

## Спектроскопія плазми електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO

І. Л. Бабіч, В. Ф. Борецький, А. М. Веклич, Л. О. Крячко\*,  
А. В. Лебідь, Р. В. Семенишин

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна e-mail:van@univ.kiev.ua

\*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, e-mail:29min@ipms.kiev.ua

*Методами оптичної емісійної спектроскопії одержано параметри плазми вільно існуючого в повітрі електродугового розряду між композиційними електродами на основі срібла Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO. Проведено селекцію спектральних ліній атома цинку та їх спектроскопічних констант. Виконано також металографічні дослідження поверхні таких електродів після дії дугового розряду.*

**Ключові слова:** плазма електродугового розряду, композиційні Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електроди, склад плазми та вміст металів у розрядному проміжку.

### Вступ

Для виготовлення електродів та контактів комутуючих приладів електротехнічного призначення (реле, комутатори, розмикачі тощо) широко застосовуються композиційні матеріали на основі міді та срібла [1, 2]. Оскільки під час комутації у таких пристроях між електродами або контактами виникає електрична дуга, то саме тому дослідженням властивостей плазми цього типу розрядів приділяється велика увага. Зазначимо, що такі дослідження можуть мати ще одну досить важливу мету. Відомо, що визначення параметрів плазми методами оптичної спектроскопії неможливе без ретельного відбору випромінюваних спектральних ліній та впевненого знання їх спектроскопічних констант. Останні частіше визначають різними теоретичними розрахунками з певними наближеннями. Оскільки плазма дуги між композиційними електродами складається з атомів та іонів кількох елементів, її вивчення дає можливість перевірки спектроскопічних констант однієї з складових за умови, що константи іншої досить надійно визначені. Саме таким чином в роботі [3] при дослідженні плазми вільно існуючого дугового розряду між композиційними Ag—CuO електродами, спираючись на перевірені спектроскопічні константи ліній міді, були уточнені спектроскопічні константи окремих спектральних ліній срібла.

В даній роботі ставились такі завдання: дослідити параметри плазми розряду, що горить у повітрі між плавкими композиційними Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO (85 : 10 : 5 (% (мас.)) електродами при силі струму 3,5 та 30 А; провести селекцію спектроскопічних констант спектральних ліній цинку; дослідити процеси на поверхні електродів, які спричинені дією дугового розряду. Параметри плазми визначали методами оптичної емісійної спектроскопії, процеси на поверхні електродів — методами металографії.

### Експеримент

Об'єктом дослідження був електродуговий розряд, що ініціювався у повітрі між торцевими поверхнями не охолоджуваних Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродів. Саме такий розряд можна використати в якості моделі реальної дуги, що виникає між контактами чи електродами у комутуючих приладах електричних кіл. Діаметр циліндричних електродів складав 6 мм. Для запобігання краплеутворення електродного матеріалу застосовували імпульсний режим: імпульс струму 30 А накладався на “черговий” розряд слабого струму (3,5 А). Тривалість імпульсу — приблизно 30 мс. Досліджували квазістаціонарний режим.

Використані у роботі методи оптичної спектроскопії базувались на вимірюваннях інтенсивності та контурів випромінюваних спектральних ліній плазми. Оскільки дуговий розряд характеризується просторовою та часовою нестабільністю, застосовували метод однократної томографічної реєстрації випромінювання спектральних ліній [3, 4]. Швидкісне сканування просторових розподілів інтенсивності випромінювання у діапазоні 400—900 нм забезпечувала ПЗЗ-лінійка (B/W) SONY ILX526A, яка містить 3000 пікселів. У комбінації із спектральним приладом вона дозволяла виконувати записи радіального розподілу випромінювання у середньому перерізі розряду

нестационарної дуги. Для керування процесом збору та обробки експериментальних даних використовували спеціально розроблений програмний інтерфейс.

Спектр випромінювання плазми досліджуваного розряду в інтервалі довжин хвиль 400—850 нм складається переважно із спектральних ліній атомів срібла та цинку (рис. 1). Слід зазначити, що, незважаючи на значну кількість оксиду олова в електродах (10%) у порівнянні із ZnO (5%), в спектрі випромінювання плазми лінії цього елемента майже повністю відсутні.

### Результати та їх обговорення

Температуру плазми визначено методом діаграм Больцмана із залученням спектральних ліній атома срібла та їх спектроскопічних констант [3] (табл. 1).

