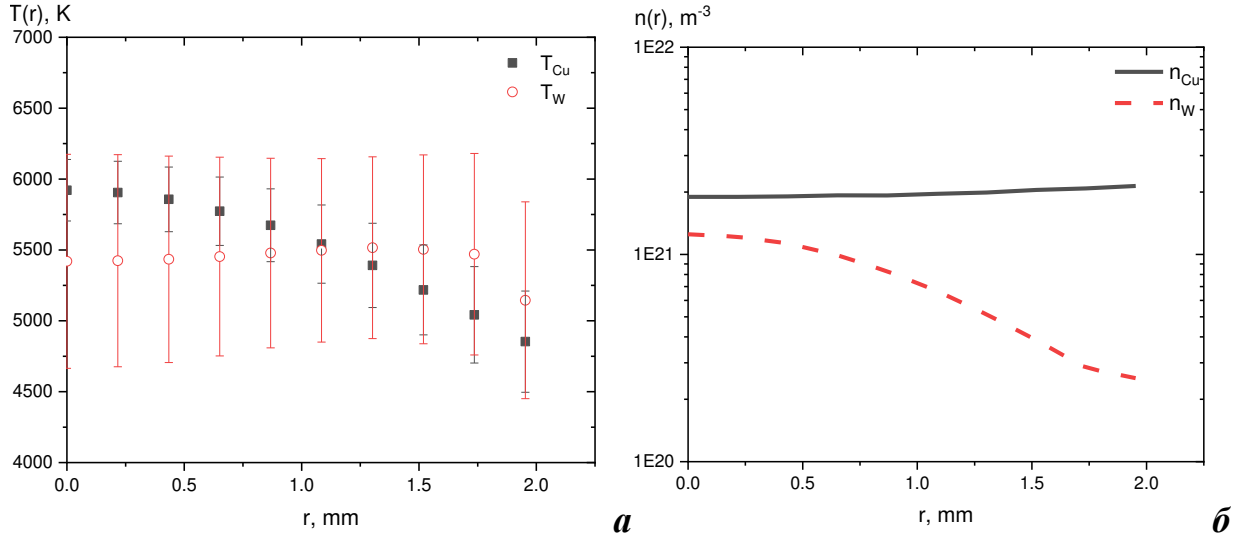


Рисунок 3.17 – Радіальні розподіли (а) температури плазми та (б) концентрації атомів металів, визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I та W I в позитивному стовпі плазми дугового розряду між Cu-W композитами, виготовленими при температурі 950°C [1*]

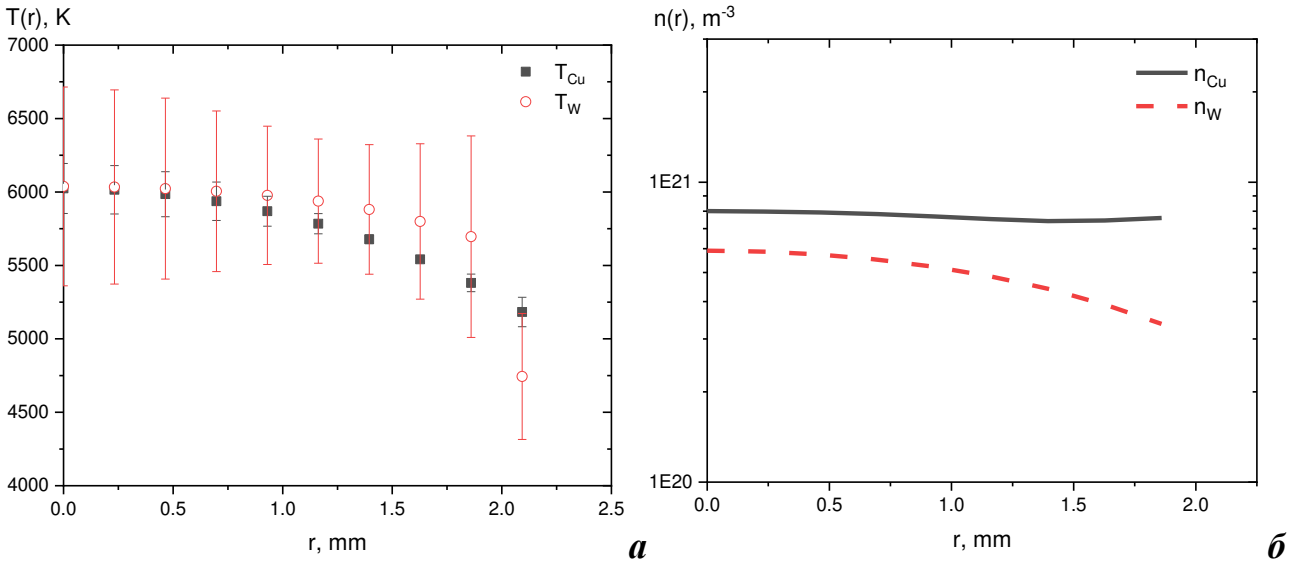


Рисунок 3.18 – Радіальні розподіли (а) температури плазми та (б) концентрації атомів металів, визначені методом діаграм Больцмана із залученням абсолютних значень інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I та W I в позитивному стовпі плазми дугового розряду між Cu-W композитами, виготовленими при температурі 1050°C [1*]

З радіальних розподілів концентрацій атомів металів (Рис. 3.15-3.18, б) видно, що кількість атомів міді в позитивному стовпі плазми перевищує кількість атомів вольфраму вздовж усієї розглянутої ділянки розрядного каналу, що може вказувати на інтенсивнішу ерозію саме мідної компоненти композитних електродів. Дане явище притаманне для плазми електродугових розрядів між різними типами досліджених композитних електродів мідь-вольфрам, що є природним, зважаючи на вищу температуру плавлення вольфраму як тугоплавкої компоненти даного матеріалу (3422°C порівняно з 1085°C у міді).

Для оцінки інтенсивності ерозії, залежно від типу використовуваного композитного матеріалу, окремо показані радіальні розподіли концентрації атомів міді (Рис. 3.19, а) та вольфраму (Рис. 3.19, б).

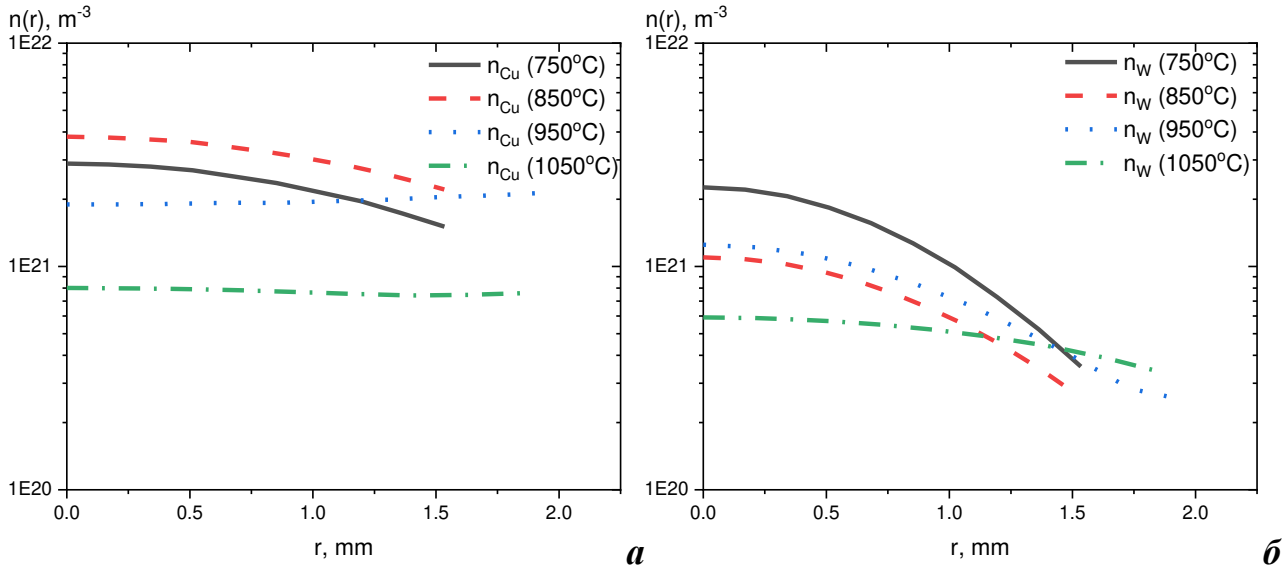


Рисунок 3.19 – Радіальні розподіли концентрації атомів (а) міді та (б) вольфраму в позитивному стовпі плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами, виготовленими при температурах ударного пресування 750°C, 850°C, 950°C та 1050°C [1*]

З Рис. 3.19 видно, що концентрація атомів, як міді, так і вольфраму є меншою в позитивному стовпі плазми електродугового розряду між

електродами, які виготовлялись при температурі 1050°С. Концентрація ж вольфраму у розрядному проміжку між електродами, які виготовлялись при температурі 750°С є найбільшою. При цьому, концентрація атомів міді в позитивному стовпі розряду між електродами, які пресувались при температурах 750, 850, 950°С, суттєво не відрізняються. Можна припустити, що найбільш стійкими до термічної дії дугового розряду є Cu-W електроди, які виготовлялись за технологією ударного пресування при температурі 1050°С. Причиною цього може бути різниця в значеннях температури плавлення міді та вольфраму.

Таким чином, можна зробити припущення, що температура ударного пресування як технологічний параметр виготовлення матеріалів впливає на інтенсивність ерозії компонентів цього композиту. Принаймні, даний вплив найбільш помітний при збільшенні температури виготовлення до значення температури плавлення одного з компонентів композиту. Варто зазначити, що дане припущення зроблене на основі аналізу визначених концентрацій лише атомів металів. Для повного аналізу необхідно врахувати також й їх іонну компоненту в плазмі.

Для перевірки цього припущення розраховано рівноважний склад (див. Рис. 3.20) плазми кожного з типів розряду та, відповідно, вміст парів металів (Рис. 3.21) в такій плазмі, використовуючи систему рівнянь (2.9)-(2.20).

Варто зазначити, що рівноважний склад плазми розрядів між різними типами електродів розраховувався на просторових відрізках менших, ніж експериментально визначені температури та концентрації атомів металів. Це пов’язано з особливостями розрахунку системи рівнянь (2.9)-(2.20), вхідними параметрами для вирішення якої в даному випадку були радіальні розподіли температури $T(r)$, концентрації атомів міді $n_{Cu}(r)$ та вольфраму $n_W(r)$. Оскільки похибка визначення температури плазми методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I менша у

порівнянні із тією, при визначенні якої залучались спектральні лінії W I, то саме цей розподіл і був обраний як вхідний параметр *T(r)*.

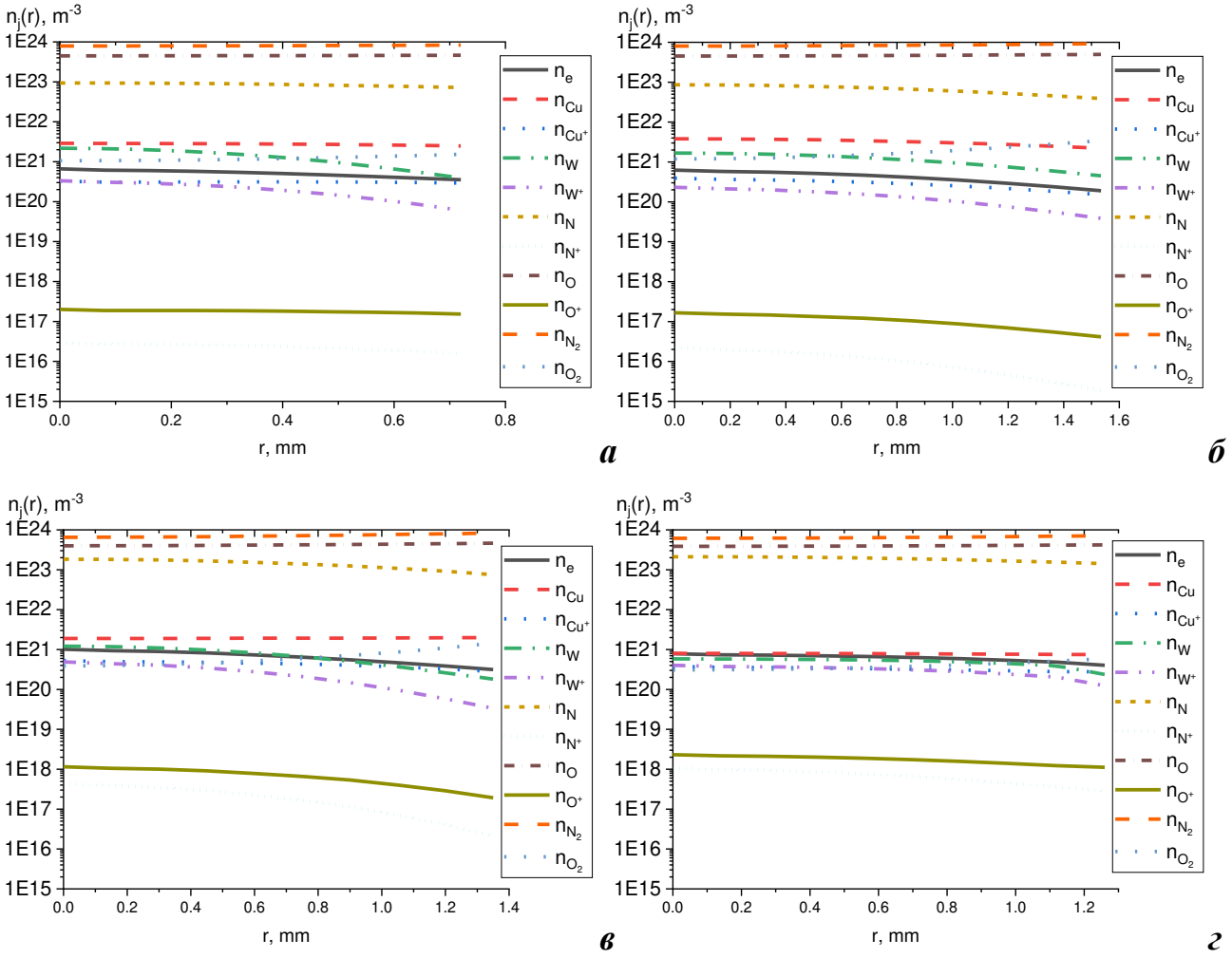


Рисунок 3.20 – Радіальні розподіли рівноважного складу плазми в позитивному стовпі плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами, виготовленими при температурах ударного пресування (а) 750°C, (б) 850°C, (в) 950°C та (г) 1050°C [18*]

Радіальні розподіли концентрації атомів вольфраму, зображених на Рис. 3.19 (б), розраховано відповідно до температур, визначених методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання саме спектральних ліній W I. Тому, для відповідності всіх параметрів радіальний розподіл концентрації атомів вольфраму $n_W(r)$ розраховувався у припущенні

ЛТР безпосередньо із залученням радіального розподілу абсолютної інтенсивності спектральної лінії W I 501,5 нм та температури плазми, визначеної із залученням спектральних ліній міді. Вибір саме цієї спектральної лінії пов'язаний з порівняно низькою похибкою (приблизно 15%) визначення її спектроскопічних констант ($g_i f_{ik}$), яка вказана в базі даних NIST [77]. Результати розрахунку виявили, що система рівнянь (2.9)-(2.20) не мала фізичного розв'язку на відстанях більших за 0,72 мм та 1,2 мм для плазми електродугових розрядів між електродами, які виготовлялись при 750°C та 950, 1050°C, відповідно. Відсутність розв'язку системи рівнянь вказує на недоцільність припущення щодо реалізації ЛТР в плазмі таких розрядів (при перевищенні певної просторової межі).

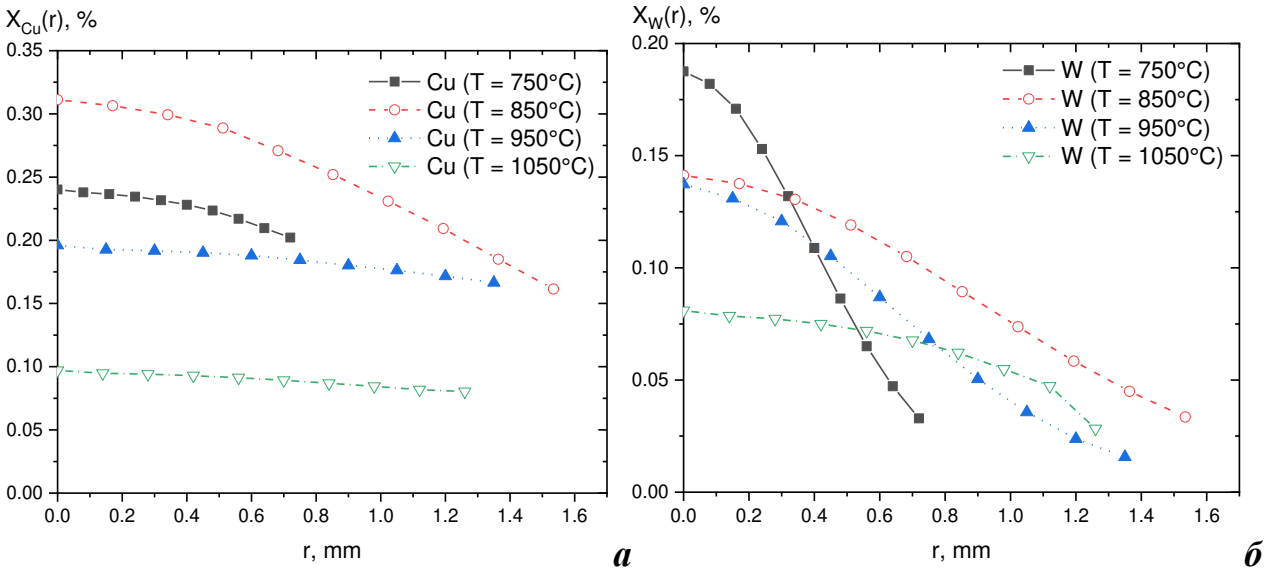


Рисунок 3.21 – Радіальні розподіли вмісту парів (а) міді та (б) вольфраму в позитивному стовпі плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами, виготовленими при температурах ударного пресування 750°C, 850°C, 950°C та 1050°C [7*, 16*]

Радіальні розподіли вмісту парів міді $X_{Cu}(r)$ та вольфраму $X_W(r)$, розраховані з рівноважних складів плазми дугових розрядів між різними типами композитних електродів Cu-W (Рис. 3.20), показані на рисунку 3.21 (а) та (б),

відповідно. Результати розрахунків вмісту парів металів підтверджують попереднє припущення про те, що температура спікання (як параметр технології виготовлення композиційних матеріалів) впливає на сумарний вміст домішок парів металів у плазмі і, як наслідок, визначає ерозійну стійкість композиційних матеріалів.

З аналізу радіальних розподілів парів міді, показаних на Рис. 3.21 (а), можна зробити висновок, що композитні матеріали, які пресувались при температурі 1050°С, демонструють кращу стійкість до ерозії, тоді як ті, що спресовані при 850°С – найгіршу. Оскільки температура 1050°С дуже близька до температури плавлення міді (1085°С), то можна припустити, що ударне спікання при такій температурі призводить до часткового плавлення міді і, відповідно, підвищення її пластичності. Це, у свою чергу, сприяє більш щільному взаємному проникненню міді у вольфрамову компоненту та зменшенню пористості одержуваного продукту [27]. Крім того, підвищення температури сприяє кращій дифузії матеріалу, що також призводить до зменшення пористості. Що стосується радіального розподілу вмісту парів вольфраму (3.21, б) – висновки не такі однозначні. З одного боку, очевидно, що на осі дугового розряду ($r = 0$ мм) вміст парів вольфраму в плазмі між електродами, які пресувались при температурі 750°С, більший порівняно з іншими типами електродів. Проте зі збільшенням відстані від осі їх кількість в плазмі розряду між електродами, які пресувались при 750°С, значно зменшується і стає меншим у порівнянні з електродами, пресованими при 850, 950 або навіть 1050°С.

