

## ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

**Свойства плазмы в плазматронах, используемых для определения примесей материалов**Г. И. Андреев,<sup>1,а</sup> В. Л. Бычков,<sup>2</sup> В. П. Шевелько<sup>1</sup><sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*<sup>2</sup> *Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53*

Поступила в редакцию 15.09.2022, после доработки 27.09.2022, принята к публикации 29.09.2022.

В работе проводится анализ эксперимента, в котором между угольным катодом и анодом зажигается дуговой разряд в аргоне. В область горения разряда, ограниченную кварцевым цилиндром, подается аргон. Свет от дугового разряда проходит через светофильтр и фокусируется на оптоволокне, по которому он передается в спектрометр. Анализ спектра показал, что температура в дуге составляет  $(9.8 \pm 1.5) \times 10^3$  К. Произведен расчет концентрации компонентов плазмы на основе уравнений Саха для атомов, электронов, ионов ArI и ArII. Оказалось, что основными частицами плазмы в эксперименте являются ArI.

**Ключевые слова:** плазма, плазматрон, дуговой разряд, уравнение Саха.  
УДК: 533.9.082.5. PACS: 52.25.Dg.

**ВВЕДЕНИЕ**

Плазматрон — газоразрядное устройство для получения низкотемпературной (порядка  $10^4$  К) плазмы в лабораторных условиях (см., например, [1]). Наиболее распространённый способ получения низкотемпературной плазмы — нагрев газа в дуговом разряде постоянного или переменного тока в плазматроне с линейной или коаксиальной схемой, в которой катод и анод имеют цилиндрическую форму с общей осью.

Плазматроны широко используются в современной технике: в сварке и резке металла, плазменном напылении, двигателях космических аппаратов, накачке мощных лазеров и др. В последнее время [2–4] они стали использоваться для определения примесей в углеродных материалах. Так в работах [2, 3] для обнаружения примесей применяется эмиссионный метод с использованием дуги постоянного тока. Этот подход является стандартом [2] в прямом элементном анализе углеродных материалов благодаря их специфическим свойствам, таким как нерастворимость, высокая электропроводность.

Требования к чистоте искусственных графитов в атомной энергетике довольно жесткие, содержание определенных элементов (В, Cd и некоторых лантаноидов) должно быть как можно ниже, поскольку их ядра имеют очень высокое сечение захвата нейтронов. Требования атомной энергетики также ограничивают содержание Cl, поскольку примеси хлора при облучении в реакторе имеют тенденцию к образованию долгоживущих (период полураспада около 300 000 лет) радионуклидов  $^{36}\text{Cl}$ , обладающих высокой гидрофильностью и легко вызывающих коррозию металлических деталей реактора [2]. Это же ограничение относится и к содержанию серы. Сера содержится в виде примеси в прекурсорах

искусственного графита — пеке и коксе, получаемых из природного углеводородного сырья, всегда серосодержащего. Сера оказывает очень существенное влияние на технологические характеристики углеродного материала, она изменяет свойства прекурсоров, воздействует на процесс термообработки материала, катализирует графитацию [3].

Целью настоящей работы является диагностика плазмы плазматрона, использованного в работах [2, 3], т.е. изучение свойств плазмы, не исследованных ранее, в частности температуры плазмы, и определение концентрации атомов и ионов по спектру излучения в области 905 – 970 нм. Плазматрон представлял собой плазму дугового разряда между двумя графитовыми электродами, куда подавался аргон из окружающего воздуха, так что плазма состояла в основном из электронов, атомов и ионов С, N, O и Ar. Спектральное разрешение спектра плазматрона составляло 0.1 нм в диапазоне от 190 нм до 1000 нм. Изучаемый спектр получен в работе [2], пока не опубликован и используется в настоящей работе с разрешения авторов [2].

**1. ЭКСПЕРИМЕНТ**

В ходе экспериментов [2, 3] использовалась установка, изображенная на рис. 1. Между графитовым катодом 1 радиусом  $r_1 = 1$  мм и анодом 2 радиусом  $r_2 = 3$  мм, расстояние между которыми  $h = 3$  мм, зажигается дуговой разряд 3 постоянного тока. Отожженные в печи электроды изготовлены из спрессованного графитового порошка. Для создания разрядной атмосферы используется устройство 5 — так называемая струя Столлвуда [5]. Разрядная камера ограничена специальным кварцевым цилиндром 4, который отделяет подающийся в камеру аргон от окружающего воздуха. В камеру подается аргон высокой чистоты 99,998% (ООО «Воздух» Ногинск, Россия) со скоростью  $V = 1$  л/мин.