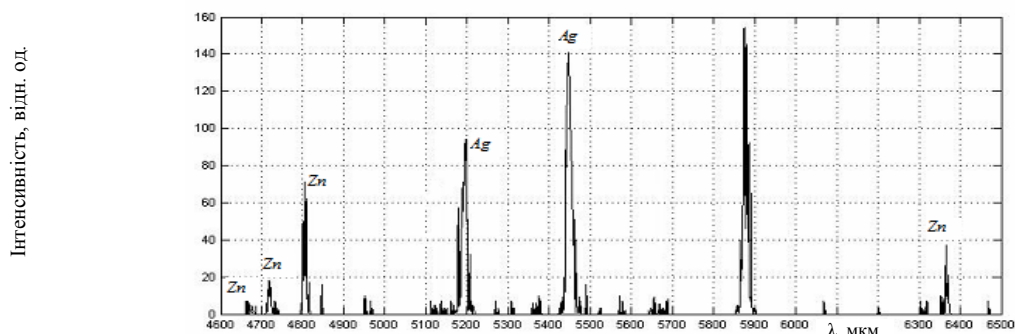


Рис. 1. Спектр випромінювання електродугового розряду у повітрі між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами.

**Т а б л и ц я 1.** Вибрані спектральні лінії атома срібла (довжина хвилі  $\lambda$ , яка відповідає переходу з верхнього рівня  $i$  на нижній  $j$ , статистичні ваги  $g_j$ , енергії рівнів  $E$  та сили осциляторів  $gf_{ji}$ )

$\lambda$ , мкм	Перехід $i \rightarrow j$	$g_j$	$g_i$	$E_j$ , eV	$E_i$ , eV	$gf_{ji}$
4055	$6d^2D \rightarrow 5p^2P$	2	4	3,66	6,72	0,2636
4476	$7s^2S \rightarrow 5p^2P$	2	2	3,66	6,43	0,0300
4668	$7s^2S \rightarrow 5p^2P$	4	2	3,78	6,43	0,0787
5209	$5d^2D \rightarrow 5p^2P$	2	4	3,66	6,04	1,0902
5465	$5d^2D \rightarrow 5p^2P$	4	6	3,78	6,05	2,0335
5472	$5d^2D \rightarrow 5p^2P$	4	4	3,78	6,04	0,3640
7688	$6s^2S \rightarrow 5p^2P$	2	2	3,66	5,28	0,2392
8274	$6s^2S \rightarrow 5p^2P$	4	2	3,78	5,28	0,1367

Оскільки в спектрі впевнено спостерігаються також лінії атома цинку, з'являється додаткова можливість визначити температуру плазми із залученням спектральних ліній ZnI і, як наслідок, перевірити надані в літературі їх спектроскопічні константи. В табл. 2 подано вибрані з різних літературних джерел окремі лінії ZnI та їх спектроскопічні константи.

На рис. 2 наведено діаграми Больцмана для визначення температури плазми в осевій точці середнього перерізу плазми вільно існуючого електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO при струмі 3,5 та 30 А із залученням спектральних ліній та їх спектроскопічних констант атомів срібла [3] та цинку [5—10]. Видно, що не всі спектроскопічні константи ZnI із різних джерел відповідають визначеному за лініями срібла нахилу на діаграмі. Отже, в подальшому були залишені лише ті спектроскопічні константи ліній ZnI (табл. 3), для яких обчислена заселеність рівнів в усіх досліджуваних режимах найкраще співпадає з визначеною прямою із залученням спектральних ліній AgI.

На рис. 3 подано радіальні розподіли температур вільно існуючої плазми у повітрі між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами при силі розрядного струму 3,5 та 30 А. Температури визначено як методом діаграм Больцмана із залученням спектральних ліній AgI, так і альтернативним методом відносних інтенсивностей спектральних ліній AgI 405,5 та 768,1 нм. Як видно на рис. 3, розраховані за різними методами температури плазми добре узгоджуються між собою, що свідчить про можливість застосування саме цих спектральних ліній та їх спектроскопічних констант для діагностики плазми електродугового розряду між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами у повітрі.