З огляду на вищесказане, є доцільним проаналізувати радіальний розподіл загального вмісту парів металів $X_{Cu}+X_W$ (Рис. 3.22). Можна зробити висновок, що плазма розряду між композитами, виготовленими при температурі 1050°С, містить меншу концентрацію матеріалів електродного походження, що свідчить про їх потенційно вищу ерозійну стійкість.

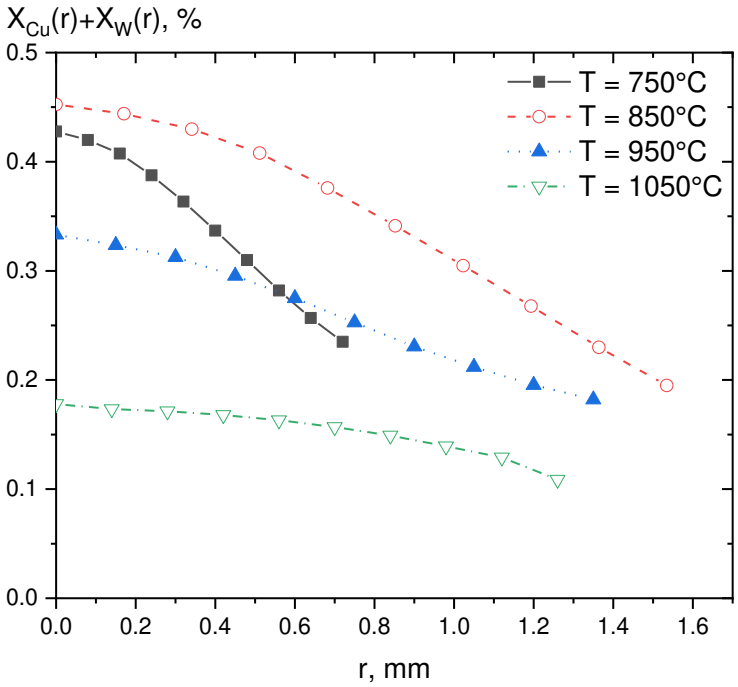


Рисунок 3.22 – Радіальні розподіли вмісту парів металів у позитивному стовпі плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами [7*, 16*]

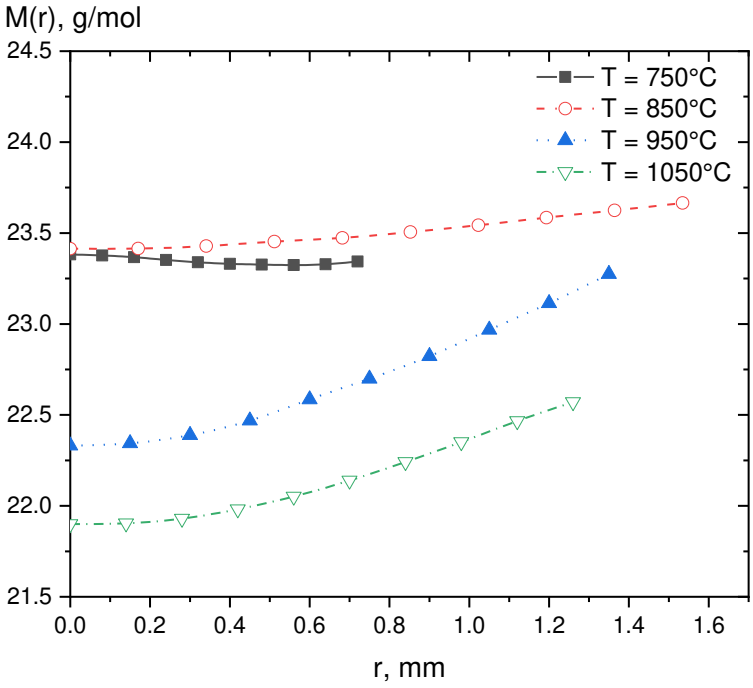


Рисунок 3.23 – Радіальні розподіли молярної маси плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами [7*, 16*]

Радіальні розподіли вмісту парів міді та вольфраму надалі використано для визначення радіальних розподілів термодинамічних параметрів плазми електродугових розрядів між кожним типом електродів із системи рівнянь (2.24)-(2.30). Зокрема, на Рис. 3.23-3.25 показано радіальні розподіли молярної маси *M(r)*, питомої ентальпії *h(r)* та питомої ентропії *s(r)*, відповідно.

З Рис. 3.23 видно, що радіальні розподіли молярних мас розрядної плазми підтверджують попередні висновки щодо кількісної поведінки парів металів в плазмі. Враховуючи, що молярні маси міді та вольфраму (63,6 і 183,8, відповідно) значно вищі, ніж у частинок повітря, збільшення молярної маси плазми вказує на вищу концентрацію матеріалу в розрядному проміжку. Отже, можна зробити висновок, що електроди, які виготовлялись при температурі 1050°C, виявляють кращу стійкість до ерозії, оскільки плазма розряду між такими електродами містить найменшу кількість матеріалу електродного походження.

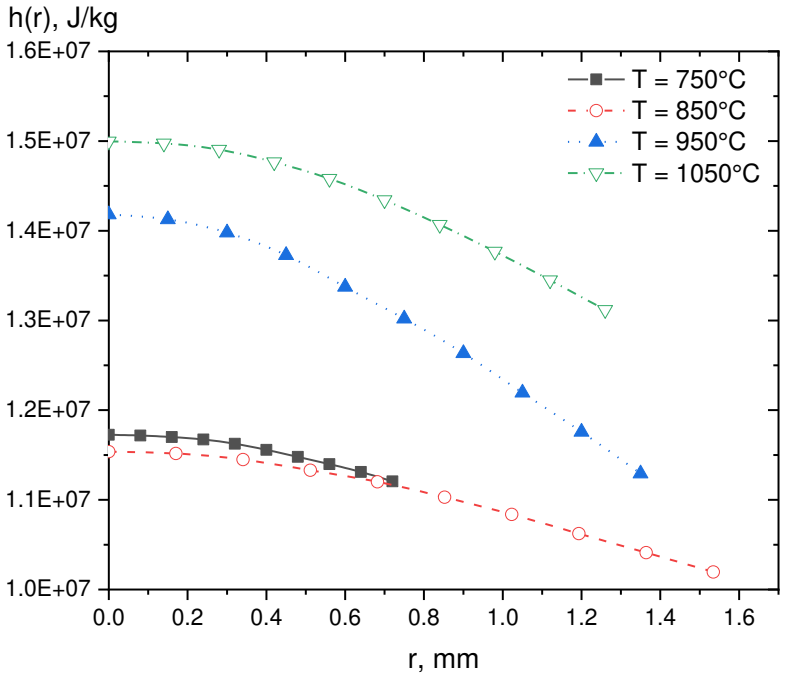


Рисунок 3.24 – Радіальні розподіли питомої ентальпії плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами [7*, 16*]

Радіальні розподіли питомої ентальпії плазми, зображені на Рис. 3.24, дають уявлення про ефективність нагрівання плазми. Ця інформація дозволяє оцінити, наскільки ефективно електроди розсіюють тепло і передають його плазмі, що в кінцевому підсумку сприяє їх загальному опору. На основі Рис. 3.24 можна зробити висновок, що електроди, які виготовлялись при температурі 1050°C, демонструють більш ефективний процес нагріву плазми.

Для оцінки ефективності нагріву плазми необхідно пов’язати ентальпію із повною енергією (потужністю), розсіяної в дуговому розряді, яка включає внески від електродів і нагріву плазми, втрати на випромінювання [94] тощо. Типові значення сили струму дугового розряду *I*, прикладеної напруги *U* і розраховані потужності *P*, які розсіюються в розрядах між різними типами електродів, наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Типові значення сили струму дугових розрядів *I*, прикладеної напруги *U* та розрахованої потужності *P*, яка розсіюється в плазмі розрядів між різними типами електродів [7*, 16*]

Тип електродів (температура пресування)	*I*, А	*U*, В	*P*, Вт
750°C	3,5	55	192,5
850°C	3,5	55	192,5
950°C	3,5	54	189,0
1050°C	3,5	65	227,5

Видно, що найбільша розсіяна потужність спостерігається в розряді між електродами, які виготовлялись при 1050°C, що добре узгоджується з радіальним розподілом ентальпії. Крім того, розрахована потужність, розсіяна в плазмі розряду між електродами, виготовленими при 750 і 850°C, однакова, тоді як відповідні радіальні розподіли ентальпії демонструють незначні відмінності. У випадку електродів, виготовлених при 950°C, розрахована розсіяна

потужність збігається з двома попередніми типами, але значення ентальпії вздовж радіуса помітно вищі.

На основі цих спостережень можна припустити, що ефективність розсіювання енергії в розряді між електродами, виготовленими при 950°C, може бути порівняна з ефективністю електродів, виготовлених при 1050°C. Хоча енергія, що передається безпосередньо в плазму, демонструє незначні відмінності, потужність, що розсіюється в розряді, помітно нижче (189 і 227,5 Вт, відповідно). Проте, як показано на Рис. 3.21-3.23, електроди, виготовлені при 950°C, демонструють дещо вищу ерозію порівняно з електродами, виготовленими при 1050°C.

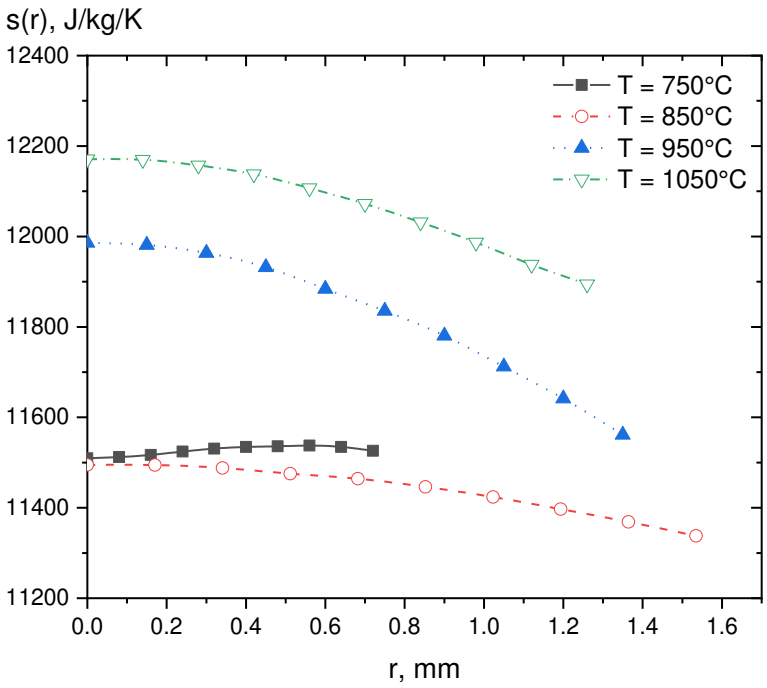


Рисунок 3.25 – Радіальні розподіли питомої ентропії плазми електродугових розрядів між композитними Cu-W електродами, виготовленими при температурах ударного пресування 750°C, 850°C, 950°C та 1050°C [7*, 16*]

Як випливає з Рис. 3.25, радіальні розподіли ентропії повністю корелюють із радіальними розподілами ентальпії (Рис. 3.24). Ентропія відображає ефективність розсіювання енергії, тобто витрати енергії на процеси, які мають

місце безпосередньо в плазмі (іонізація, збудження, рекомбінація тощо), а не на процес ерозії електродів. Таким чином, перевагу (в термінах ерозійної стійкості матеріалів) слід віддавати електродам, які виготовлялись методом ударного пресування при температурах 950 та 1050°C.

3.2. Спектроскопія плазми розривних дугових розрядів

Часову еволюцію параметрів плазми розривних дугових розрядів між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись методом ударного пресування при температурі 750°C, досліджували із залученням експериментальної установки із електродним вузлом, зображеним на Рис. 2.11.

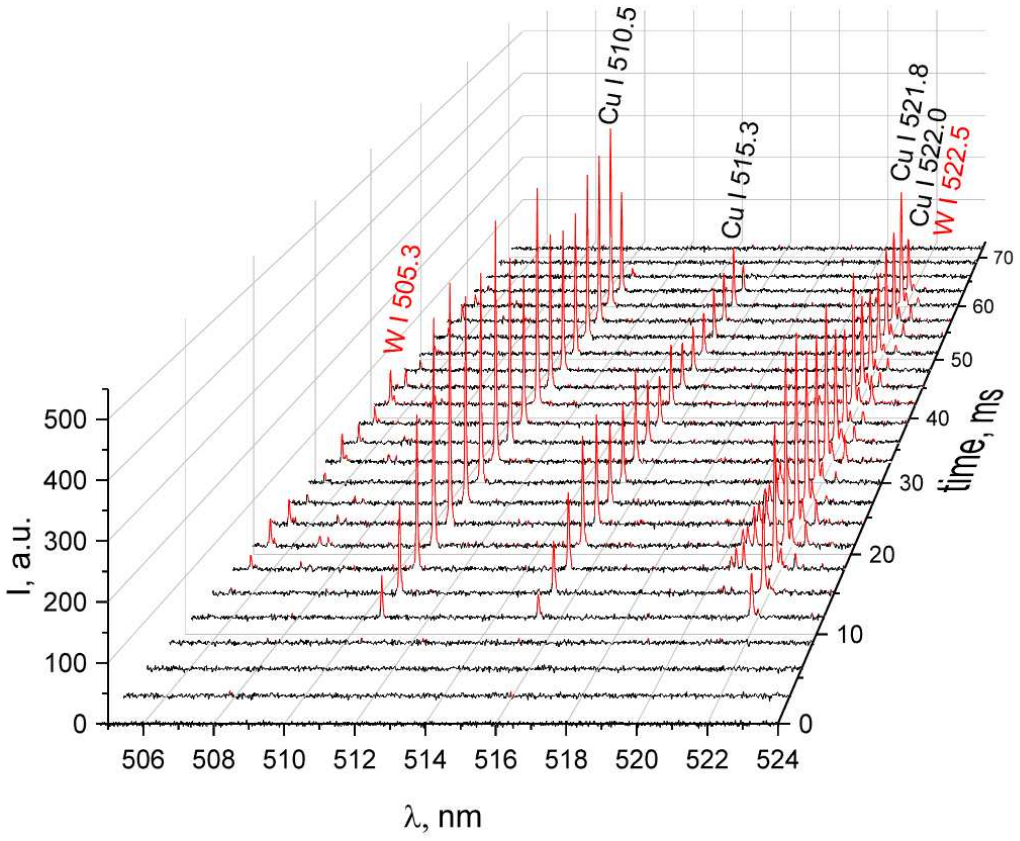


Рисунок 3.26 – Типова часова еволюція спектрів випромінювання плазми розривного дугового розряду силою струму 104 А між композитними електродами Cu-W, які виготовлялись при 750°C [8*, 20*]

Для цього дослідження спектрометр налаштовано на довжину хвилі 525 нм, що забезпечує спектральний діапазон вимірювань від 505 до 545 нм (див. підрозділ 2.1.2). Це дозволило зареєструвати більшість спектральних ліній міді та деяких ліній вольфраму (див. таблицю 3.1). Типова часова еволюція спектрів випромінювання, зареєстрованих у плазмі розривного дугового розряду силою струму 104 А між композитними електродами Cu-W, показана на Рис. 3.26.

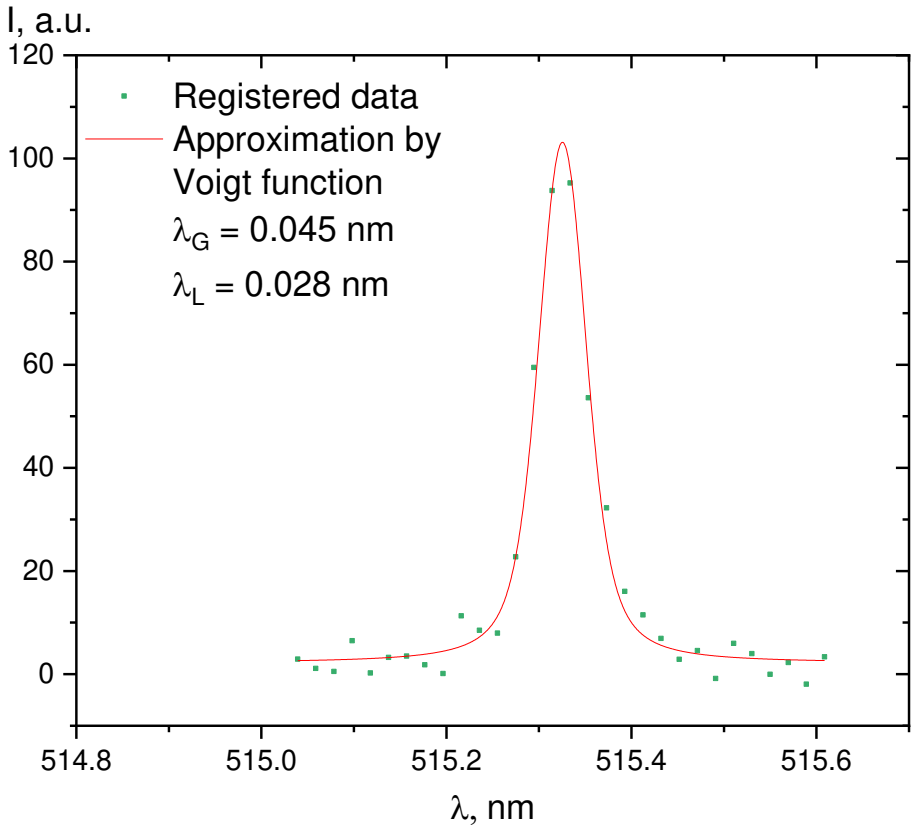


Рисунок 3.27 – Типовий профіль спектральної лінії Cu I 515,3 та його апроксимація функцією Фойхта. Профіль зареєстровано на 45-й мілісекунді горіння дуги силою струму 4 А між композитними електродами Cu-W, які виготовлялись при 750°C [8*, 20*]

Оскільки дана установка не забезпечує просторову роздільну здатність, залучення методу абсолютних інтенсивностей є неможливим. Проте висока спектральна роздільна здатність приладу (апаратна функція 0,045 нм)

дозволила дослідити профілі спектральних ліній з достатньою точністю. Таким чином, в рамках даного дослідження як вхідні параметри для вирішення системи рівнянь (2.9)-(2.20) використано температури T та концентрації електронів n_e (їх еволюції в часі). Часові еволюції концентрації електронів визначено із FWHM спектральної лінії Cu I 515,3 нм із залученням рівняння (2.48). Типовий профіль спектральної лінії Cu I 515,3, зареєстрованої в плазмі дугового розряду силою струму 4 А (**Registered data**), а також його апроксимація функцією Фойхта (**Approximation by Voigt function**), показані на Рис. 3.27.

Для визначення температури плазми (усередненої по об'єму) розривної дуги використано метод діаграм Больцмана із залученням яскравості випромінювання спектральних ліній Cu I 510,5; 515,3 та 521,8 нм. У цьому спектральному діапазоні (505-545 нм) також ідентифіковано спектральні лінії W I 505,3 та 522,5 нм. Проте яскравості цих ліній випромінювання не залучались до визначення температури, оскільки різниця (~0,31 еВ) в енергіях їхніх верхніх рівнів не дозволяє гарантувати прийнятну точність її визначення. Беручи до уваги результати, одержані для плазми квазістаціонарних дугових розрядів (див. розд. 3.1), можна припустити, що і в плазмі розривних розрядів може реалізуватись термодинамічна рівновага (зокрема, реалізується рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів металів відповідно до розподілу Больцмана) [19*].