<sup>а</sup> E-mail: aandreev.gi18@physics.msu.ru

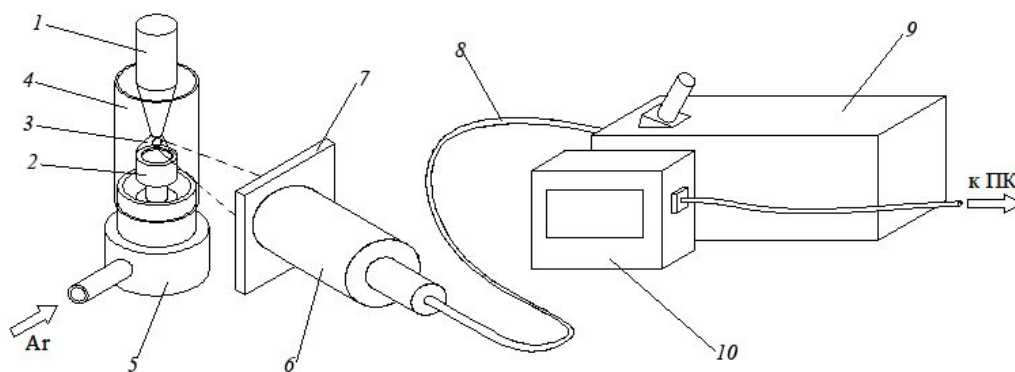


Рис. 1. 1 — катод, 2 — анод, 3 — дуговой разряд, 4 — кварцевый цилиндр, 5 — устройство ввода аргона в разрядный промежуток, 6 — рефокусатор, 7 — светофильтр, 8 — оптическое волокно, 9 — спектрометр МС300, 10 — система регистрации спектра

Спектры регистрировались с помощью компактного настраиваемого спектрометра 9 МС300 (ООО МОРС, Троицк, Россия) на основе вертикально-симметричной системы Эберта [6] с  $1200 \text{ мм}^{-1}$  дифракционной решеткой. В качестве детектора используется линейная КМОП матрица S13496N (Hamamatsu Photonics K.K. Japan), которая высокочувствительна к ближнему инфракрасному излучению и специально изготовлена без защитного кварцевого стекла для предотвращения возникновения помех в ближнем инфракрасном диапазоне. Система позволяет регистрировать спектры полосой пропускания 65 нм и разрешением 0.1 нм в спектральном диапазоне от 190 нм до 1000 нм.

В оптической системе использовался двухлинзовый кварцевый рефокусатор 6 с фокусным расстоянием  $F = 25 \text{ мм}$ , соединенный с оптическим волокном диаметром 400 мкм (ООО «Оптофайбер», Москва, Россия). Перефокусировка была настроена таким образом, чтобы только середина разрядного промежутка находилась в его поле зрения. Для блокирования спектров второго порядка использовался цветной светофильтр КС-19 7 с полосой пропускания 700 – 2500 нм (RG-19) (ООО «Электростекло», Москва, Россия).

Спектры регистрировались в режиме непрерывной серии кадров, длительность одного кадра в серии составляла 240 мс для получения максимальной чувствительности. Спектр был получен 1.07.2021 в ООО «ГрафитЭл–Московский Электродный Завод» Антоновым Д.О. [2].

## 2. ОТОЖДЕСТВЛЕНИЕ СПЕКТРА ИЗЛУЧЕНИЯ

В результате эксперимента на спектрометре МС300 в работе [2] был получен спектр, изображен-

ный на рис. 2, в области излучения 905–970 нм. По оси абсцисс отложена длина волны в нанометрах, по оси ординат отсчеты на спектрометре МС300.

Спектр излучения плазмотрона был отождествлен с помощью банка атомных данных NIST [7]. Отождествленные нами линии приведены в табл. 1. На спектре видны линии атомов аргона, углерода, кислорода и азота.