**Т а б л и ц я 2.** Вибрані спектральні лінії атома цинку (довжина хвилі  $\lambda$ , яка відповідає переходу з верхнього рівня  $i$  на нижній  $j$ , статистичні ваги  $g$ , енергії рівнів  $E$  та сили осциляторів  $g_{ifji}$ , або імовірність переходу  $g_{iA_{ij}}$ )

$\lambda$ , мкм	Перехід $i \rightarrow j$	$g_j$	$g_i$	$E_j$ , еВ	$E_i$ , еВ	$g_{iA_{ij}} \cdot 10^8$ с	$\log(g_{ifji})$	$\log(g_{ifji})$	$g_{iA_{ij}} /$ $g_{iA_{ij}(468,0)}$	$\log(g_{ifji})$	$g_{iA_{ij}} \cdot 10^8$ с
						[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
4680	$4^3P_0 \rightarrow 5^3S_1$	1	3	4,01	6,66	6	-0,82	-0,86	1	-0,82	0,42
4722	$4^3P_1 \rightarrow 5^3S_1$	3	3	4,03	6,66	15	-0,34	-0,38	3,04	-0,34	1,29
4810	$4^3P_2 \rightarrow 5^3S_1$	5	3	4,08	6,66	21	-0,14	-0,14	5,11	-0,14	2,01
6362	$4^1P_1 \rightarrow 4^1D_2$	3	5	5,80	7,74	—	0,15	0,16	—	0,16	2,37

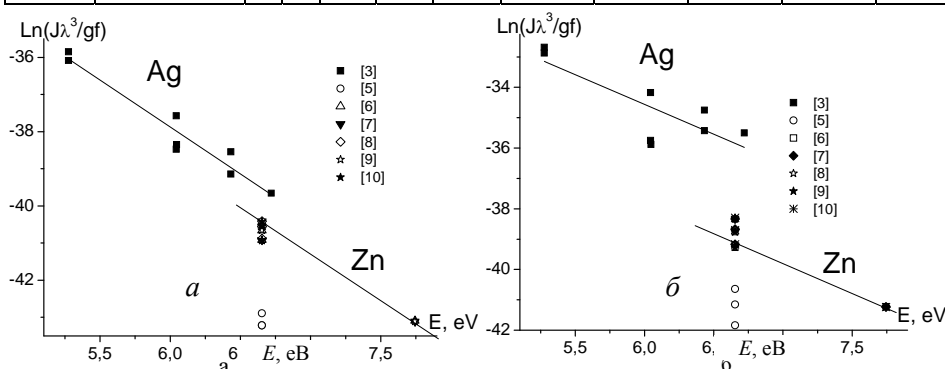


Рис. 2. Діаграми Больцмана для освої точки середнього перерізу плазми вільно існуючого електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO при силі струму 3,5 (а) та 30 А (б).

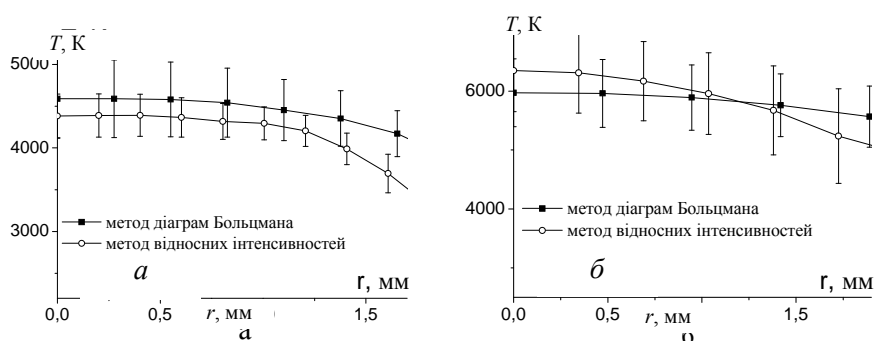


Рис. 3. Радіальні розподіли температур вільно існуючої плазми в повітрі між композиційними Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами при силі струму 3,5 (а) та 30 А (б), що визначені методом діаграм Больцмана (■) та методом відносних інтенсивностей (○).