Часова еволюція розподілу температур, визначена методом діаграм Больцмана із залученням спектральних ліній Cu I, у плазмі розривних дуг силою струму I 4, 50 та 104 А між композитними електродами Cu-W, показана на Рис. 3.28. Часові еволюції концентрації електронів, визначені з FWHM ($\Delta\lambda_L$) спектральної лінії Cu I 515,3 нм (див. Рис. 3.29) за тих самих умов розряду, показані на Рис. 3.30.

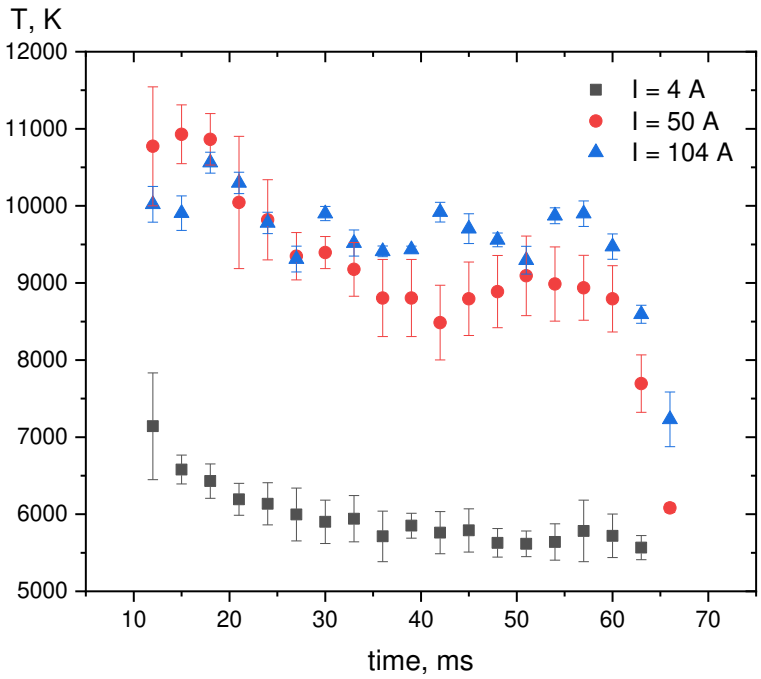


Рисунок 3.28 – Часова еволюція температури плазми дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при 750°С [8*, 20*]

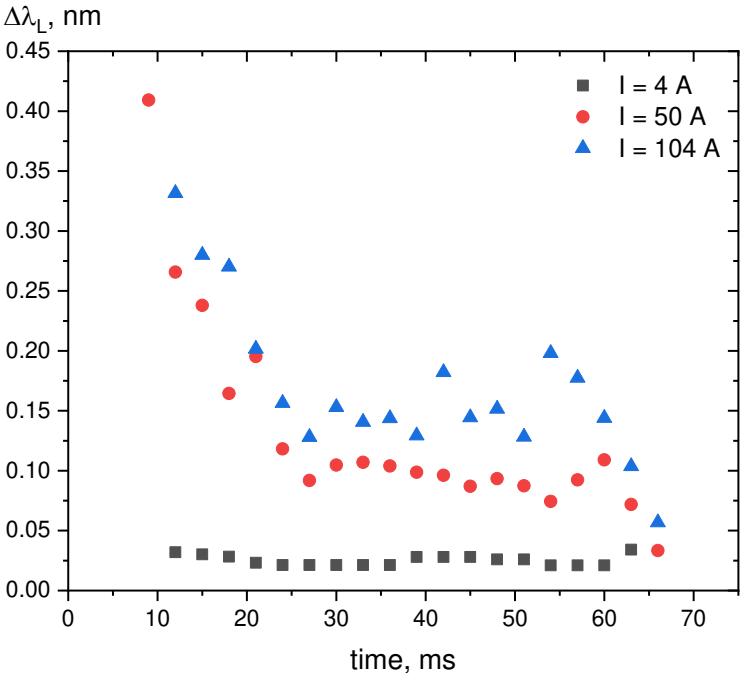


Рисунок 3.29 – Часова еволюція FWHM спектральної лінії Cu I 515,3 нм випромінювання плазми дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при 750°С [8*, 20*]

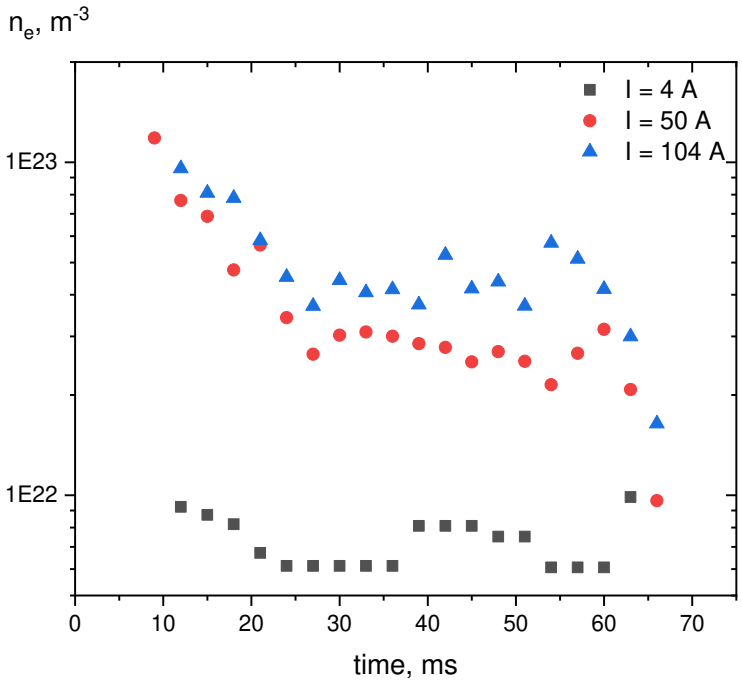
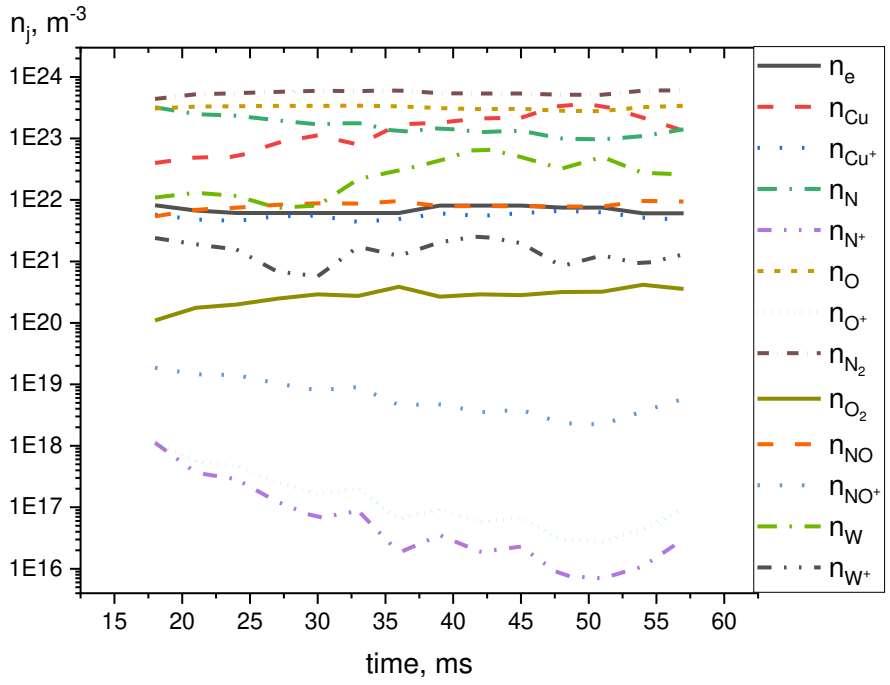


Рисунок 3.30 – Часова еволюція концентрації електронів у плазмі дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при 750°C [8*, 20*]

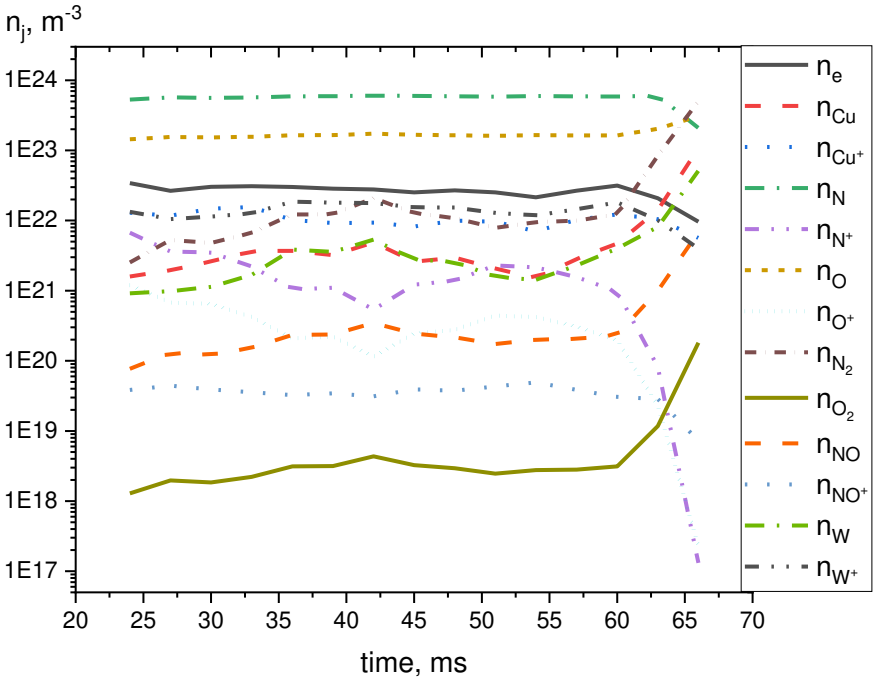
Видно, що як температура, так і концентрація електронів не зазнають істотних змін при збільшенні сили струму дуги від 50 до 104 А. Проте при збільшенні сили струму від 4 до 50 А спостерігається значне зростання обох цих параметрів. Слід також зазначити, що значення концентрації електронів у плазмі розривного дугового розряду силою струму 4 А суттєво відрізняються від отриманих у квазістаціонарній дузі постійного струму 3,5 А (див. розділ 3.1). Ця відмінність може бути пов'язана з тим, що дослідження квазістаціонарної дуги забезпечені просторовою роздільною здатністю в середньому перерізі дугового розряду. В свою чергу, в цьому дослідженні реєстрували все інтегральне випромінювання плазми, яке потрапляло до апертури оптичного волокна. Таким чином, реєструється випромінювання не лише з позитивного стовпа плазми, але також з приелектродних областей, в яких концентрація електронів вища. Неоднорідність плазми не враховувалась.

Часова еволюція рівноважного складу плазми в дугових розрядах силою струму 4, 50 та 104 А, розрахована на основі одержаних значень концентрації електронів та температури в припущенні ЛТР, показані на Рис. 3.31.

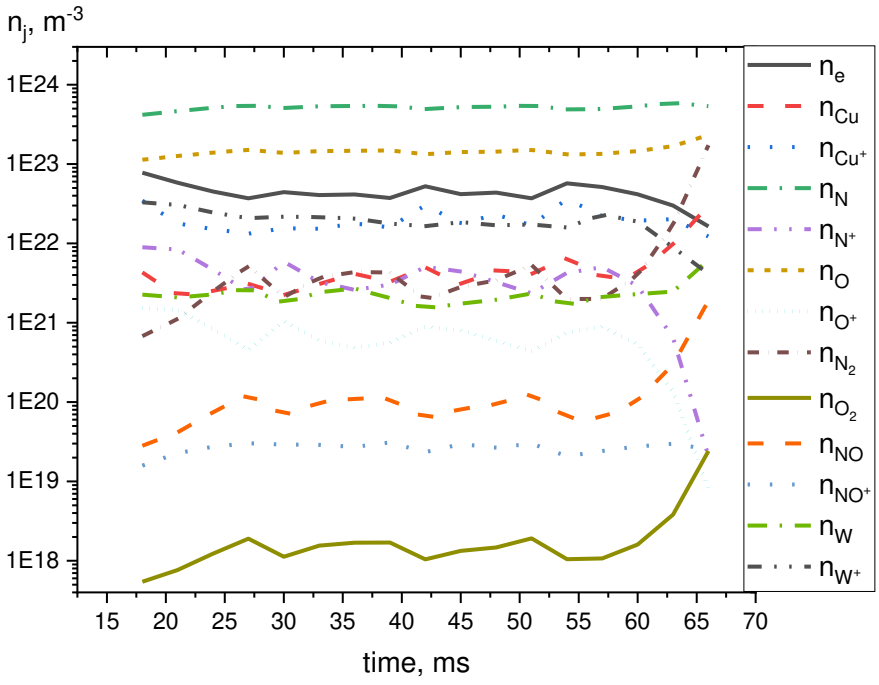
З Рис. 3.31 видно, що для дугового розряду силою струму 4 А, плазмотвірний газ складається переважно з молекул азоту (N_2) та кисню (O_2). Крім того, зі збільшенням струму і, як наслідок, температури плазми відбувається дисоціація молекул, і плазмотвірний газ складається в основному з атомів азоту (N) та кисню (O). Провідність плазми розряду силою струму 4 А в першу чергу визначається іонізацією атомів металу. Зі збільшенням струму іонізація атомів азоту і кисню стає більш помітною, а молекули оксиду азоту (NO) не дають істотного внеску в іонізацію плазми розривних розрядів ні силою струму 4 А, ні 50 А та 100 А. Часові еволюції вмісту домішок парів міді та вольфраму показані на Рис. 3.32.



a



б



в

Рисунок 3.31 – Часова еволюція рівноважного складу плазмі дугових розрядів силою струму (а) 4, (б) 50 та (в) 104 А між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при 750°С [8*, 20*]

З аналізу вмісту домішок парів металів у плазмі (див. Рис. 3.32) видно, що загальний вміст міді та вольфраму в розрядах силою струму як 50 А, так і 104 А не перевищує 10%. Проте в плазмі дугового електричного розряду силою

струму 4 А сумарний вміст металів може досягати 25-35%, що є надзвичайно високим для дугових розрядів з такою силою струму.

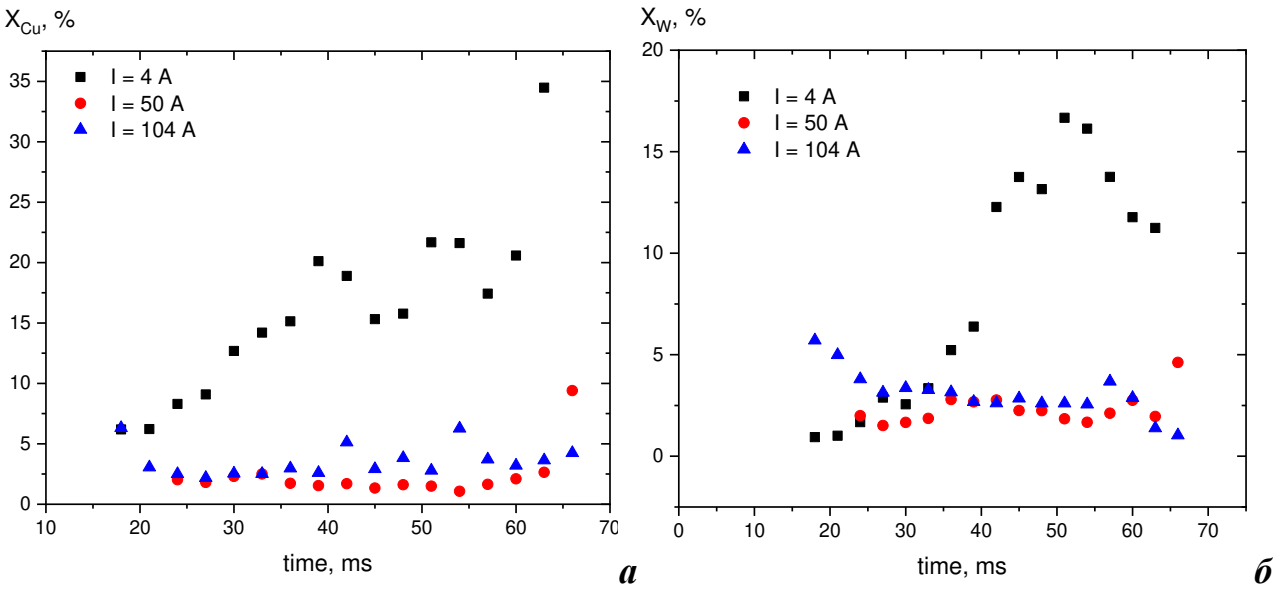


Рисунок 3.32 – Часові еволюції вмісту парів (а) міді та (б) вольфраму в плазмі дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між композитними Cu-W електродами, які виготовлялись при 750°C [8*, 20*]

Можна припустити, що в плазмі розривної дуги силою струму 4 А ЛТР все ж таки не реалізується, а отже, температуру, визначену методом діаграм Больцмана, не можна вважати температурою плазми. Це пояснюється поєднанням високих концентрацій електронів і відносно низьких температур. Тому модель ЛТР, на якій базується система рівнянь для розрахунку рівноважного складу плазми, може бути виправдана лише при «штучно» завищених концентраціях металів.

Для підтвердження цієї гіпотези проведено аналогічні дослідження плазми розривних дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між однокомпонентними мідними електродами. На Рис. 3.33 та 3.34 зображено часові еволюції, відповідно, температури і концентрації електронів плазми дугових розрядів між такими електродами. Видно, що поведінка цих параметрів

зі збільшенням струму дуги відображає поведінку плазми в дугових розрядах між композитними електродами.

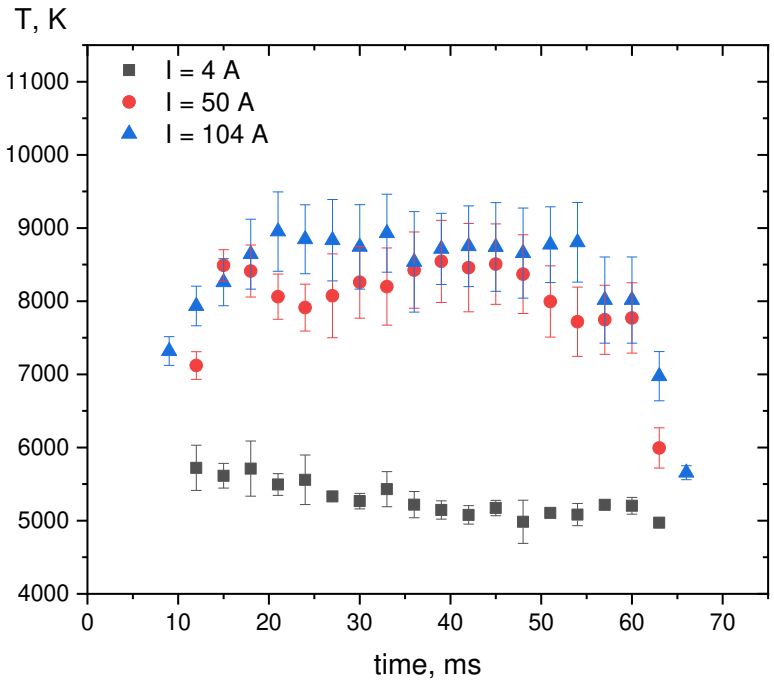


Рисунок 3.33 – Часова еволюція температури плазми дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між однокомпонентними мідними електродами [8*, 20*]

Часові еволюції рівноважного складу та домішок парів міді в плазмі розривних дугових розрядів при заданих значеннях струму між досліджуваними електродами представлені на Рис. 3.35 та 3.36, відповідно.

Результатами розрахунків складу в проміжки часу від 30 до 60 мс (див. Рис. 3.36) показано, що вміст домішок парів міді в плазмі дугового розряду силою струму 4 А може досягати 90-99%. Отже, плазма в основному складається з парів міді. Як випливає з результатів попередніх досліджень, така поведінка компонентів електродного походження у плазмі дугових розрядів при зазначеній силі струму є аномально високою [90, 95].