Погрешность определения интенсивности оценивалась, как разность между наибольшим значением и следующим за ним.

## 3. ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ ПЛАЗМОТРОНА ПО СПЕКТРУ ИЗЛУЧЕНИЯ

### 3.1. Определение температуры

Для определения температуры рассмотрим отношение интенсивностей двух различных спектральных линий одного элемента [8, 9]:

$$\frac{I_{mn}}{I_{pq}} = \frac{A_{mn} \nu_{mn} g_m}{A_{pq} \nu_{pq} g_p} \exp\left(\frac{E_p - E_m}{kT}\right). \quad (1)$$

Выражая (1) через температуру и переходя от частоты излучения к длине волны, получим

$$T = \frac{E_p - E_m}{k} \left[ \ln\left(\frac{I_{mn}}{I_{pq}}\right) - \ln\left(\frac{A_{mn} \lambda_{pq} g_m}{A_{pq} \lambda_{mn} g_p}\right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Температура плазмы (2) рассчитывалась по линиям аргона  $\lambda = 935.422 \text{ нм}$  и  $\lambda = 919.464 \text{ нм}$ . Она оказалась равна  $T = 9800 \text{ К}$ .

Погрешность вычисления температуры можно определить по формуле из [10]

$$S_T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial I_{mn}} \Big|_{I_{pq}} S_{I_{mn}}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial I_{pq}} \Big|_{I_{mn}} S_{I_{pq}}\right)^2},$$

$$S_T = \frac{E_p - E_m}{k} \left[ \ln\left(\frac{I_{mn}}{I_{pq}}\right) - \ln\left(\frac{A_{mn} \lambda_{pq} g_m}{A_{pq} \lambda_{mn} g_p}\right) \right]^{-2} \sqrt{\left(\frac{S_{mn}}{I_{mn}}\right)^2 + \left(\frac{S_{pq}}{I_{pq}}\right)^2}.$$