**Т а б л и ц я 3.** Перелік рекомендованих для діагностики плазми з домішками цинку спектральних ліній ZnI та їх спектроскопічних констант

$\lambda$ , мкм	$\log(g_{ifji})$	Посилання
4680	-0,860	[7]
4722	-0,454	[8]
4810	-0,292	[8]
6362	-0,158	[7]

**Т а б л и ц я 4.** Спектральні лінії AgI і ZnI та константи їх розширення

Спектральні лінії	$\lambda$ , мкм	$w$ , нм $T = 5000$ К, $N_e = 10^{17}$ см <sup>-3</sup>	Посилання
AgI	4668	0,206	[12]
AgI	4476	0,190	[12]
ZnI	4722	0,534	[13]
ZnI	4810	0,654	[13]

Електронну концентрацію можна визначити із ширини спектральних ліній срібла, домінуючим механізмом розширення яких є квадратичний ефект Штарка. Контури спектральних ліній у

неоднорідній плазмі електродугового розряду із силою струму 30 А реєструвалися із застосуванням інтерферометра Фабрі—Перо (ІФП) [11]. На жаль, через слабку інтенсивність випромінювання спектральних ліній при силі струму 3,5 А за наявності в схемі ІФП та незначного уширення цих ліній (яке співпадає з величиною інструментального контуру установки) визначити електронну концентрацію за обраною методикою практично неможливо. У цьому випадку застосовували метод, запропонований в роботі [3]. В табл. 4 подано перелік обраних спектральних ліній AgI і ZnI та констант їх розширення  $w$ . У випадку домінуючого механізму розширення за рахунок квадратичного ефекту Штарка ці константи являють собою ширини спектральних ліній, нормовані на електронну концентрацію  $N_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температурі  $T = 5000 \text{ К}$ .

На рис. 4 наведено радіальні розподіли електронної концентрації при силі розрядного струму 3,5 та 30 А. Видно, що визначені за ширинами різних спектральних ліній результати обчислення співпадають з достатньою точністю в межах 2 мм вздовж радіуса.

У випадку, коли плазма перебуває у стані локальної термодинамічної рівноваги (ЛТР), її поведінку можна описати системою рівнянь, яка, в першу чергу, визначається сортом наявних у плазмі частинок. Для вільно існуючого у повітрі електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO, в першу чергу, до розгляду залучалися молекули, атоми та іони азоту та кисню.

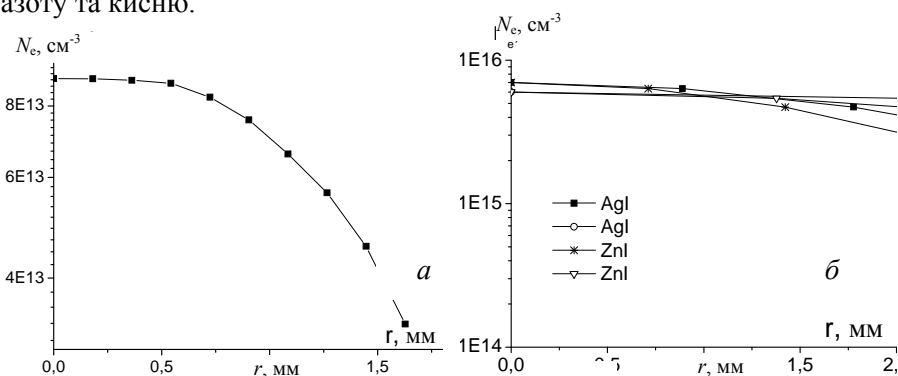


Рис. 4. Радіальні розподіли електронної концентрації плазми електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO при силі струму 3,5 (а) та 30 А (б).

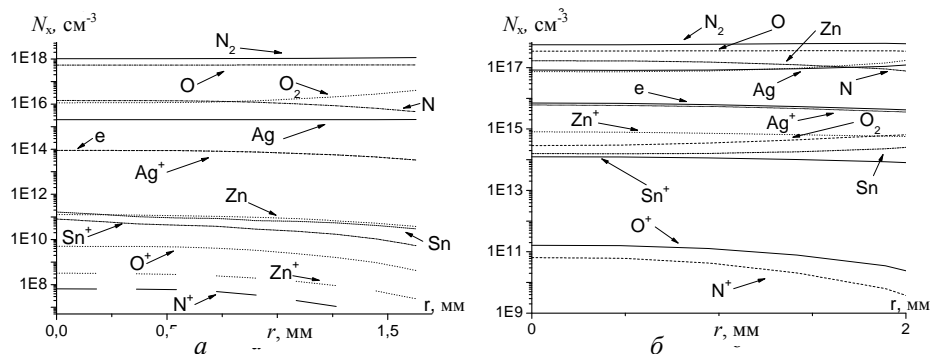


Рис. 5. Радіальні розподіли концентрацій складових плазми електродугового розряду у повітрі між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами при силі струму 3,5 (а) та 30 А (б).