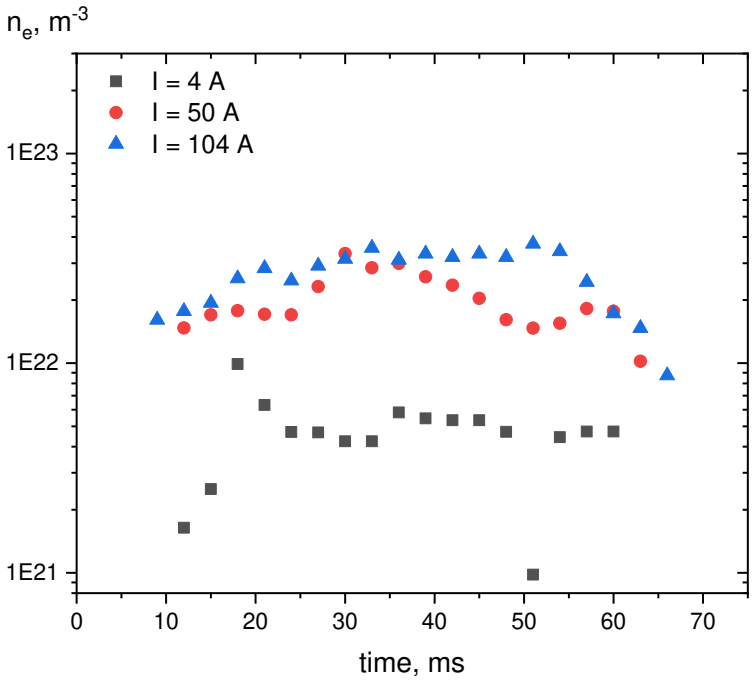
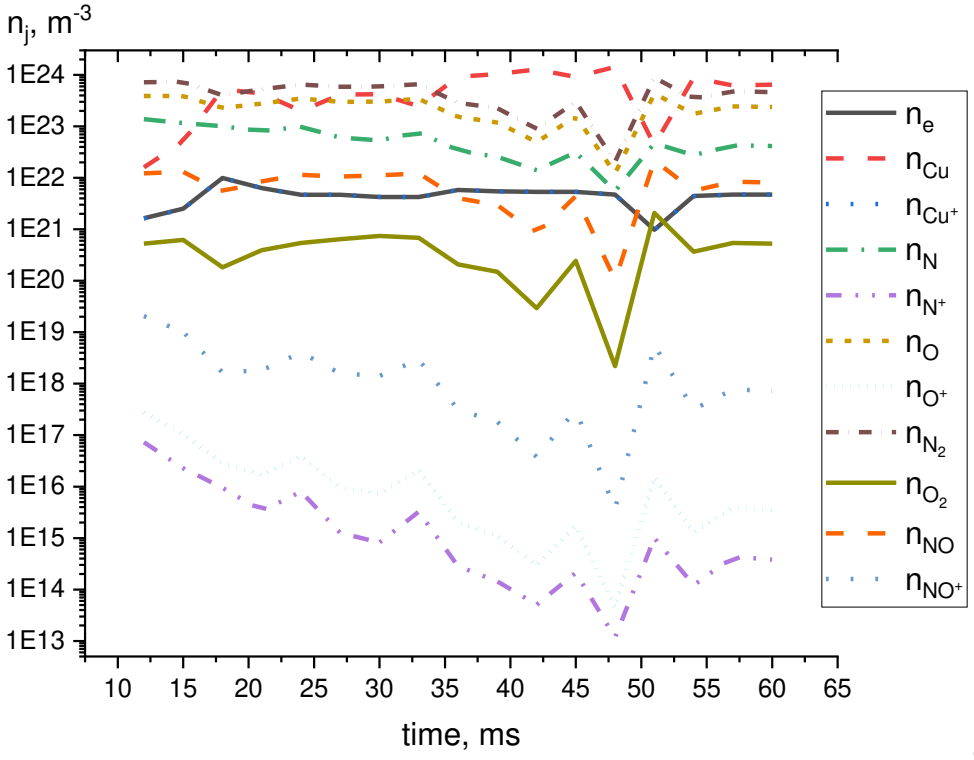
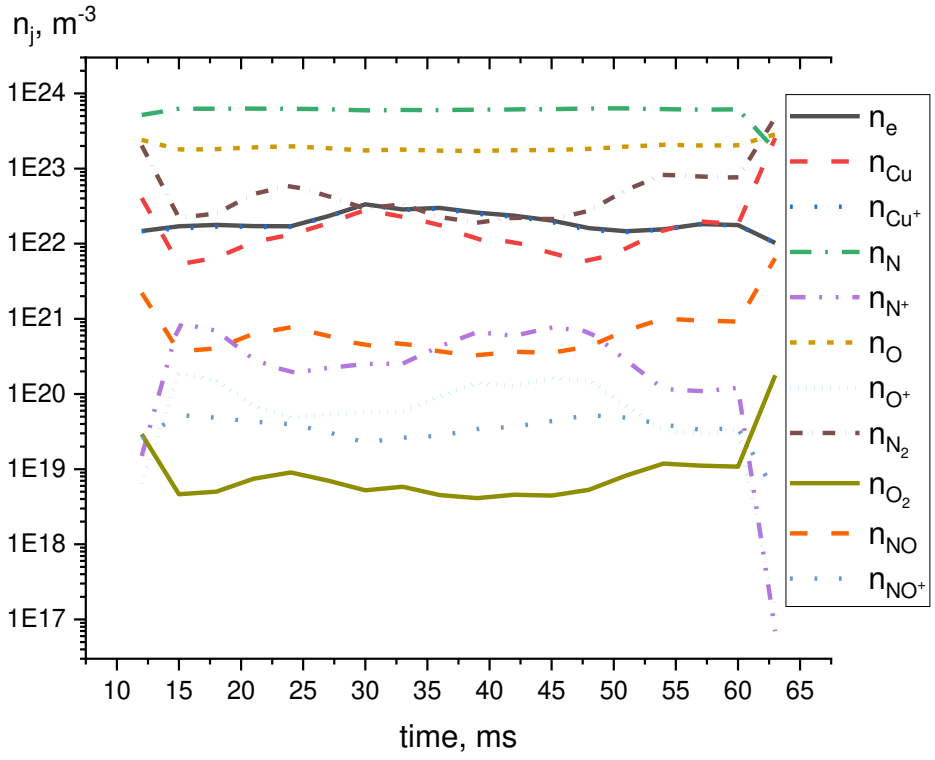


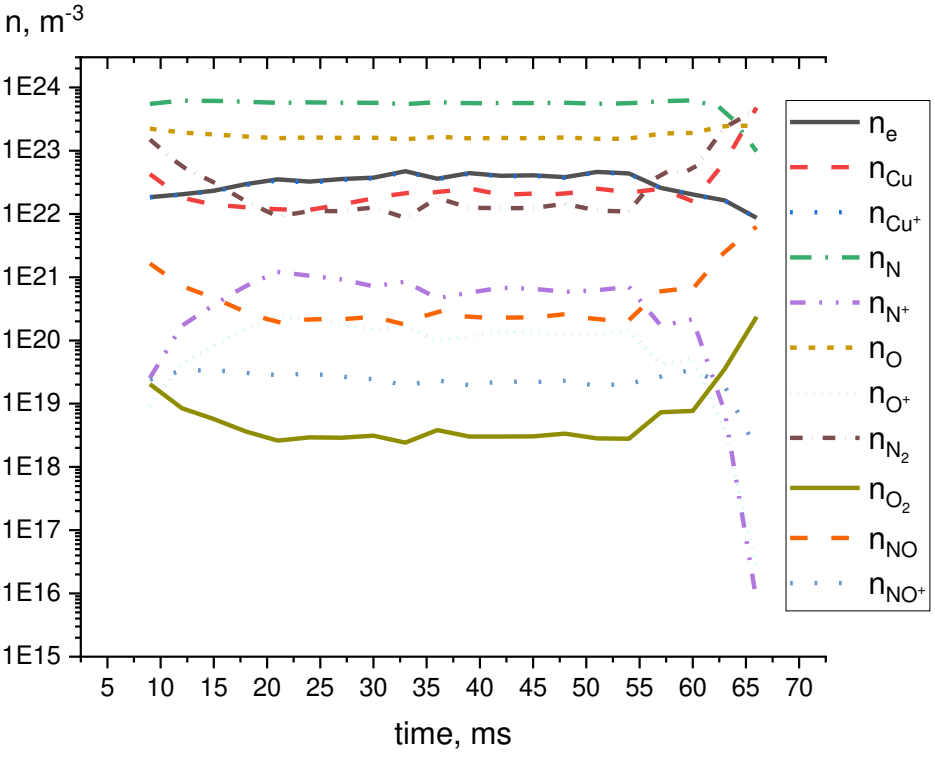
Рисунок 3.34 – Часова еволюція концентрації електронів у плазмі дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між однокомпонентними мідними електродами [8*, 20*]



a



б



в

Рисунок 3.35 – Часова еволюція рівноважного складу плазми дугових розрядів силою струму (а) 4, (б) 50 та (в) 104 А між однокомпонентними мідними електродами [8*, 20*]

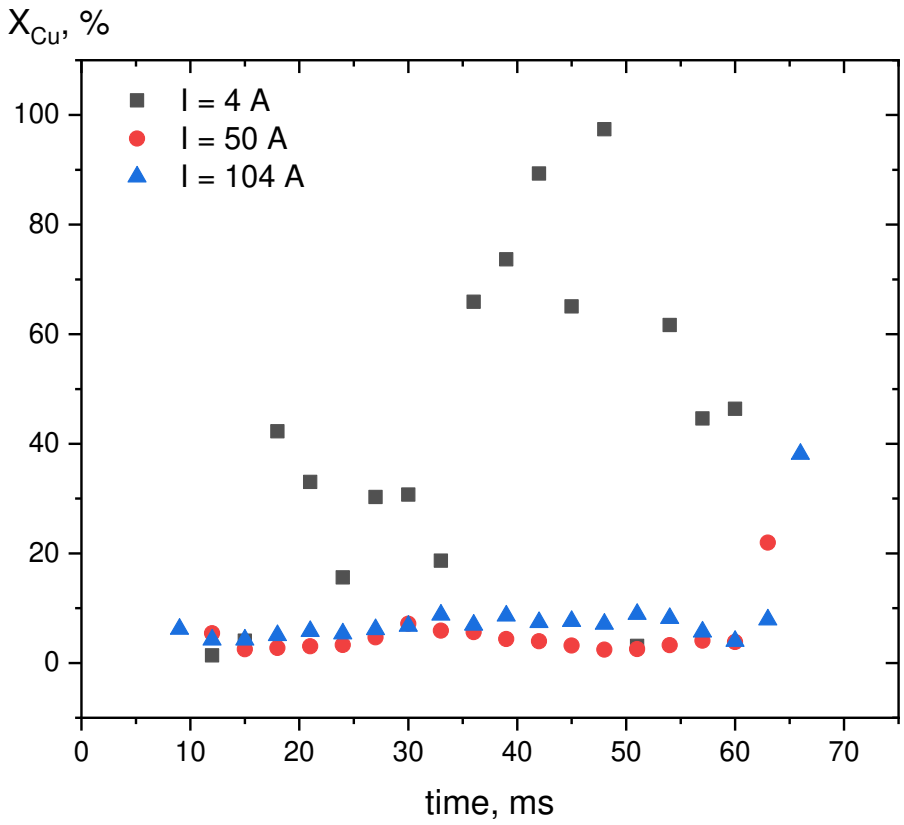


Рисунок 3.36 – Часові еволюції вмісту парів міді в плазмі дугових розрядів силою струму 4, 50 та 104 А між однокомпонентними мідними електродами [8*, 20*]

Це означає, що модель ЛТР, на основі якої ґрунтуються розрахунки, буде справедлива для таких значень концентрації електронів та температури плазми тоді і лише тоді, коли плазмотвірний газ складається лише з атомів електродного походження, що, на нашу думку, є малоймовірним. Отже, можна зробити висновок, що доведення реалізації локальної термодинамічної рівноваги в плазмі розривних дугових розрядів потребує подальших досліджень із забезпеченням просторової роздільної здатності. Неврахування неоднорідності плазми, а також реєстрації спектрів випромінювання, усередненого як із позитивного стовпа дуги, так і з приелектродних областей, призводить до суттєвих неточностей у розрахунках складу плазми. Таким чином, отримані результати не можна вважати абсолютно достовірними, проте

вони дуже корисні для оцінки стану плазми та реалізації локальної термодинамічної рівноваги.

Висновки до розділу 3

Досліджено випромінювання плазми електродугових розрядів композитними електродами Cu-W50 об.%, виготовлених за технологією ударного спікання при температурах 750, 850, 950 і 1050°C.

Встановлено, що існує залежність між інтенсивністю ерозії компонентів композиційних матеріалів (міді та вольфраму) та технологією виготовлення, зокрема, температурою ударного спікання. Така поведінка ерозії спостерігається, принаймні, при підвищенні температури ударного спікання до значення температури плавлення одного з компонентів композиту (в даному випадку міді). Зокрема, найменша концентрація атомів металу електродного походження спостерігається в позитивному стовпі плазми електродугових розрядів між Cu-W композитами, виготовленими при температурі ударного спікання 1050°C – найближчої до температури плавлення міді (1085°C). Таким чином, це дає підстави вважати, що композитні матеріали, виготовлені при температурі 1050°C, демонструють найвищу стійкість до ерозії та ефективність розсіювання енергії. Проте матеріали електродів, виготовлені при 950°C, також можуть забезпечити ефективне розсіювання енергії, при дещо вищих показниках ерозії. Результати дослідження підкреслюють важливість впливу температури спікання (як параметра в технології виробництва композитних матеріалів Cu-W) на ерозійну стійкість кінцевого продукту.

Дослідження спектрального випромінювання плазми розривних дугових розрядів між композитними Cu-W електродами дало цінну інформацію про поведінку плазми за різних умов. Встановлено, що реєстрації спектрів випромінювання, усередненого як із позитивного стовпа дуги, так і з приелектродних областей, призводить до суттєвих неточностей у розрахунках

складу плазми. Це пов’язано з тим, що локальна термодинамічна рівновага не може бути реалізована в плазмі розривних дуг силою струму 4 А, на що вказує аномальна поведінка отриманих результатів розрахунків домішок парів металів. У підсумку варто зазначити, що доведення можливості реалізації локальної термодинамічної рівноваги в плазмі розривних дугових розрядів потребує подальших досліджень із забезпеченням просторової роздільної здатності.

4. ГЕНЕРАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ: РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ РОЗРЯДНОЇ ПЛАЗМИ

Даний розділ присвячений діагностиці плазми підводних електроіскрових розрядів. Зокрема, у підрозділі 4.1 представлені результати досліджень плазми таких розрядів між гранулами молібдену та заліза. Підрозділ 4.2 присвячений дослідженню параметрів плазми підводного розряду між однокомпонентними гранулами міді та окремо молібдену, обмідненого молібдену та міді з молібденом з об'ємним співвідношенням 50%. Оптична емісійна спектроскопія використана для дослідження такої плазми підводних електричних іскрових розрядів між кожним видом гранул. А саме, температуру заселення визначали методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній атомів металів та спектральних ліній гідрогену серії Бальмера. Концентрацію електронів визначали з ширини спектральних ліній водню та деяких металів у припущенні, що ефект Штарка є домінуючим механізмом розширення.

4.1. Спектроскопія плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками парів молібдену та заліза

Дослідження плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками парів заліза та окремо молібдену проводились із залученням експериментальної установки, наведеної на Рис. 2.26, в 4-х різних режимах імпульсного генератора. Електричні параметри для кожного з режимів наведені в таблиці 4.1. Варто зазначити, що ємність конденсатора C_1 становила 100 мкФ.

Таблиця 4.1 – Значення напруги U та енергії E, прикладеної до розрядної камери для різних режимів, керованих змінною фазою φ [4*]

Режим №	1	2	3	4
φ, °	110	65	50	40
U, В	70	120	140	150
E, Дж	0.22	0.71	0.94	1.06

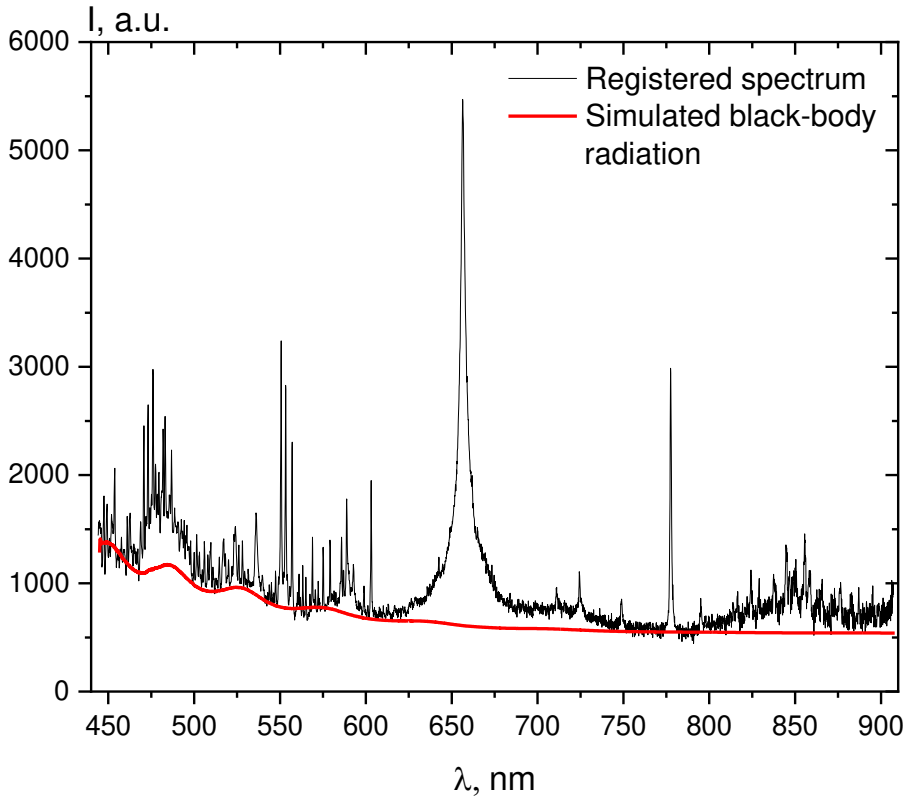


Рисунок 4.1 – Зареєстрований спектр випромінювання підводного розряду між гранулами молібдену та змодельоване теплове випромінювання молібдену [4*]

Типові спектри випромінювання плазми підводного розряду між гранулами молібдену показані на Рис. 4.1 (чорна лінія – **Registered spectrum**). Як приклад показані лише спектри випромінювання плазми підводного розряду в режимі 1, спектральна чутливість врахована. Чітко видно, що випромінювання плазми з домішками парів молібдену характеризується наявним неперервним випромінюванням (континуумом) в синій області спектра. Це явище може бути викликане різними причинами, які розглядалися у плазмі вільно-існуючого

дугового розряду в атмосфері повітря [96]. У цьому випадку можна припустити, що це теплове випромінювання внаслідок утворення нагрітих наночастинок оксидів молібдену.

У роботі [96] встановлено, що континуум, змодельований згідно із законом Планка, збігається із реальними отриманими спектрами. У зв'язку з цим у цьому дослідженні проведено аналогічне моделювання випромінювання чорного тіла як показано на Рис. 4.1 (червона лінія – **Simulated black-body radiation**). Видно, що розподіл інтенсивності цього випромінювання збігається з континуумом у спостережуваному спектрі.

Щоб врахувати внесок цього континууму в інтенсивність випромінювання спектральних ліній на наступному етапі обробки спектру, із зареєстрованого спектру було вилучено змодельоване теплове випромінювання. Отриманий скоригований спектр наведено на Рис. 4.2 (чорна лінія – **Real spectrum**).