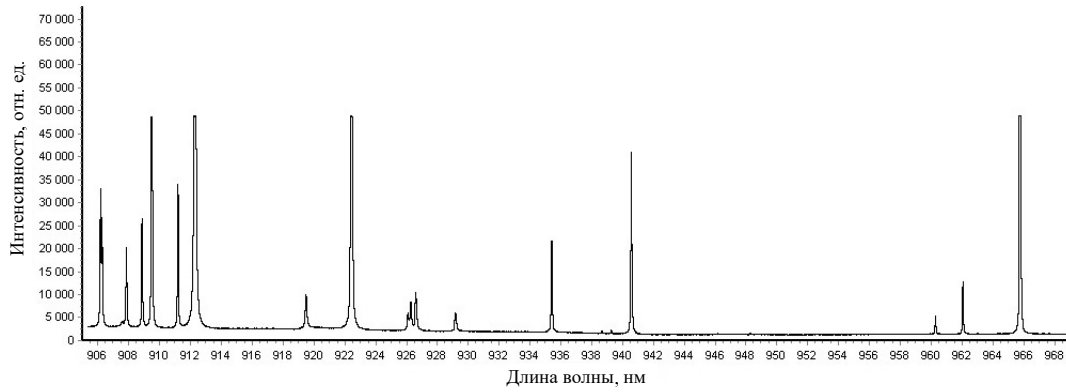


Рис. 2. Спектр излучения плазмы

Погрешность расчета оказалась равной

$$S_T = 1.5 \cdot 10^3 \text{ К,}$$

т.е. температура в плазме была

$$T = (9.8 \pm 1.5) \times 10^3 \text{ К}$$

### 3.2. Определение концентраций веществ в плазме

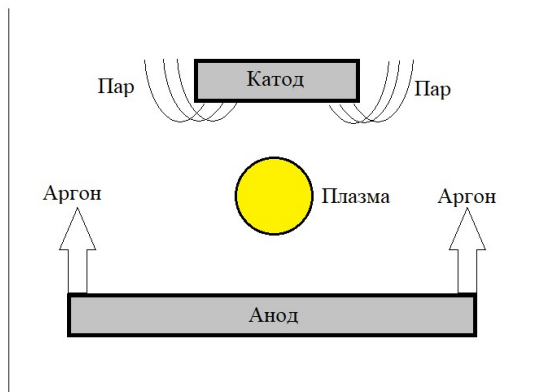


Рис. 3. Схема эксперимента: вынос частиц плазмы

В ходе эксперимента происходит испарение материала катода и анода. Но поток аргона направлен снизу вверх, поэтому испаряющийся с электродов углерод уносится этим потоком и уходит из открытой разрядной камеры (рис. 3). Спектр снимается из середины разрядного промежутка, в которую не попадает испарившийся с электродов углерод, и он не регистрируется в спектре в большом количестве. Относительную концентрацию частиц углерода в плазме можно получить, вычисляя отношение интенсивности линии углерода к интенсивности линии аргона. Тогда отношение концентраций [11]

$$\frac{N_C}{N_{Ar}} = \frac{I_C \lambda_{CAr} g_{mAr} g_{0C}}{I_{Ar} \lambda_{Ar} A_C g_{mC} g_{0Ar}} e^{\frac{E_C - E_{Ar}}{kT}}$$

Отношение концентраций атомов углерода к атомам аргона получается равным:

$$\frac{N_C}{N_{Ar}} = 2.3 \times 10^{-8}.$$

Аналогично вычисляя отношения концентраций кислорода и азота к аргону, получаем  $\frac{N_N}{N_{Ar}} = 4.2 \times 10^{-5}$ ,  $\frac{N_O}{N_{Ar}} = 2.1 \times 10^{-3}$ .

Погрешность относительных концентраций выражается формулой из [10]

$$S_{N_C/N_{Ar}} = \sqrt{\left(\frac{\partial N_C/N_{Ar}}{\partial I_C} \Big|_{I_{Ar}, T} S_{I_C}\right)^2 + \left(\frac{\partial N_C/N_{Ar}}{\partial I_{Ar}} \Big|_{I_C, T} S_{I_{Ar}}\right)^2 + \left(\frac{\partial N_C/N_{Ar}}{\partial T} \Big|_{I_{Ar}, I_C} S_T\right)^2},$$

$$S_{N_C/N_{Ar}} = \frac{N_C}{N_{Ar}} \sqrt{\left(\frac{S_{I_C}}{I_C}\right)^2 + \left(\frac{S_{Ar}}{I_{Ar}}\right)^2 + \left(\frac{E_C - E_{Ar}}{kT^2} S_T\right)^2}$$

Погрешности для относительных концентраций различных газов равны

$$S_{N_C/N_{Ar}} = 1.8 \times 10^{-8}, \quad S_{N_N/N_{Ar}} = 1.3 \times 10^{-5},$$

$$S_{N_O/N_{Ar}} = 0.6 \times 10^{-3}.$$

Поскольку дуговой разряд происходит в открытом сосуде, поэтому давление в разрядной камере можно считать атмосферным  $p = 101$  кПа. Тогда абсолют-

ная концентрация частиц равна

$$n = \frac{p}{kT},$$

$$n_{Ar} = (7.5 \pm 1.4) \times 10^{23} \text{ м}^{-3}. \quad (3)$$

Значение, полученное в выражении (3), оказываются близкими к результатам, полученным в [12].

Тогда концентрации других компонентов плазмы равны  $n_C = (1.7 \pm 1.3) \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$ ,  $n_N = (3.2 \pm 1.1) \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ,  $n_O = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ .

Погрешности вычислялись по формулам из [10]

$$S_{n_{Ar}} = n_{Ar} \frac{S_T}{T},$$

$$S_{n_C} = n_C \sqrt{\left(\frac{S_{n_{Ar}}}{n_{Ar}}\right)^2 + \left(\frac{S_{N_C/N_{Ar}}}{N_C/N_{Ar}}\right)^2}.$$

### 3.3. Определение концентраций ионов ArII и СИ

Запишем уравнение Саха [13] для ионизации аргона в предположении об установлении ЛТР в плазме

$$\frac{n_{Ar^+} \cdot n_e}{n_{Ar}} = \frac{g_{Ar^+} \cdot g_e}{g_{Ar}} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{I}{kT}}.$$

Потенциал ионизации аргона равен [7]

$$I = 15.760 \text{ эВ.}$$

Статвеса атома и иона соответственно равны [7]  $g_{Ar} = 1$ ,  $g_{Ar^+} = 4$ .