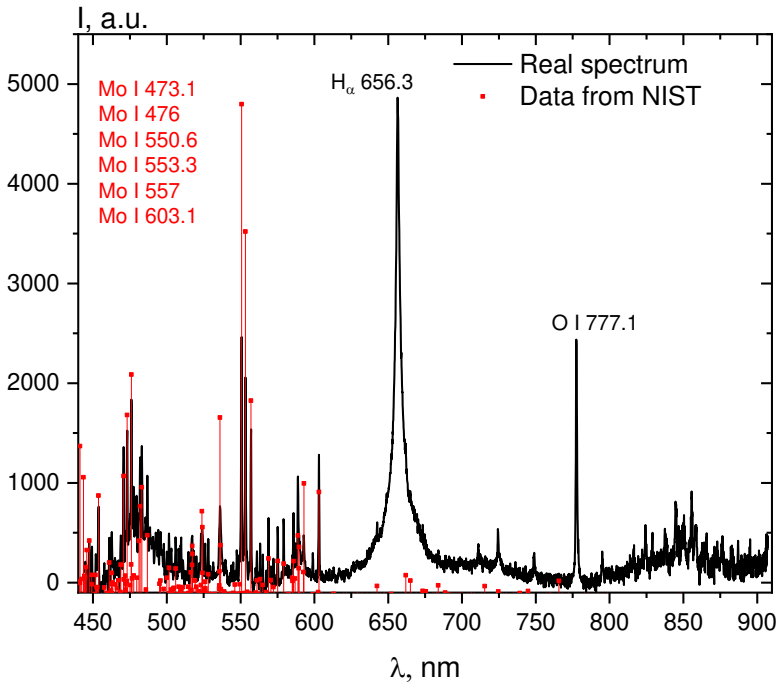


Рисунок 4.2 – Спектр випромінювання з вилученим тепловим випромінюванням та змодельованим спектром з використанням даних, взятих з бази даних NIST [77] (**Data from NIST**) [4*]

Типовий спектр випромінювання плазми підводного розряду між гранулами заліза в режимі 1 із врахованою спектральною чутливістю та змодельованим спектром з використанням даних, взятих з бази даних NIST показаний на Рис. 4.1 (чорна лінія – **Real spectrum**). Як видно, спектр випромінювання такої плазми, порівняно з плазмою з домішками парів молібдену, не характеризується наявністю неперервного випромінювання.

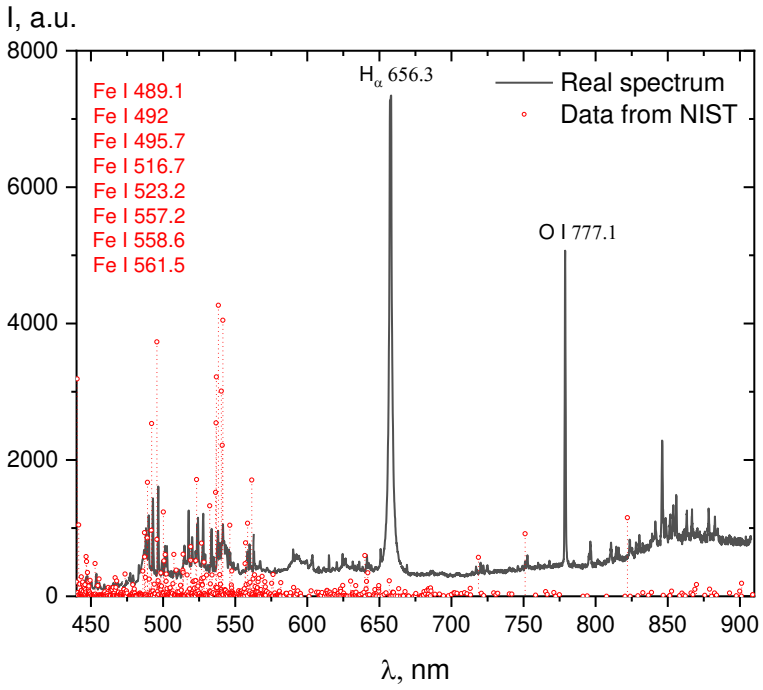


Рисунок 4.3 – Зареєстрований спектр випромінювання підводного розряду між гранулами заліза та змодельованим спектром з використанням даних, отриманих з бази даних NIST [77] (**Data from NIST**) [4*]

З метою ідентифікації спектральних ліній Mo I або Fe I змодельовано спектри за допомогою даних, взятих з бази даних NIST [77], як показано на Рис. 4.2 та 4.3 (чорні точки – **Data from NIST**). Видно, що випромінювання плазми підводного розряду між гранулами молібдену або заліза складається переважно із спектральних ліній Mo I або Fe I (відмічені найбільш інтенсивні спектральні лінії) та H_α з триплетом O I 777,1 нм, що є природним для розрядів, ініційованих у воді [71].

Як видно з Рис. 4.2, після вилучення теплового випромінювання зі спектрів випромінювання плазми з домішками парів молібдену, у спектрі все ще спостерігається деяке істотне «фонове» випромінювання в спектральному діапазоні 465-505 нм. Оскільки теплове випромінювання вилучено, то можна припустити, що дане випромінювання пов'язане з великою кількістю спектральних ліній Mo I, профілі яких перекриваються. Для демонстрації цього ефекту зроблено реконструкцію всього вказаного спектрального діапазону як показано на Рис. 4.4, а саме, кожен пік, який спостерігається в цьому діапазоні (чорні точки – **Experimental dots**), одночасно апроксимовано функцією Фойхта.

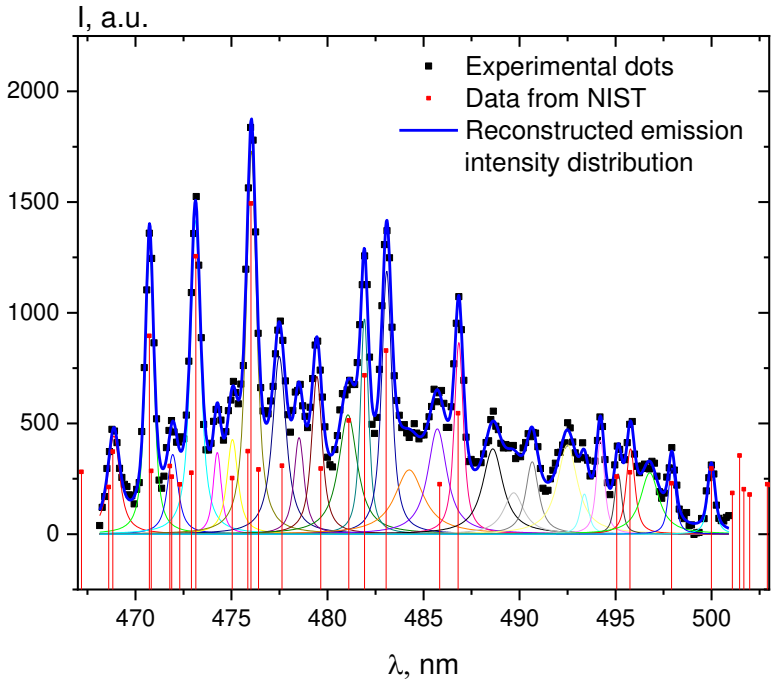


Рисунок 4.4 – Апроксимація вибраного спектрального діапазону з істотним «фоновим» випромінюванням [4*]

Встановлено, що реконструйований за апроксимацією 27 піків розподіл інтенсивності випромінювання повністю збігається з випромінюванням у цьому спектральному діапазоні (синя крива – **Reconstructed emission intensity distribution**). Це вказує на те, що дане

«фонове» випромінювання викликане накладенням контурів спектральних ліній та їх взаємним впливом один на одного.

Слід зробити висновок, що спектральний діапазон, який складається з великої кількості спектральних ліній, необхідно апроксимувати з одночасним врахуванням впливу кожної з них. Такий підхід дозволяє уникнути наявності хибного «фонового» випромінювання і, як наслідок, недооцінення інтенсивності спектральних ліній. Це, у свою чергу, дозволяє коректно визначити температуру заселення енергетичних рівнів в атомі.

Концентрацію електронів у плазмі визначено з повної ширини на половині висоти спектральної лінії H_α, у припущенні, що ефект Штарка є домінуючим механізмом розширення цієї лінії. На цьому етапі діагностики постало й питання апроксимації, про яке йшлося вище (див. Рис. 4.4). А саме, неможливо досягти повного збігу апроксимуючої кривої з контуром спектральної лінії (**Experimental dots**). Встановлено, що в спектральному діапазоні, в якому випромінюється лінія H_α (620-700 нм), можуть також випромінювати кілька спектральних ліній молібдену (див Рис. 4.5, **Data from NIST**). У зв'язку з цим, як і раніше, використано апроксимацію декількома піками, в результаті чого, досягнуто найкращого збігу апроксимуючої кривої з профілем спектральної лінії H_α (для прикладу продемонстровано для режиму 1, див. Рис. 4.5).

Типова апроксимація спектральної лінії H_α однопіковим методом в плазмі з домішками парів заліза показана на Рис. 4.6 (для прикладу показано лише режим 1). Концентрація електронів одержана відповідно до рівняння (2.46), в якому штарківська ширина w_S прирівняна до лоренцівської ширини w_L як параметра функції Фойхта. Інструментальну функцію враховували як гауссівську складову ширини w_G функції Фойхта (див. Рис. 4.5 та 4.6).

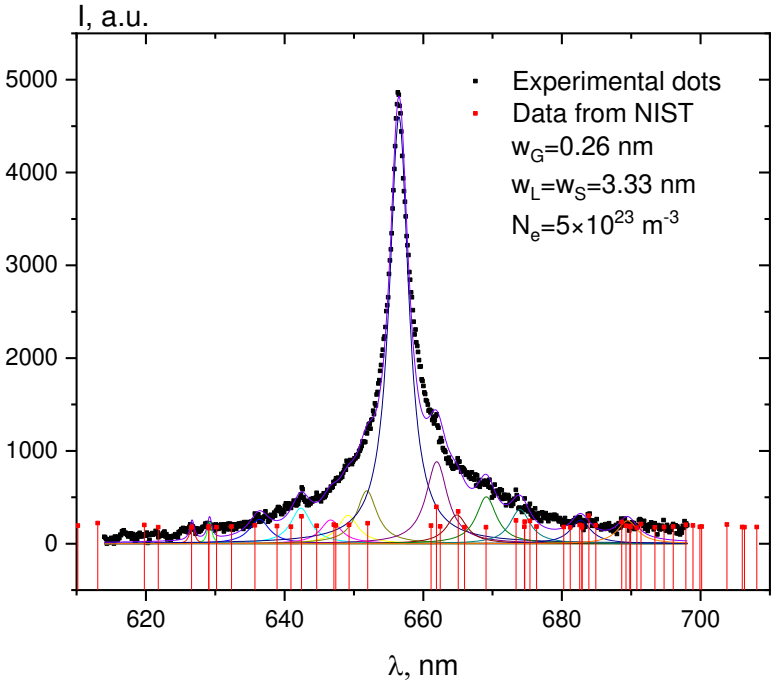


Рисунок 4.5 – Типова апроксимація контуру спектральної лінії H_α, зареєстрованої в плазмі підводного розряду з домішками парів молібдену в режимі 1 [4*]

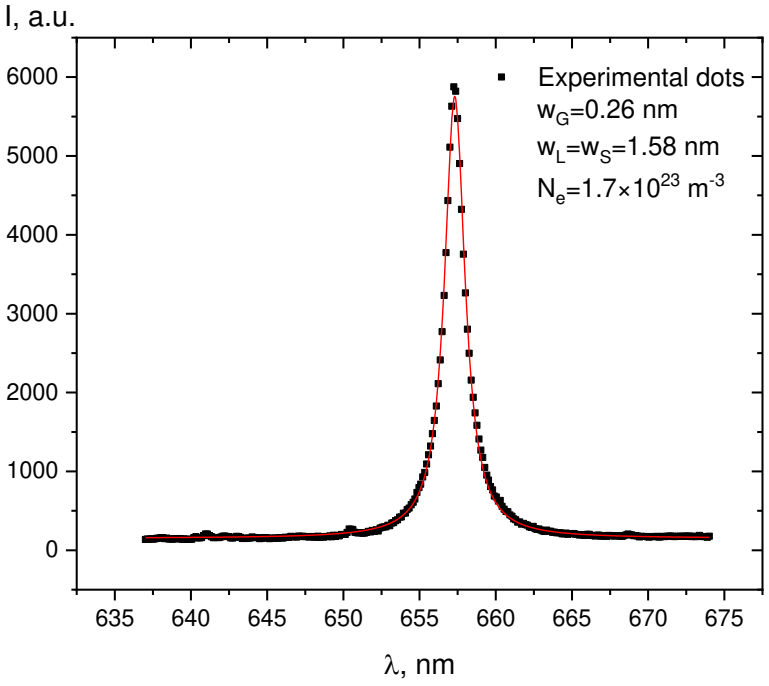


Рисунок 4.6 – Типова апроксимація контуру спектральної лінії H_α, зареєстрованої в плазмі підводного розряду з домішками парів заліза в режимі 1 [4*]

Температуру заселення атомів молібдену в плазмі підводних розрядів визначали методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання попередньо відібраних спектральних ліній Mo I 473,1; 476,0; 550,6; 553,3; 557,0 та 603,1 нм [97]. Типові діаграми Больцмана із зазначеними температурами заселення та концентраціями електронів, одержаних в різних режимах розрядів з домішками парів молібдену, наведені на Рис. 4.7. Спектроскопічні константи спектральних ліній атомів молібдену Mo I та заліза Fe I [77], ідентифікованих зі спектрів та вибраних для діагностики плазми підводних розрядів, наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Спектральні лінії атомів молібдену Mo I та заліза Fe I [77], ідентифіковані зі спектрів та вибрані для діагностики плазми підводних розрядів.

Лінія	λ, нм	Перехід $k \rightarrow i$ Конфігурація Терм	g_k	g_i	E_k, еВ	E_i, еВ	$g_i f_{ik}$	$A_{ki} g_k$
Mo I	473,1	$4d^5 5p\ ^3H_5 \rightarrow 4d^5 5s\ ^3G_4$	11	9	5,24	2,62	1,66	$4{,}49 \cdot 10^7$
Mo I	476,0	$4d^5 5p\ ^3H_6 \rightarrow 4d^5 5s\ ^3G_5$	13	11	5,25	2,65	2,06	$4{,}67 \cdot 10^7$
Mo I	550,6	$4d^5 5p\ ^5P_3 \rightarrow 4d^5 5s\ ^5S_2$	7	5	3,59	1,34	1,15	$3{,}61 \cdot 10^7$
Mo I	553,3	$4d^5 5p\ ^5P_2 \rightarrow 4d^5 5s\ ^5S_2$	5	5	3,58	1,34	0,85	$3{,}72 \cdot 10^7$
Mo I	557,0	$4d^5 5p\ ^5P_1 \rightarrow d^5 5s\ ^5S_2$	3	5	3,56	1,34	0,46	$3{,}3 \cdot 10^7$
Mo I	603,1	$4d^5 5p\ ^5P_3 \rightarrow 4d^4 5s^2\ ^5D_4$	7	9	3,59	1,53	0,30	$7{,}86 \cdot 10^6$
Fe I	489,1	$3d^6 4s5s\ ^7D_3 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^7F_4$	7	9	5,39	2,85	0,77	$3{,}08 \cdot 10^7$
Fe I	492,0	$3d^6 4s5s\ ^7D_4 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^7F_5$	9	11	5,35	2,83	1,17	$3{,}58 \cdot 10^7$
Fe I	495,7	$3d^6 4s5s\ ^7D_5 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^7F_6$	11	13	5,31	2,81	1,71	$4{,}22 \cdot 10^7$
Fe I	516,7	$3d^6 4s4p\ ^3D_3 \rightarrow 3d^7 4s\ ^3F_4$	7	9	3,88	1,49	0,08	$2{,}72 \cdot 10^6$
Fe I	523,2	$3d^6 4s5s\ ^7D_5 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^7P_4$	11	9	5,31	2,94	0,88	$1{,}94 \cdot 10^7$
Fe I	557,2	$3d^6 4s5s\ ^5D_2 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^5F_3$	5	7	5,62	3,40	0,53	$2{,}28 \cdot 10^7$
Fe I	558,6	$3d^6 4s5s\ ^5D_3 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^5F_4$	7	9	5,59	3,37	0,72	$2{,}19 \cdot 10^7$
Fe I	561,5	$3d^6 4s5s\ ^5D_4 \rightarrow 3d^6 4s4p\ ^5F_5$	9	11	5,54	3,33	1,12	$2{,}64 \cdot 10^7$

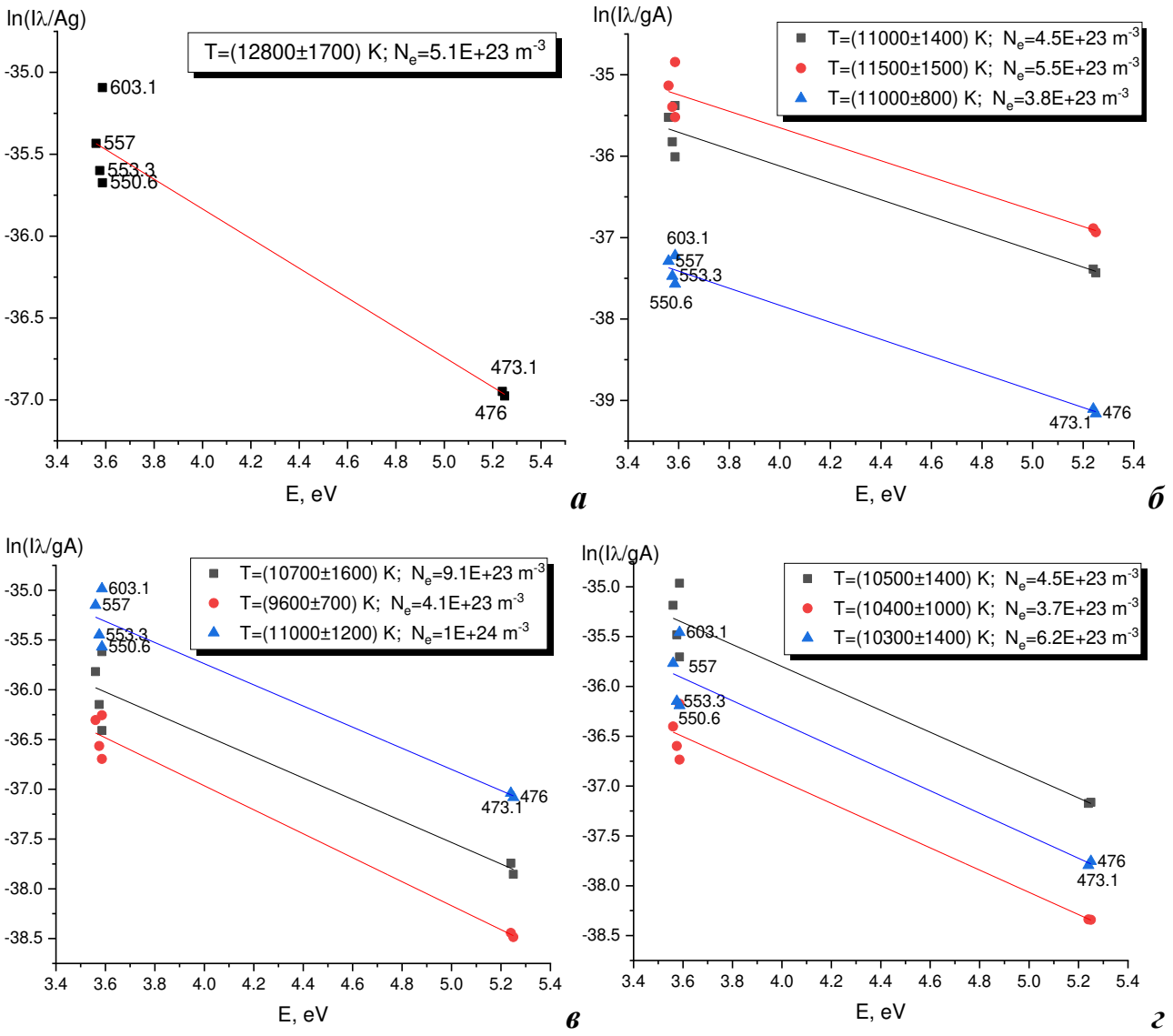


Рисунок 4.7 – Типові діаграми Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Mo I, отримані для режимів: (а) 1, (б) 2, (в) 3 та (г) 4 (див. таблицю 4.1) [4*]

Для визначення температури заселення енергетичних рівнів в атомі заліза для кожного з режимів розряду використано спектральні лінії Fe I 489,1; 492,0; 495,7; 516,7; 523,2; 557,2; 558,6; 561,5 нм. Типові діаграми Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання вищезгаданих спектральних ліній та із зазначеними температурами заселення та концентраціями електронів показані на Рис. 4.8.

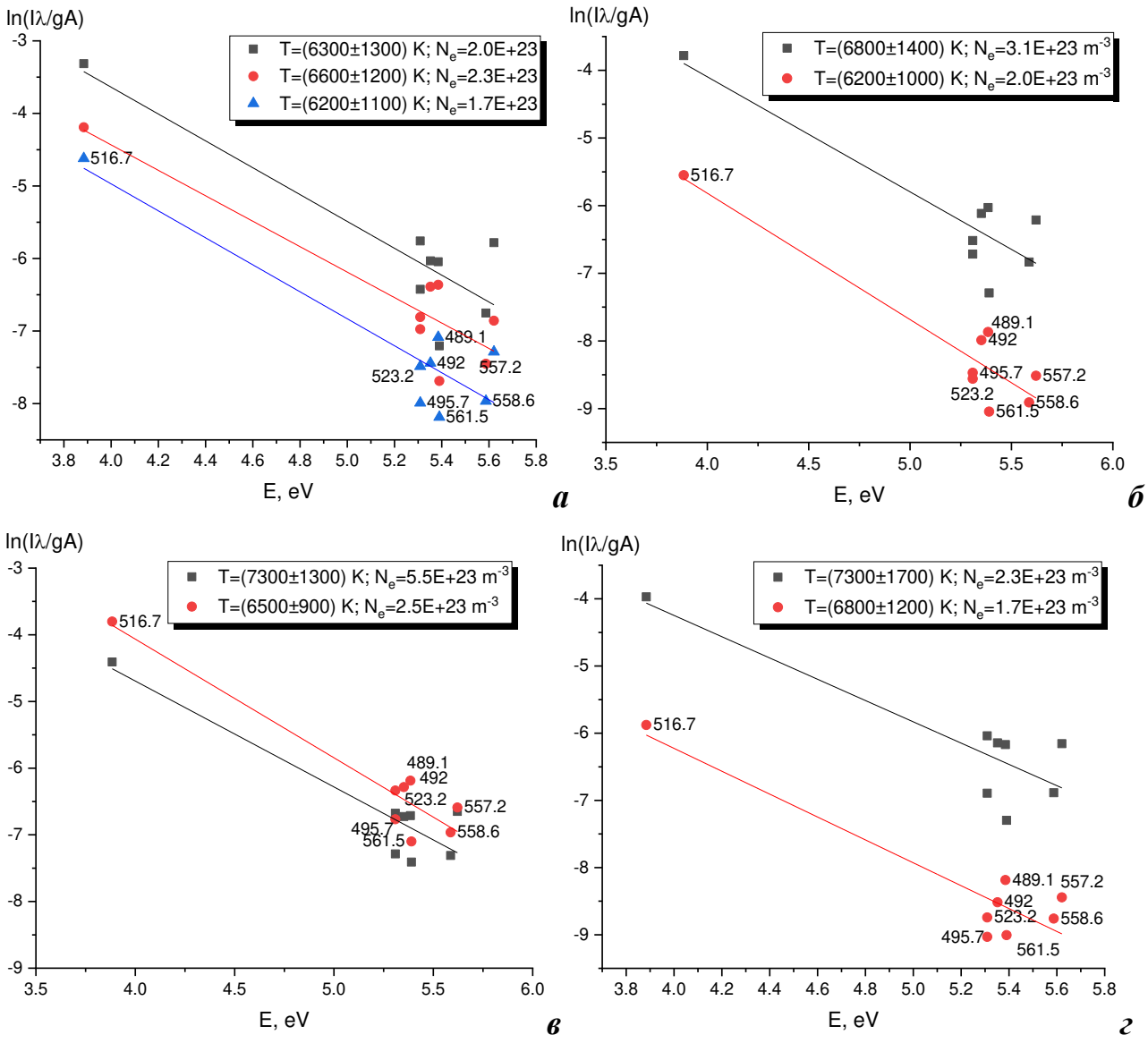


Рисунок 4.8 – Типові діаграми Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Fe I, отримані для режимів: (а) 1, (б) 2, (в) 3 та (г) 4 (див. таблицю 4.1) [4*]

У даному розділі проведено оцінку найбільш оптимального режиму роботи розряду для синтезу наночастинок на основі експериментально отриманих параметрів плазми підводного розряду між гранулами молібдену або заліза, а саме температури заселення енергетичних рівнів атомів металів та концентрації електронів. Зокрема, співвідношення між електронною концентрацією та температурою заселення використовується як параметр

для оцінки оптимальної ефективності дисипації енергії в розряді в процесі генерації комплексів металів. Концентрація електронів у плазмі є прямим показником струму, який може реалізуватися у каналі розряду. З іншого боку, збільшення струму свідчить про збільшення енергії, яка прикладається до гранул металів, і, очевидно, збільшення ймовірності руйнування гранул металів і генерації комплексів металів. З іншого боку, зниження температури заселення свідчить про збільшення парів металу в розрядному каналі. Цей факт може свідчити про те, що на випаровування матеріалу гранул витрачається порівняно більше енергії. Таким чином, можна припустити, що чим більше значення цього параметра, тим ефективніше витрачається енергія на випаровування матеріалу гранули. Результати такої оцінки наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Співвідношення концентрації електронів і температури заселення для різних режимів генерації підводного розряду [4*]

Режим №	$\frac{N_e}{T}, \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для плазми з парами молібдену	$\frac{N_e}{T}, \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для плазми з парами заліза
1	$3{,}9 \cdot 10^{19}$	$3{,}1 \cdot 10^{19}$
2	$4{,}1 \cdot 10^{19}$	$3{,}9 \cdot 10^{19}$
3	$7{,}3 \cdot 10^{19}$	$5{,}7 \cdot 10^{19}$
4	$4{,}6 \cdot 10^{19}$	$2{,}8 \cdot 10^{19}$

Видно, що таке відношення досягає свого максимального значення для режиму 3 ($U = 140$ В, $E = 0{,}94$ Дж) як для плазми підводного розряду між гранулами молібдену, так і заліза. Таким чином, можна зробити висновок згідно з вищезгаданим припущенням, що найбільш переважним і оптимальним режимом підводного розряду для випаровування гранульованого матеріалу є режим 3 для підводного розряду між гранулами заліза і молібдену.

4.2. Спектроскопія плазми підводних електроіскрових розрядів з домішками парів міді та молібдену

Спектри випромінювання плазми підводного розряду з домішками парів міді та/або молібдену реєстрували так само із використанням спектрометра Solar LS SDH-IV в спектральному діапазоні від 440 до 910 нм та апаратурною функцією 0,33 нм. Спектри випромінювання реєструвалися протягом часу. Температуру заселення енергетичних рівнів атомів металів в плазмі визначали методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I 465,1; 510,5; 515,3; 570,0; 578,2; 809,3 нм, Mo I 470,7; 473,1; 476,0; 550,7; 553,3; 557,0; 568,9; 575.1; 592.9; 603.1 нм та спектральних ліній водню серії Бальмера, а саме H_α 656,3 та H_β 486,1 нм.

Температури заселення енергетичних рівнів в атомах міді (чорні точки – **Cu I**), молібдена (сині точки – **Mo I**) та водню (червоні точки – **Balmer series**) в плазмі підводного розряду між різним типом гранул, показані на Рис. 4.9.

Видно, що для режиму **обміднений Mo** температури заселення, визначені із залученням інтенсивностей випромінювання спектральних ліній Cu I, Mo I та спектральних ліній серії Бальмера, збігаються в межах похибки (Рис. 4.9, а). Таким чином, можна припустити, що локальна термодинамічна рівновага може реалізуватись в плазмі підводних електроіскрових розрядів між обмідненими гранулами молібдену. Для режиму **Cu&Mo50** (Рис. 4.9, в) температура заселення рівнів атомів молібдену із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Mo I не розраховувалася через відсутність низькоінтенсивних спектральних ліній Mo I (470,7; 473,1; 476,0 нм). Отже, можна зробити висновок, що при такому співвідношенні гранул (1:1) інтенсивніше руйнуються ті, які мають нижчу температуру плавлення і кращу електропровідність (в даному випадку мідь).

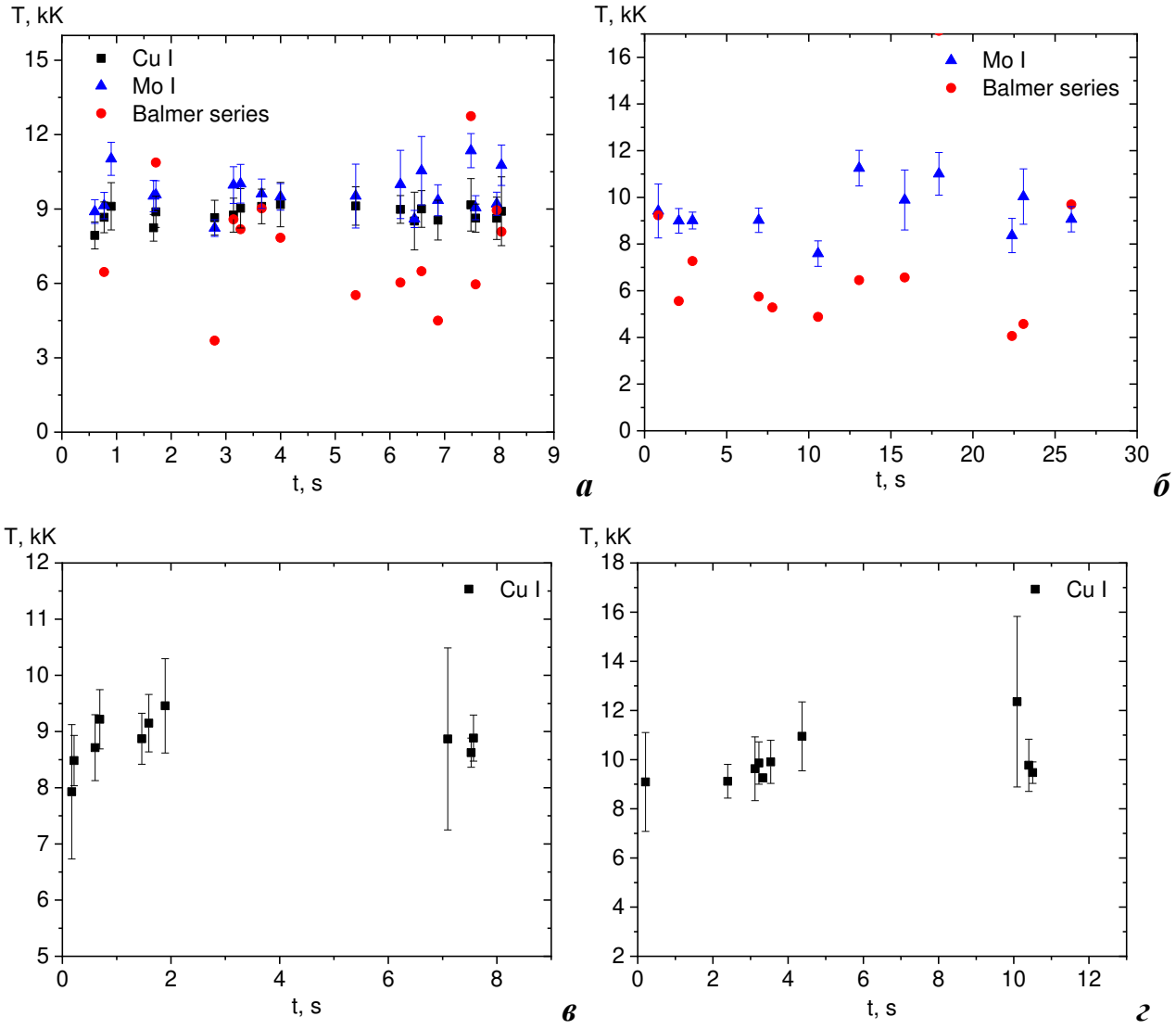


Рисунок 4.9 – Розподіл температури заселення в часі для режимів: (а) **обміднений Mo**, (б) **Mo**, (в) **Cu&Mo50** та (г) **Cu** [3*, 21*]

Визначена за допомогою рівнянь (2.46)-(2.48) концентрація електронів у плазмі підводного розряду для всіх режимів наведена на Рис. 4.10.

Видно, що як температура заселення, так і концентрація електронів не змінюються суттєво з часом, лише на рівні флуктуацій. Крім того, середнє значення як температури, так і концентрації залишається однаковим для всіх режимів. Таким чином, можна зробити висновок, що середнє значення температури заселення (яка дорівнює температурі плазми в припущенні реалізації ЛТР) та концентрації електронів в таких типах плазми не залежать від

типу гранул, занурених у розрядну камеру. Різницю можна побачити лише в інтенсивності ерозії матеріалів і, відповідно, в абсолютній інтенсивності випромінювання відповідних спектральних ліній.

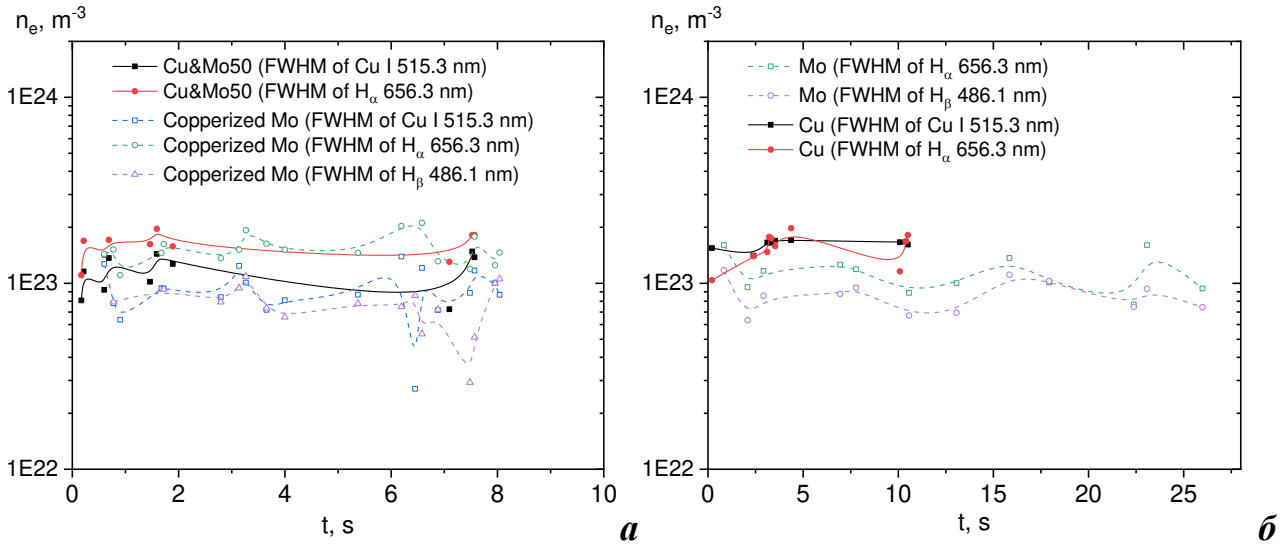


Рисунок 4.10 – Розподіл концентрації електронів, визначеної з FWHM спектральних ліній Cu I 515,3 нм, H_α 656,3 та H_β 486,1 нм, в часі для режимів: (а) **Cu&Mo50** та **обміднений Mo**, (б) **Mo** і **Cu** [3*, 21*]

Для дослідження каналів дисипації в усіх досліджуваних режимах розряду було розраховано співвідношення концентрацій атомів металів і водню (у припущенні реалізації ЛТР). На основі експериментально визначених температури заселення та інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I 510,5 нм, Mo I 553,3 нм, H_α 656,3 нм та O I 777 нм із використання рівняння (2.21) розраховано такі співвідношення: n_H/n_{Cu}, (б) n_H/n_{Mo}, (в) n_O/n_{Cu}, (г) n_O/n_{Mo}, (д) n_{Cu}/n_{Mo} та (е) n_H/n_O (див. Рис. 4.11).

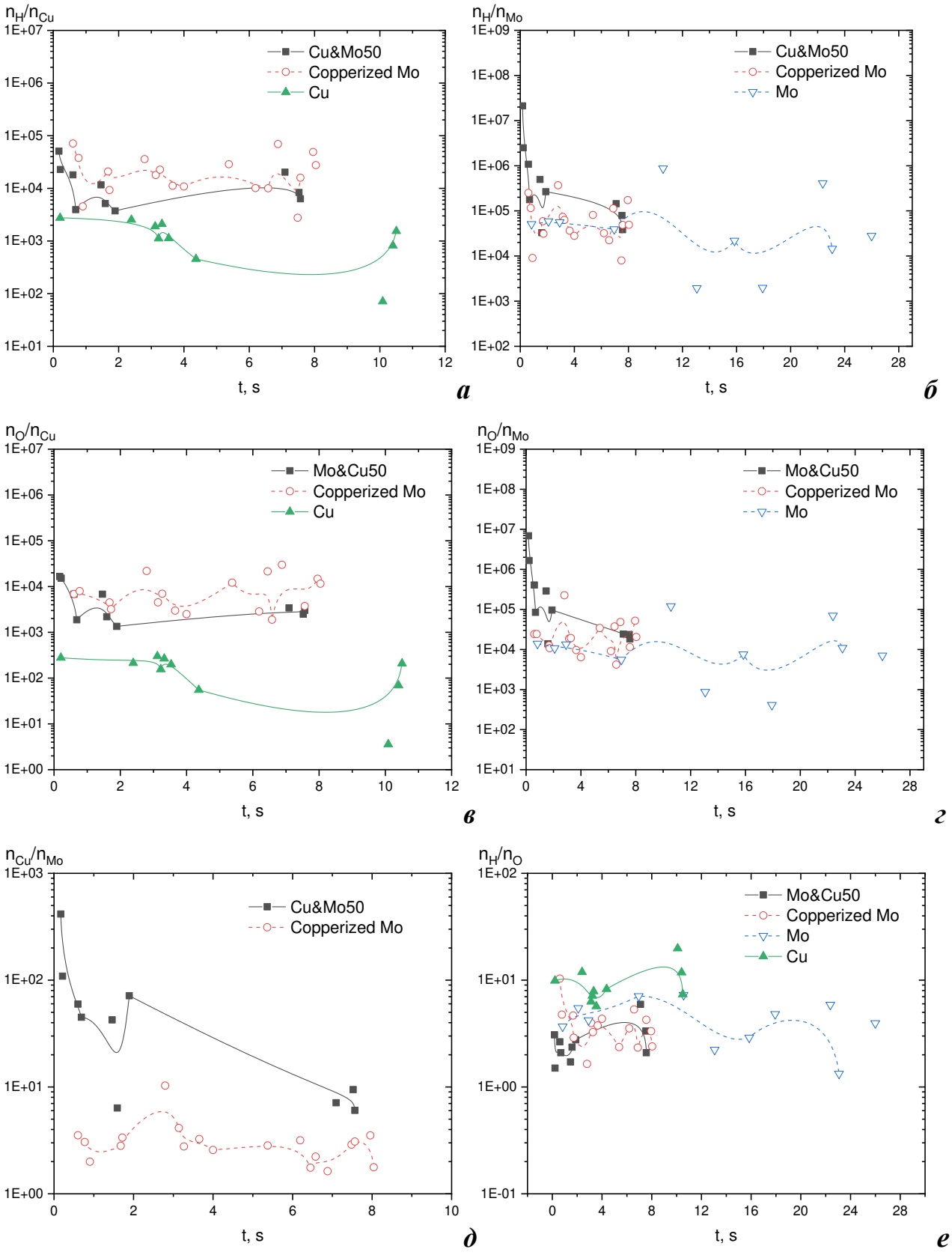


Рисунок 4.11 – Розподіл співвідношень концентрації атомів металів та похідних води в часі для різних режимів: (а) n_H/n_{Cu}, (б) n_H/n_{Mo}, (в) n_O/n_{Cu}, (г) n_O/n_{Mo}, (д) n_{Cu}/n_{Mo} та (е) n_H/n_O [3*, 21*]

Як видно, концентрація атомів міді приблизно в 30-50 разів перевищує концентрацію атомів молібдену при використанні рівних об'ємів гранул цих металів (Рис. 4.11, д). У випадку використання обмідненого молібдену концентрація атомів міді все ще більша (приблизно втричі). Можна відзначити, що енергія в усіх режимах витрачається здебільшого на дисоціацію молекул водню як компонента води та подальшу його атомізацію, про що свідчить концентрація атомів водню (на 4-7 порядків більше концентрації атомів металу).