В квазинейтральной плазме концентрация ионов равна концентрации электронов

$$n_{Ar^+} = n_e. \quad (4)$$

Тогда вычислим концентрацию ионов аргона в разряде

$$n_{Ar^+} = (5.2 \pm 0.8) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}. \quad (5)$$

Погрешность вычислялась по формуле из [10]

$$S_{n_{Ar^+}} = n_{Ar^+} \times \sqrt{\left(\frac{S_{n_{Ar}}}{2 n_{Ar}}\right)^2 + \left(\frac{I}{2 kT^2} + \frac{3}{4T}\right)^2 S_T^2}.$$

Значение, полученное в выражении (5), оказываются близкими к результатам, полученным в [12].

Запишем уравнение Саха [13] для ионизации углерода

$$\frac{n_{C^+} \times n_e}{n_C} = \frac{g_{C^+} \times g_e}{g_C} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{I}{kT}}. \quad (6)$$

Потенциал ионизации углерода равен [7]  $I = 11.260$  эВ. Статвеса атома и иона соответственно [7]  $g_C = 1$ ,  $g_{C^+} = 2$ .

Концентрация электронов из (4) и (5) равна  $n_e = (5.2 \pm 0.8) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ .

Тогда вычислим концентрацию ионов углерода из (6)  $n_{C^+} = (9 \pm 7) \times 10^{13} \text{ м}^{-3}$ .

Погрешность вычислялась по формуле из [10]

$$S_{n_{C^+}} = n_{C^+} \cdot \sqrt{\left(\frac{S_{n_C}}{n_C}\right)^2 + \left(\frac{S_{n_{Ar^+}}}{n_{Ar^+}}\right)^2 + \left(\frac{I}{kT^2} + \frac{3}{2T}\right)^2 S_T^2}.$$

Чтобы отклонения от модели ЛТР, обусловленные излучением, были меньше 10%, частота спонтанных переходов должна быть по крайней мере в 10 раз меньше частоты переходов, обусловленных столкновениями. Это означает [14], что для всех уровней  $p$  и  $q$  должно выполняться условие

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{18} T^{1/2} E_{pq}^3 \text{ м}^{-3}. \quad (7)$$

Здесь  $T$  — температура плазмы в кельвинах,  $n_e$  — концентрация электронов в  $\text{м}^{-3}$ ,  $E_{pq}$  — потенциал возбуждения с уровня  $q$  на уровень  $p$  в эВ. В условиях эксперимента условие (7) выполняется,

$$n_e = n_{Ar^+} = 5.2 \times 10^{21} \text{ м}^{-3} > 1.47 \times 10^{18} \text{ м}^{-3},$$

т.е. использование предположения об ЛТР выполняется

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был исследован спектр излучения аргоновой плазмы в области 905 – 970 нм в плазматроне ООО «ГрафитЭл–Московский Электродный Завод». На основе данных предоставленных авторами работы [2] были определены следующие параметры разряда.

1. Спектр был отождествлён с помощью банка атомных данных NIST [7]. В спектре были обнаружены линии атомов аргона, углерода, азота и кислорода, они представлены в табл.1.
2. Из спектральных данных на основе предположения о ЛТР в плазменной дуге определена температура плазмы, которая оказалась равной  $T = (9.8 \pm 1.5) \times 10^3$ .
3. По спектрам плазменной области были определены концентрации атомов ArI, CI, NI, OI они оказались равны

$$n_{Ar} = (7.5 \pm 1.4) \times 10^{23} \text{ м}^{-3},$$

$$n_C = (1.7 \pm 1.3) \times 10^{16} \text{ м}^{-3},$$

$$n_N = (3.2 \pm 1.1) \times 10^{19} \text{ м}^{-3},$$

$$n_O = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{20} \text{ м}^{-3}.$$

Таким образом атомы аргона являются основным компонентом плазмы.

4. На основе решения уравнений Саха для плазмы Ag и C определена концентрация основных ионов

$$n_{Ar^+} = (5.2 \pm 0.8) \times 10^{21} \text{ м}^{-3},$$

$$n_{C^+} = (9 \pm 7) \times 10^{13} \text{ м}^{-3}.$$

5. Качественный анализ геометрии термических потоков показал, что в условиях эксперимента происходит испарение материала катода и его вынос потоками газа. Поэтому не весь испаренный с электродов углерод попадает в область, в которой регистрируется спектр.
6. Условие применимости модели ЛТР выполнено.