Висновки до розділу 4

Встановлено, що випромінювання плазми з домішками парів молібдену характеризується неперервним випромінюванням у видимому діапазоні. Можна припустити, що причиною такого явища є теплове випромінювання внаслідок утворення нагрітих комплексів металів та їх оксидів в нано- та мікророзмірній фазі в підводному електроіскровому розряді між гранулами молібдену.

У спектральному діапазоні (465-505 нм), який складається з великої кількості спектральних ліній, запропоновано апроксимувати випромінювання згорткою їх контурів. Такий підхід дозволяє коректно визначити як інтенсивності випромінювання, так і ширини всіх спектральних ліній у розглянутому діапазоні.

Досліджено канал дисипації енергії в плазмі підводних розрядів між гранулами заліза та молібдену. Запропоновано використати співвідношення між концентрацією електронів та температурою заселення енергетичних рівнів атомів металів як параметр для оцінки можливих каналів дисипації енергії та її ефективності в процесі генерації комплексів металів. Встановлено, що найбільш оптимальним режимом підводного розряду для випаровування гранульованого матеріалу є режим 3, який відповідає прикладеній до камери

напруги 140 В, для підводного розряду між гранулами молібдену або заліза ($\frac{N_e}{T} = 7{,}3 \cdot 10^{19}$ та $5{,}7 \cdot 10^{19}$ $\frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$, відповідно).

Досліджено плазму підводних електричних розрядів між гранулами металів. Використано чотири різні типи гранул, а саме мідь з молібденом (об. 50%), обміднені молібденові гранули, мідні гранули та молібденові гранули. Встановлено можливість реалізації термодинамічної рівноваги (зокрема заселення енергетичних рівнів атомів відповідно до розподілу Больцмана) в плазмі розрядів між обмідненими гранулами молібдену. На це вказує збіг (в межах похибки) температур заселення, визначених методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивностей випромінювання як спектральних ліній атомів металів (Cu I, Mo I), так і спектральних ліній водню серії Бальмера (H_α 656,3 та H_β 486,1 нм).

Можна зробити висновок, що середні значення як температури заселення (9000 К), так і концентрація електронів ($1 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$) у плазмі таких підводних розрядів не залежать від типу гранул, занурених у розрядну камеру. Різницю можна побачити лише в інтенсивності випромінювання відповідних спектральних ліній, а отже і в інтенсивності ерозії матеріалів.

Встановлено, що при використанні однакових об'ємів гранул міді і молібдену концентрація атомів міді приблизно в 30-50 разів більша, у порівнянні з атомами молібдену. У випадку використання обмідненого молібдену концентрація атомів міді все ще більша (приблизно втричі). Можна зробити висновок, що гранули, виготовлені з матеріалів з нижчою температурою плавлення та кращою тепло- та електропровідністю (в даному випадку мідь), піддаються більш інтенсивній ерозії навіть при дуже малих їх кількостях у складі металевих гранул.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена наукова задача дослідження термодинамічного стану плазми електричних розрядів при взаємодії з поверхнею матеріалів, в тому числі композитних.

Одержано такі основні наукові результати:

1. Удосконалено та реалізовано метод визначення заселеності енергетичних рівнів та концентрації атомів металів із абсолютних інтенсивностей спектральних ліній компонент електродугової термічної плазми. Перевагою даного методу є можливість одночасного вимірювання просторових розподілів як температури плазми, так і концентрації атомів різних елементів.

2. На прикладі дослідження плазми електродугових розрядів силою струму 3,5 А як між однокомпонентними мідними, так і композитними Cu-W електродами, встановлено рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів міді/вольфраму згідно з розподілом Больцмана. Це підтверджує наявність одного із критеріїв реалізації локальної термодинамічної рівноваги в плазмі таких розрядів.

3. Вперше методами оптичної емісійної спектроскопії встановлено залежність інтенсивності ерозії компонентів композиційних матеріалів Cu-W від їх технології виготовлення, зокрема, температури ударного спікання як технологічного параметру. Показано, що цей параметр визначає загальний вміст домішок парів металів у плазмі і, як наслідок, визначає ерозійну стійкість композиційних матеріалів. Зокрема, результатами розрахунку рівноважного складу плазми та її термодинамічних властивостей у припущенні ЛТР виявлено, що композитні матеріали, виготовлені при температурі 1050°C, є найбільш стійкими до ерозії.

4. Вперше досліджено канал дисипації енергії в плазмі підводних розрядів між гранулами заліза та молібдену. Спектроскопічними дослідженнями встановлено, що найбільш оптимальним режимом підводного розряду для випаровування гранульованого матеріалу є режим, який відповідає прикладеній до камери напруги 140 В (фаза керування 50°). У цьому режимі параметр $\frac{N_e}{T}$ набуває максимальних значень: $7{,}3 \cdot 10^{19}\ \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для молібдену та $5{,}7 \cdot 10^{19}\ \frac{\text{м}^{-3}}{\text{К}}$ для заліза.

5. Вперше в плазмі підводних розрядів з домішками парів металів методами оптичної спектроскопії встановлено рівноважне заселення енергетичних рівнів атомів міді та молібдену відповідно до розподілу Больцмана, що вказує на можливість існування локальної термодинамічної рівноваги в такій плазмі. Зокрема, цей результат одержано із використанням гранул обмідненого молібдену під час генерації колоїдного розчину з комплексами металів, що складається одночасно з двох металів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wang, Ya., Zhuo, L., & Yin, E. (2021). Progress, challenges and potentials/trends of tungsten-copper (W–Cu) composites/pseudo-alloys: Fabrication, regulation and application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *100*, 105648. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105648
2. Ren, C., Fang, Z. Z., Koopman, M., Butler, B., Paramore, J., & Middlemas, S. (2018). Methods for improving ductility of tungsten-a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *75*, 170-183. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.04.012
3. Herashchenko, S.S., Makhlai, V.A., Garkusha, I.E., Petrov, Yu.V., Aksenov, N.N., Kulik, N.V., Yelisyeyev, D.V., Shevchuk, P.B., Volkova, Y.E., Merenkova, T.M., & Wirtz, M. (2023). Features of modifications in re-solidified surfaces of advanced materials due to high-power plasma pulses. *Problems of Atomic Science and Technology*, *147*(5), 15-20. https://doi.org/10.46813/2023-147-015
4. Devizenko, O.Yu., Kopylets, I.A., Malykhin, S.V., Kondratenko, V.V., Makhlai, V.A., Garkusha, I.E., Lytvinyuk, D.V., & Surovitskiy, S.V. (2024). Multilayer tungsten/quasi-crystal Ti-Zr-Ni systems as promising materials of protective elements a fusion reactor. *Problems of Atomic Science and Technology*, *150*(2), 28-33. https://doi.org/10.46813/2024-150-028
5. Naujoks, D., Dhard, C. P., Feng, Y., Gao, Y., Stange, T., Buttenschön, B., & Zhang, D. (2023). Performance of tungsten plasma facing components in the stellarator experiment W7-X: Recent results from the first OP2 campaign. *Nuclear Materials and Energy*, *37*, 101514. https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101514
6. Mohammadijoo, M., Kenny, S., Collins, L., & others. (2017). Influence of cold-wire tandem submerged arc welding parameters on weld geometry and microhardness of microalloyed pipeline steels. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 88*, 2249–2263. https://doi.org/10.1007/s00170-016-

8910-z

7. Acherjee, B. (2018). Hybrid laser arc welding: State-of-the-art review. *Optics and Laser Technology, 99*, 60–71. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.09.038
8. Shchitsyn, V., Belinin, D., & Shchitsyn, Yu. (2016). Plasma welding of aluminum alloys with the use of two direct arcs on reverse-polarity current. *Metallurgist, 59*, 1234–1237. https://doi.org/10.1007/s11015-016-0243-5
9. Czelusniak, T., Higa, C.F., Torres, R.D., Laurindo, C.A.H., de Paiva Júnior, J.M. F., Lohrengel, A., & Amorim, F.L. (2019). Materials used for sinking EDM electrodes: a review. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, *41*, 1-25. https://doi.org/10.1007/s40430-018-1520-y
10. Pavan, C., & Sateesh, N. (2021). Taguchi analysis on machinability of Inconel 600 using Copper, Brass, and Copper tungsten electrodes in EDM. *Materials Today: Proceedings, 46*, 9281-9286. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.113
11. Yusefi, A., Parvin, N., & Mohammadi, H. (2018). WCu functionally graded material: Low temperature fabrication and mechanical characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 115*, 26-35. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.029
12. Richou, M., Gallay, F., Böswirth, B., Chu, I., Dose, G., Greuner, H., … & You, J.H. (2020). Performance assessment of thick W/Cu graded interlayer for DEMO divertor target. *Fusion engineering and design, 157*, 111610. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111610
13. Wei, B., Yu, X., Chen, R., Chen, P., & Cheng, J. (2021). A novel approach to fabricate W–Cu functionally graded materials via sedimentation and infiltration method. *Materials Science and Engineering: A, 816*, 141276. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141276
14. Hou, C., Song, X., Tang, F., Li, Y., Cao, L., Wang, J., & Nie, Z. (2019). W–Cu composites with submicron-and nanostructures: progress and challenges. *NPG Asia Materials, 11*(1), 74. https://doi.org/10.1038/s41427-019-0179-x
15. Cheng, T., Gao, W., Liu, W., & Li, R. (2018). Evaluation method of contact

erosion for high voltage SF6 circuit breakers using dynamic contact resistance measurement. *Electric Power Systems Research, 163*, 725-732. https://doi.org/10.1016/j.epsr.2017.08.030

16. Liu, Y., Zhang, G., Zhao, C., Qin, H., & Yang, J. (2021). Influence of mechanical faults on electrical resistance in high voltage circuit breaker. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 129*, 106827. https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2021.106827
17. Slade, P.G. (2014). *Electrical contacts: Principles and applications* (2nd ed.). CRC Press.
18. v Müller, A., Böswirth, B., Cerri, V., Greuner, H., Neu, R., Siefken, U., & You, J.H. (2020). Application of tungsten–copper composite heat sink materials to plasma-facing component mock-ups. *Physica Scripta, 2020(T171)*, 014015. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab4142
19. Zhao, Z., Liu, J., Guo, W., Li, S., & Wang, G. (2016). Effect of Zn and Ni added in W–Cu alloy on penetration performance and penetration mechanism of shaped charge liner. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 54*, 90-97. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.022
20. Hwangbo, D., Kawaguchi, S., Kajita, S., & Ohno, N. (2017). Erosion of nanostructured tungsten by laser ablation, sputtering and arcing. *Nuclear Materials and Energy, 12*, 386-391. https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.03.004
21. Wang, Z., Huang, Y., Liu, C. T., Li, J., & Wang, J. (2019). Atomic packing and size effect on the Hume-Rothery rule. *Intermetallics, 109*, 139-144. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.04.001
22. Zhuo, L., Zhang, J., Zhang, Q., Wang, H., Zhao, Zh., Chen, Q., Liang, Sh., Xu, J., & Xi, A. (2020). Achieving both high conductivity and reliable high strength for W-Cu composite alloys using spherical initial powders. *Vacuum, 109620.* https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109620
23. Li, C., Zhou, Y., Xie, Y., Zhou, D., & Zhang, D. (2018). Effects of milling time and sintering temperature on structural evolution, densification behavior and

properties of a W-20wt.% Cu alloy. Journal of Alloys and Compounds, 731, 537-545. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.081

24. Zhang, Yi., Zhuo, L., Zhao, Zh., Zhang, Q., Zhang, J., Liang, Sh., Luo, B., Chen, Q., & Wang, H. (2020). The influence of pre-sintering temperature on the microstructure and properties of infiltrated ultrafine-grained tungsten-copper composites. *Journal of Alloys and Compounds, 823,* 153761. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153761

25. Kim, D.G., Kim, G.S., Suk, M.J., Oh, S.T., & Do Kim, Y. (2004). Effect of heating rate on microstructural homogeneity of sintered W–15wt% Cu nanocomposite fabricated from W–CuO powder mixture. *Scripta Materialia, 51*(7), 677-681. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.06.014

26. Qiu, W. T., Pang, Y., Xiao, Z., & Li, Z. (2016). Preparation of W-Cu alloy with high density and ultrafine grains by mechanical alloying and high pressure sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 61*, 91-97. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.013

27. Kryachko, L. A., Laptev, A. V., Tolochin, A. I., Bega, N. D., Yevich, Ya. I., Golovkova, M. Ye., & Lebed, A. V. (2014). The structure and properties of the composite W-50% (vol.) Cu, prepared using a tungsten powder, activated by grinding in a ball mill. *Electrical Contacts and Electrodes*, 75–89.

28. Khakpour, A., Franke, S., Uhrlandt, D., Gorchakov, S., & Methling, R. P. (2015). Electrical arc model based on physical parameters and power calculation. *IEEE transactions on plasma science, 43*(8), 2721-2729. https://doi.org/10.1109/TPS.2015.2450359

29. Wang, X., Zhou, Y. N., Connolly, A., Matharage, S. Y., Bissett, M., Spencer, J. W., Yan, J. D., Kinloch, I., & Wang, Z. D. (2023). Electrical erosion resistance of graphene reinforced Cu-W circuit breaker contact materials under 5 kA arc. *Plasma Physics and Technology, 10*(3), 150–153. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.3.150

30. Zhou, Y., Humphries, J., Spencer, J., & Yan, J. (2023). Surface average

temperature measurement of Cu-W contact material burning in CO_2: Preliminary study. *Plasma Physics and Technology, 10*(1), 20–23. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.1.20

31. Cui, Y., Niu, C., Wu, Y., Rong, M., Sun, H., Niu, L., & Xiong, Q. (2019). Experimental study on the transformation of the W70Cu30 anode erosion mode in DC gaseous arcs—better insights into mechanisms of electrode erosion behavior using in situ diagnosis. *Journal of Physics D: Applied Physics, 52*(47), 474001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab395f
32. Zhou, Y., Humphries, J., Spencer, J., & Yan, J. (2023). Experimental study of arc erosion in gas-blasting and free-burning conditions in high-voltage circuit breakers. *Plasma Physics and Technology, 10*(1), 32–35. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.1.32
33. Krampert, T., Bendig, M., Moser, A., & Schaak, M. (2021). Influence of the filling gas mixture on the interruption capability of medium voltage load break switches. *Plasma Physics and Technology*, *8*(2), 19–22. http://dx.doi.org/10.14311/ppt.2021.2.19
34. Götte, N., Bendig, M., Krampert, T., & Nikoli, P.G. (2019). Switching behavior of a series connection of a vacuum interrupter and a gas circuit breaker. *Plasma Physics and Technology*, *6*(3), 223–226. http://dx.doi.org/10.14311/ppt.2019.3.223
35. Yuan, L., Dandan, Zh., Mengbing, H., Hasegawa, M., & Zhenbiao, L. (2019). Experimental study on dynamic welding of AgW60, CuW60 and Cu contact materials in symmetrical and asymmetric pairings at DC 270 V/200 A. *Plasma Physics and Technology*, *6*(1), 10–14. http://dx.doi.org/10.14311/ppt.2019.1.10
36. Sattar, H., Ran, H., Ding, W., Imran, M., Amir, M., & Ding, H. (2020). An approach of stand-off measuring hardness of tungsten heavy alloys using LIBS. *Applied Physics B, 126*, 1-11. https://doi.org/10.1007/s00340-019-7355-0
37. Roldán, A. M., Pisarčík, M., Veis, M., Držík, M., & Veis, P. (2021). Calibration-free analysis of a tungsten-based target for diagnostics of relevant fusion

materials comparing picosecond and nanosecond LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 177*, 106055. https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106055

38. Wu, D., Sun, L., Liu, J., Lyu, Y., Wu, H., Yuan, S., ... & Ding, H. (2021). Parameter optimization of the spectral emission of laser-induced tungsten plasma for tokamak wall diagnosis at different pressures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 36*(6), 1159-1169. https://doi.org/10.1039/D1JA00009H
39. Hai, R., He, Zh., Wu, D., Tong, W., Sattar, H., Imran, M., & Ding, H. (2019). Influence of sample temperature on the laser-induced breakdown spectroscopy of molybdenum-tungsten alloy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* https://doi.org/10.1039/C9JA00261H
40. Hai, R., He, Z., Yu, X., Sun, L., Wu, D., & Ding, H. (2019). Comparative study on self-absorption of laser-induced tungsten plasma in air and in argon. *Optics express, 27*(3), 2509-2520. https://doi.org/10.1364/OE.27.002509
41. Wu, D., Sun, L., Liu, J., Yu, X., Hai, R., Feng, C., ... & Ding, H. (2019). Dynamics of prompt electrons, ions, and neutrals of nanosecond laser ablation of tungsten investigated using optical emission. *Physics of Plasmas, 26*(1), 013303. https://doi.org/10.1063/1.5081969
42. Veklich, A., Boretskij, V., Kleshych, M., Fesenko, S., **Murmantsev, A.**, Ivanisik, A., Khomenko, O., Tolochyn, O., & Bartlova, M. (2019). Thermal plasma of electric arc discharge between Cu-Cr composite electrodes. *Plasma Physics and Technology, 6*(2), 27–30. https://doi.org/10.14311/ppt.2019.1.27
43. Murmantsev, A., Veklich, A., Boretskij, V., Bartlová, M., Dostál, L., Píška, J., Šimek, D., Gajdos, A., & Tolochyn, A. (2020). Plasma-surface interaction of electric arc discharge between composite Cu-Cr electrodes. *Problems of Atomic Science and Technology, 6*(130), 174-178. https://doi.org/10.46813/2020-130-174
44. Murmantsev, A., Veklich, A., Boretskij, V., Bartlová, M., Dostál, L., Píška, J., Šimek, D., Gajdos, A., & Tolochyn, O. (2020). Thermal plasma of electric arc discharge between composite Cu-Cr electrodes: Optical emission and electrode surface interaction. *Plasma Physics and Technology, 7*(2), 43-51.

https://doi.org/10.14311/ppt.2020.2.43

45. Murmantsev, A., Veklich, A., Boretskij, V., Bartlová, M., Dostál, L., Píška, J., Šimek, D., Gajdos, A., & Tolochyn, O. (2021). Composite Cu-Cr materials under thermal action of electric arc discharge plasma. *Problems of Atomic Science and Technology, 1*(131), 98-101. https://doi.org/10.46813/2021-131-098
46. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. (2019). *Ерозійні властивості нових композиційних матеріалів Cu-Cr для електроенергетики*: *звіт про НДР (остаточний)*, Керівник А.М. Веклич, № ДР 0119U001854.
47. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. (2020). *Ерозійні властивості нових композиційних матеріалів Cu-Cr для електроенергетики*: *звіт про НДР (остаточний)*, Керівник А.М. Веклич, № ДР 0120U103574.
48. Фесенко, С. О. (2020). *Властивості термічної плазми електродугового розряду між композиційними Cu-C електродами* [0421U100633]. Дисертація кандидата фізико-математичних наук: 01.04.08 – Фізика плазми. Київський національний університет імені Тараса Шевченка.
49. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. (2021). *Ерозійна стійкість композитних матеріалів Cu-W при взаємодії з плазмою*: *звіт про НДР (остаточний)*, Керівник А.М. Веклич, № ДР 0121U113948.
50. Babich, I. L., Veklich, A. N., Kryachko, L. A., Minakova, R. V., & Osidach, V. Ye**.** (2005). The electric arc plasma temperature: The role of the secondary structure of the composition electrode's working layer. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 11*(2), 98-100.
51. Веклич А.М. *Фізичні властивості термічної багатокомпонентної плазми з домішками парів металів* [0513U001262]. Дисертація доктора фізико-математичних наук: 01.04.08 – Фізика плазми. Київський національний університет імені Тараса Шевченка.
52. Adamovich, I., Agarwal, S., Ahedo, E., Alves, L. L., Baalrud, S., Babaeva, N., ...

& von Woedtke, T. (2022). The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology. Journal of Physics D: Applied Physics, 55(37), 373001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e1c

53. Merciris, T., Valensi, F., & Hamdan, A. (2021). Synthesis of nickel and cobalt oxide nanoparticles by pulsed underwater spark discharges. Journal of Applied Physics, 129(6). https://doi.org/10.1063/5.0040171
54. Thomson, R., Kwong, P., Ahmad, E., & Nigam, K. D. P. (2020). Clean syngas from small commercial biomass gasifiers; a review of gasifier development, recent advances and performance evaluation. International Journal of Hydrogen Energy, 45(41), 21087-21111. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.160
55. Shydlovska, N.A., Zakharchenko, S.M., Zakharchenko, M.F., Kulida, M.A., Zakusilo, S.A. (2024). Spectral and optic-metric methods of monitoring parameters of plasma channels caused by discharge currents between metals granules in working liquids. Electrical Engineering & Electromechanics, (6), 72-83. https://doi.org/10.20998/2074-272X.2024.6.10
56. Xiu, Z. M., Zhang, Q. B., Puppala, H. L., Colvin, V. L., & Alvarez, P. J. (2012). Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano letters, 12*(8), 4271-4275. https://doi.org/10.1021/nl301934w
57. Thacker, H., Ram, V., & Dave, P. (2019). Plant mediated synthesis of Iron nanoparticles and their Applications: A Review. *Progress in Chemical and Biochemical Research, 2*(3), 84-91. 10.33945/SAMI/pcbr.2019.183239.1033
58. Yang, L., Cao, Z., Sajja, H. K., Mao, H., Wang, L., Geng, H., ... & Wang, Y. A. (2008). Development of receptor targeted magnetic iron oxide nanoparticles for efficient drug delivery and tumor imaging. *Journal of biomedical nanotechnology, 4*(4), 439-449. https://doi.org/10.1166%2Fjbn.2008.007
59. Ansari, M.T., Sami, F., Khairudiin, F.A., Atan, M.Z., Shah bin Tengku Mohamad, T.A., Majeed, Sh., & Ali, S. (2018). Applications of Zinc Nanoparticles in Medical and Healthcare Fields. *Current Nanomedicine, 8*(3), 225-233. http://dx.doi.org/10.2174/2405461503666180709100110

60. Sehili, T., Boule, P., & Lemaire, J. (1989). Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide II: Dichlorobenzenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 50*(1), 103-116. https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)80024-3

61. Driessen, M. D., Miller, T. M., & Grassian, V. H. (1998). Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT-IR spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 131*(1-3), 149-156. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00262-8

62. Lin, H. F., Liao, S. C., & Hung, S. W. (2005). The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 174*(1), 82-87. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.02.015

63. Fesenko, O., & Yatsenko, L. (2020). *Nanooptics and photonics, nanochemistry and nanobiotechnology, and their applications.* In *Selected proceedings of the 7th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2019)* (Vol. 247, p. 409). Springer Proceedings in Physics. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1

64. Barros, J. A., Aguirre, M. Á., Kovachev, N., Canals, A., & Nóbrega, J. A. (2016). Vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of molybdenum in plants by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical methods, 8*(4), 810-815. https://doi.org/10.1039/C5AY02561C

65. Xing, Y., Cai, Y., Cheng, J., & Xu, X. (2020). Applications of molybdenum oxide nanomaterials in the synergistic diagnosis and treatment of tumor. Applied Nanoscience, 10, 2069-2083. https://doi.org/10.1007/s13204-020-01389-9

66. Zou, X., & Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews, 44*(15), 5148-5180. https://doi.org/10.1039/C4CS00448E

67. Jin, Y., Wang, H., Li, J., Yue, X., Han, Y., Shen, P. K., & Cui, Y. (2016). Porous MoO2 nanosheets as non-noble bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Adv. Mater, 28*(19), 3785-3790. DOI:10.1002/adma.201506314

68. Jin, Y., & Shen, P. K. (2015). Nanoflower-like metallic conductive MoO 2 as a high-performance non-precious metal electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Chemistry A, 3(40), 20080-20085. https://doi.org/10.1039/C5TA06018D

69. Tang, Y. J., Gao, M. R., Liu, C. H., Li, S. L., Jiang, H. L., Lan, Y. Q., ... & Yu, S. H. (2015). Porous molybdenum-based hybrid catalysts for highly efficient hydrogen evolution. Angewandte Chemie, 127(44), 13120-13124. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201505691

70. Singh, S., Mahalingam, H., & Singh, P.K. (2013). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General 462–463*, 178–195 https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039

71. Veklich, A., et al. (2019). Regulation of biological processes with complexions of metals produced by underwater spark discharge. In *Nanooptics and photonics, nanochemistry and nanobiotechnology, and their applications* (Vol. 247, pp. 283-306). Springer Proceedings in Physics. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_23

72. Lopatko, K. G., Melnichuk, M. D., Aftandilyants, Y. G., Gonchar, E. N., Boretskij, V. F., Veklich, A. N., Zakharchenko, S. N., Tugay, T. I., Tugay, A. V., & Trach, V. V. (2013). Obtaining of metallic nanoparticles by plasma-erosion electrical discharges in liquid mediums for biological application. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, Agriculture, 61*, 105–115.

73. Lochte-Holtgreven, W. (1968). *Plasma diagnostics*. North-Holland Publishing Company.

74. Tmenova, T., Veklich, A., & Boretskij, V. (2016). Calibration of spectral response of the SDH-IV spectrometer. *Bulletin of the Taras Shevchenko National*

University of Kyiv. Radiophysics and Electronics, 24(1), 54-60.

75. De Vos, J. C. (1954). A new determination of the emissivity of tungsten ribbon. *Physica, 20*(7-12), 690-712. https://doi.org/10.1016/S0031-8914(54)80182-0
76. Steve, E. (2011). Tips for reading a camera raw file into MATLAB. *MATLAB Help Center*. https://blogs.mathworks.com/steve/2011
77. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., & NIST ASD Team. (2021). NIST Atomic Spectra Database (version 5.8) [Online]. National Institute of Standards and Technology. Available at https://physics.nist.gov/asd
78. Oxford Instruments. (n.d.). *Andor Shamrock 500i high-resolution, extended multi-track Czerny-Turner spectrographs*. Oxford Instruments. Retrieved from https://andor.oxinst.com/products/kymera-and-shamrock-spectrographs/shamrock-500i
79. Oxford Instruments. (n.d.). *Andor Newton 940 CCD*. Oxford Instruments. Retrieved from https://andor.oxinst.com/products/newton-ccd-and-emccd-cameras/newton-940#product-information-tabs
80. Babich, I. L., Boretskij, V. F., & Veklich, A. N. (2011). Effective dissociation temperature for estimation of electric arc plasma composition. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 17*, 98-100.
81. Chase, M. W., Jr. (n.d.). *NIST-JANAF thermochemical tables*. National Institute of Standards and Technology. Retrieved from https://janaf.nist.gov/
82. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. (2019). *Прикладні застосування гетерофазної електророзрядної плазми: Звіт про НДР (проміж.),* Керівник А.М. Веклич, № ДР 0118U002057.
83. Київський національний університет імені Тараса Шевченка. (2018). *Фізичні процеси в розрядній та комплексній плазмі для технологічних застосувань: Звіт про НДР (заключ.)*, Керівник І.О. Анісімов № ДР 0116U002531.
84. Konjevic, R., & Konjevic, N. (1986). Stark broadening and shift of neutral copper spectral lines. *Fizika, 18*(4), 327-335.
85. Bockasten, K. (1961). Transformation of observed radiances into radial

distribution of the emission of a plasma. *Journal of the Optical Society of America, 51*(9), 943-947. https://doi.org/10.1364/JOSA.51.000943

86. Modest, M. F. (2013). *Radiative heat transfer* (3rd ed.). Elsevier. ISBN: 978-0-12-386944-9
87. White, W. B., Johnson, S. M., & Dantzig, G. B. (1958). Chemical equilibrium in complex mixtures. *Journal of Chemical Physics, 28*(5), 751–755. https://doi.org/10.1063/1.1744264
88. Coufal, O. (2007). Composition and thermodynamic properties of thermal plasma up to 50 kK. *Journal of Physics D: Applied Physics, 40*(11), 3371–3385. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/11/018
89. Konjević, N., Ivković, M., & Sakan, N. (2012). Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 76*, 16-26. https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.026
90. Babich, I. L., Boretskij, V. F., Veklich, A. N., & Semenyshyn, R. V. (2014). Spectroscopic data and Stark broadening of Cu I and Ag I spectral lines: Selection and analysis. *Advances in Space Research, 54*(7), 1254-1263. http://dx.doi.org/10.1016/j.asr.2013.10.034
91. Lancaster, J. F. (Ed.). (1984). *The physics of welding*. Pergamon Press.
92. Nemchinsky, V. (2011). A droplet in the inter-electrode gap during gas metal arc welding. *Journal of Physics D: Applied Physics, 44*, 5203-5209. http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/44/445203
93. Jonsson, P. G., Eagar, T. W., & Szekely, J. (1995). Heat and metal transfer in gas metal arc welding using argon and helium. *Metallurgical and Materials Transactions B, 26*(B), 383-395. https://doi.org/10.1007/BF02660980
94. Veklich, A., Fesenko, S., Murmantsev, A., & Boretskij, V. (2021). Estimation of the role of radiation in the plasma of electric arc discharge between Cu-C composites. *Problems of Atomic Science and Technology, 134*(4), 157–161. https://doi.org/10.46813/2021-134-157
95. Babich, I., Boretskij, V., & Veklich, A. (2007). Shapes of spectral lines of

nonuniform plasma of electric arc discharge between copper electrodes. *American Institute of Physics Conference Series, 938*, 252–257. https://doi.org/10.1063/1.2800139

96. Lebid, A., & Veklich, A. (2018). Spectroscopy of heterophase plasma of electric arc discharge between W and Mo electrodes. *Problems of Atomic Science and Technology, 118*, 255-258.

97. Veklich, A. N., Lebid, A. V., & Tmenova, T. A. (2015). Spectroscopic data of W I, Mo I, and Cr I spectral lines: Selection and analysis. *Journal of Astrophysics and Astronomy*. *36*, 0. https://doi.org/10.1007/s12036-015-9342-0

ДОДАТОК. Список публікації здобувача за темою дисертації

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1*.**Murmantsev, A.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., & Tolochyn, O. (2023). Investigation of thermal plasma of arc discharge between novel composite Cu-W materials. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 29*(1), 74–78. https://doi.org/10.46813/2023-143-074

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми та концентрації атомів міді та вольфраму, підготовка тексту публікації.

2*.**Murmantsev, A.** (2023). Investigation of spatial distribution of metal vapors admixtures in the plasma of an electric arc discharge. *Problems of Atomic Science and Technology, (146)*, 139–146. https://doi.org/10.46813/2023-146-139

Одноосібна стаття.

3*.Veklich, A., **Murmantsev, A.**, & Boretskij, V. (2024). Spectroscopy of underwater discharge plasma with copper and molybdenum vapor admixtures. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, 31*(6), 154–157. https://doi.org/10.46813/2024-154-154

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз спектрів випромінювання плазми підводного розряду між гранулами міді з молібденом та обмідненого молібдену, визначення температури та концентрації електронів в плазмі відповідних розрядів, розрахунок співвідношення концентрацій компонентів плазми, підготовка тексту публікації.

Наукові праці у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

4*.**Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2023). Optical emission spectroscopy of plasma of electric spark discharge between metal granules in

liquid. *Applied Nanoscience, 13*(7), 5231–5237. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02744-8

Особистий внесок здобувача: обробка емісійних спектрів, розрахунок температури та концентрації електронів, аналіз результатів, підготовка тексту публікації.

5*.**Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., Veklich, A., & Boretskij, V. (2023). Investigation of underwater discharge plasma with metal vapor admixtures. *Applied Nanoscience, 13*(12), 7575–7583. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02952-w

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка емісійних спектрів та осцилограм струму і напруги, апроксимація контурів спектральних ліній цинку, визначення концентрації електронів, підготовка тексту публікації.

6*.**Murmantsev, A.**, Veklich, A., Baeva, M., Boretskij, V., & Ninyovskij, V. (2023). Investigation of plasma parameters using OES and spectra simulations. *Plasma Physics and Technology, 10*(2), 103–106. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.103

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, участь у підготовці тексту публікації.

7*.Veklich, A., Bartlova, M., Boretskij, V., **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Ivanisik, A. (2023). Plasma properties of electric arc discharge burning between Cu-W composite electrodes. *Plasma Physics and Technology, 10*(3), 132–135. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.3.132

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, підготовка вхідних даних (температури плазми, концентрацій атомів міді та вольфраму, рівноважного складу) для розрахунку термодинамічних параметрів плазми, підготовка тексту публікації.

8*.**Murmantsev, A.**, Bartlová, M., Šimek, D., Valenta, J., Kloc, P., & Apanasenko, V. (2024). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between

consumable electrodes. *Plasma Physics and Technology, 11*(3), 61–66. https://doi.org/10.14311/ppt.2024.3.61

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментально отриманих даних (часова еволюція спектрів випромінювання плазми, осцилограм струму та напруги), визначення температури та концентрації електронів, підготовка тексту публікації.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей та праці наукових конференцій) за темою дисертації:

9*. **Murmantsev, O.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., Bartlová, M., & Tolochyn, A. (2021, October 19-23). Optical emission spectroscopy of plasma of arc discharge with copper and tungsten vapor admixtures. In *Proceedings of the XVII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 76–78). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

10*. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2022, August 25-27). Plasma emission spectroscopy of underwater discharge in the synthesis of metal nanoparticles. In *Proceedings of the 10th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2022* (1 p.). Lviv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури та концентрації електронів, підготовка тексту абстракту, доповідь на конференції.

11*. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Boretskij, V., Fesenko, S., Kleshych, M., & Bartlová, M. (2022, October 18-22). Spectroscopy study of Cu-W composite materials in interaction with arc discharge plasma. In *Proceedings of the XVIII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 117–

119). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

12*. **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V. V., Veklich, A. M., Boretskij, V. F., & Lopatko, K. G. (2022, October 18-22). Investigation of plasma-activated synthesis process of nanoparticles in the underwater discharge between metal granules. In *Proceedings of the XVIII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 120–122). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації електронів в плазмі, обробка осцилограм електричних параметрів розряду, підготовка тексту праці конференції.

13*. **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Veklich, A. (2023, May 16-20). Diagnostics of atoms' concentration in plasma of electric arc discharge with metal vapor admixtures. In *Proceedings of the XXIII International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2023)* (pp. 112–113). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації температури плазми та концентрації випромінюючих атомів, підготовка тексту праці конференції.

14*. **Murmantsev, O.O.**, Ninovskij, V.V., Veklich, A.M., Boretskij, V.F., & Lopatko, K. G. (2023, August 16-19). Emission spectroscopy of underwater discharge plasma in the synthesis of metal nanoparticles. In *Proceedings of the 11th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2023* (p. 177). Bukovel, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення концентрації

електронів в плазмі, обробка осцилограм електричних параметрів розряду, підготовка тексту абстракту, доповідь на конференції.

15*. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., Baeva, M., Boretskij, V., & Ninyovskij, V. (2023, September 4-8). Investigation of plasma parameters using OES and spectra simulations. In *Proceedings of the 24th Symposium on Physics of Switching Arc (FSO)* (Vol. 10, No. 2, pp. 103–106). Ski Hotel Vysocina, Nove Mesto na Morave, Czech Republic. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.103

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми, участь у підготовці тексту праці конференції.

16*. Veklich, A., Bartlová, M., Boretskij, V., **Murmantsev, A.**, Ninyovskij, V., & Ivanisik, A. (2023, September 4-8). Plasma properties of electric arc discharge burning between Cu-W composite electrodes. In *Proceedings of the 24th Symposium on Physics of Switching Arc (FSO)* (Vol. 10, No. 3, pp. 132–135). Ski Hotel Vysocina, Nove Mesto na Morave, Czech Republic. https://doi.org/10.14311/ppt.2023.2.132

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, підготовка вхідних параметрів (визначення температури плазми, концентрацій атомів міді та вольфраму, розрахунок рівноважного складу), підготовка тексту праці конференції.

17*. Boretskij, V.F., **Murmantsev, A.A.**, Baeva, M., & Veklich, A.N. (2023, September 10-15). Study of radiation from atmospheric pressure arcs between copper electrodes in air: OES and computed spectra. In *Proceedings of the XXIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications (GD 2023)* (pp. 44–47). Greifswald, Germany.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз емісійних спектрів, визначення температури плазми та концентрації випромінюючих атомів, участь у підготовці тексту праці конференції.

18*. **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2023, October 17-21). The influence of sintering temperature on the erosion resistance of Cu-W composite materials. In *Proceedings of the XIX International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics"* (pp. 56–58). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розрахунок рівноважного складу, підготовка тексту праці конференції, доповідь на конференції.

19*. Apanasenko, V., **Murmantsev, A.**, Veklich, A., & Boretskij, V. (2024, May 21-24). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between composite Cu-W electrodes. In *Proceedings of the XXIV International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP 2024)* (pp. 114–116). Kyiv, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз отриманих результатів, участь у підготовці праці конференції.

20*. **Murmantsev, A.**, Bartlová, M., Šimek, D., Valenta, J., Kloc, P., & Apanasenko, V. (2024 June, 17-20). Optical emission spectroscopy of breaking arc plasma between consumable electrodes. In *Proceedings of the Symposium on Plasma Physics and Technology* (Vol. 11, No. 2, p. 33). Prague, Czech Republic.

Особистий внесок здобувача: обробка та аналіз експериментально отриманих даних (часова еволюція спектрів випромінювання плазми, осцилограм струму та напруги), визначення температури та концентрації електронів, розрахунок рівноважного складу плазми, підготовка тексту публікації.

21*. **Murmantsev, O.O.**, Ninyovskij, V.V., Veklich, A.M., Boretskij, V.F., & Apanasenko, V.P. (2024, August 21-24). Optical emission spectroscopy of underwater discharge plasma with admixtures of metal vapor. In *Proceedings of the 12th International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2024* (p. 156). Uzhhorod, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та аналіз спектрів випромінювання плазми підводного

розряду між гранулами міді з молібденом та обмідненого молібдену, визначення температури та концентрації електронів в плазмі відповідного типу розрядів, розрахунок співвідношення концентрацій компонентів плазми, підготовка тексту абстракту, підготовка стендової доповіді.