В условиях эксперимента наличие примесей в электродах не обнаружено.

Полученные в ходе работы результаты позволяют судить о свойствах плазмы в плазматронах, используемых для исследования примесей в углеродных материалах и могут быть использованы для уточнения данных, полученных в [2].

Авторы выражают искреннюю благодарность Антонову Дмитрию Олеговичу (ООО «ГрафитЭл–Московский электродный завод») за предоставленные материалы и полезные обсуждения работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков М.Ф. Электродуговые нагреватели газа (плазматроны). М.: Наука, 1973.
2. Antonov D., Silkis E., Shilo D., Krashenninnikov V., Zuev B. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, November 2021.
3. Антонов Д.О., Силькис Э.Г., Зув Б.К. // *Журнал аналитической химии*. 2021. **76**, N 5. P. 413.
4. Тюрин Д.А., Силькис Э.Г., Савинова Е.Н. // *Журнал аналитической химии*. 2018. **73**, N 5. P. 1.
5. Raziunas V., Loseke W.A., Grove E.L. // *Applied Spectroscopy*. 1966. **20**, N 6. P. 395.
6. Орешенкова Е.Г. *Спектральный анализ: Учебник для техникумов*. М.: Высшая школа, 1982.
7. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD TEAM NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9). 2021. [Электронный ресурс] National Institute of Standards and Technology: [сайт]. [2021]. URL: <https://physics.nist.gov/asd>.
8. Черников В.А. *Диагностика импульсной плазмы*. Москва: Физический факультет МГУ, 2004.
9. Савинова Е.Н., Сукач Ю.С., Колесов Г.М., Тюрин Д.А. // *Журнал аналитической химии*. 2015. **70**, N 5. P. 502.
10. Митин И.В., Русаков В.С. *Анализ и обработка экспериментальных данных*. М.: Физический Факультет МГУ, 2002.
11. Мандельштам С.Л. *Введение в спектральный анализ*. М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1946.
12. Древесин С.В., Донской А.В., Гольдфарб В.М. *Физика и техника низкотемпературной плазмы*. М.: Атомиздат, 1972.
13. Shevelko V.P. *Atomic processes with highly charged ions*. Max Planck Institute for Nuclear Physics. Heidelberg, 2001.
14. Хаддлстоун Р., Леонард С. *Диагностика плазмы*. М.: Мир, 1967.

### Plasma Properties in Plasmatrons for the Determination of Impurities in Materials

G. I. Andreev<sup>1,a</sup>, V. L. Bychkov<sup>1</sup>, V. P. Shevelko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of physical electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Science, Moscow 119991, Russia*  
E-mail: <sup>a</sup>[andreev.gi18@physics.msu.ru](mailto:andreev.gi18@physics.msu.ru)

In this paper, an experiment has been analyzed in which an arc discharge in argon was ignited between a carbon cathode and an anode. Argon was supplied to a discharge combustion region bounded by a quartz cylinder. The radiation of the arc discharge passed through a light filter and was focused on an optical fiber and then transmitted to the spectrometer through it. Spectral analysis showed that the temperature within the arc in these experimental conditions is  $(98 \pm 1.5) \times 10^3$  K. The concentration of the plasma components was calculated based on the Saha equation for atoms and electrons, as well as for ArI and ArII ions. It was found that ArI ions are the primary plasma particles in the experiment.

*Keywords:* plasma, plasmatrons, arc discharge, Saha equations.

PACS: 52.25.Dg.

*Received 15 September 2022.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2022. **77**, No. 6. Pp. 840–845.

### Сведения об авторах

1. Андреев Глеб Игоревич — бакалавр физики, студент; e-mail: [andreev.gi18@physics.msu.ru](mailto:andreev.gi18@physics.msu.ru).
2. Бычков Владимир Львович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, доцент; e-mail: [bychvl@gmail.com](mailto:bychvl@gmail.com).
3. Шевелько Вячеслав Петрович — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: [shevelkovp@lebedev.ru](mailto:shevelkovp@lebedev.ru).