Крім того, внаслідок термічної дії розряду на електроди в такій плазмі будуть присутні атоми та іони срібла, олова та цинку. Отже, система рівнянь буде складатись з п'яти рівнянь Саха для атомів азоту, кисню, срібла, олова та цинку, двох рівнянь дисоціації для молекул азоту та кисню, рівнянь електронейтральності та ідеального газу і співвідношення між кількістю частинок азоту та кисню у повітрі. Таким чином, маємо 10 рівнянь, в яких, крім  $T$  та  $N_e$ , 12 невідомих. Щоб знайти рішення такої системи, тобто вміст усіх складових плазми, необхідно додатково залучити ще дві залежності. Для цього можна використати відношення концентрацій атомів срібла та олова і срібла та цинку. Останні досить легко визначити із співвідношень інтенсивностей відповідних спектральних ліній AgI, SnI та ZnI. Результати розрахунку радіального розподілу компонентів плазми вільно існуючого електродугового розряду між композиційними електродами Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO при силі струму 3,5 та 30 А у випадку ЛТР подані на рис. 5.

Наявність фізично обґрунтованого розв'язку системи рівнянь свідчить про те, що плазма може перебувати в стані ЛТР при обох значеннях розрядного струму. З розрахованого складу плазми можна визначити вміст срібла ( $X_{Ag}, \% = (N_{Ag} + N_{Ag+}) \cdot 100 / \sum N_i$ ), цинку ( $X_{Zn}, \% = (N_{Zn} + N_{Zn+}) \cdot 100 / \sum N_i$ ) та олова ( $X_{Sn}, \% = (N_{Sn} + N_{Sn+}) \cdot 100 / \sum N_i$ ) в плазмі. Відсутність розв'язку системи рівнянь на відстані більшій, ніж 2 мм від осі, вказує на те, що на периферії розряду рівновага порушується.

На рис. 6 та 7 представлено радіальні розподіли вмісту Ag, Zn та Sn в плазмі при розрядному струмі 3,5 та 30 А. Зазначимо, що при вмісті оксиду цинку 5% в складі електродів вміст парів цинку в міжелектродному проміжку дугового розряду при силі струму 30 А одного порядку із вмістом срібла і на два порядки більше, ніж олова (при вмісті оксиду олова в електродах 10%). Аналогічна залежність спостерігається й при розрядному струмі 3,5 А (табл. 5).

Внаслідок термічної дії розряду електроди розігріваються і оксиди цинку і олова потрапляють у міжелектродний проміжок. Оксид цинку при температурі приблизно 1400 °С повністю дисоціює [14]. Щодо SnO<sub>2</sub>, то вважається, що ця сполука термічно стійка [14]. При силі струму 3,5 А, коли температура електродів порівняно невисока, в плазмі невеликий вміст як олова, так і цинку (див. рис. 5, а та 6, б). При зростанні струму температура електродів підвищується і вміст металів в плазмі зростає. Зазначимо, що вміст цинку у плазмі стає порівняним із вмістом срібла. Оскільки потенціал іонізації цинку досить високий (9,34 еВ) у порівнянні з оловом та сріблом, він починає переймати на себе роль буферного газу. Тобто хоча його вміст у плазмі досить значний, проте провідність забезпечується саме іонізацією срібла.

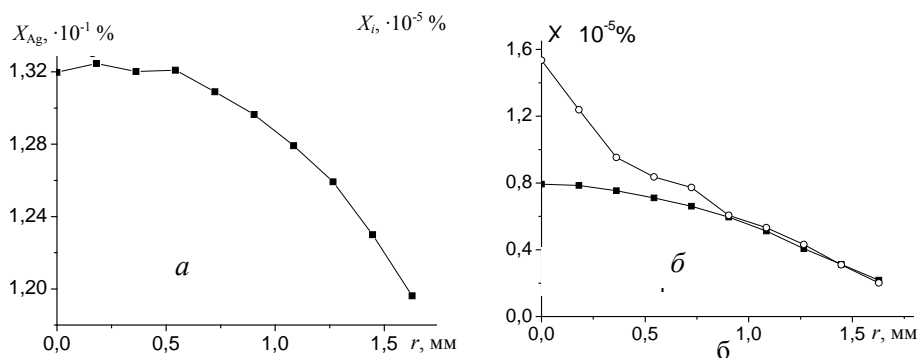


Рис. 6. Радіальний розподіл вмісту срібла (а) та олова (○) і цинку (■) (б) в плазмі електродугового розряду між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами при силі струму 3,5 А.

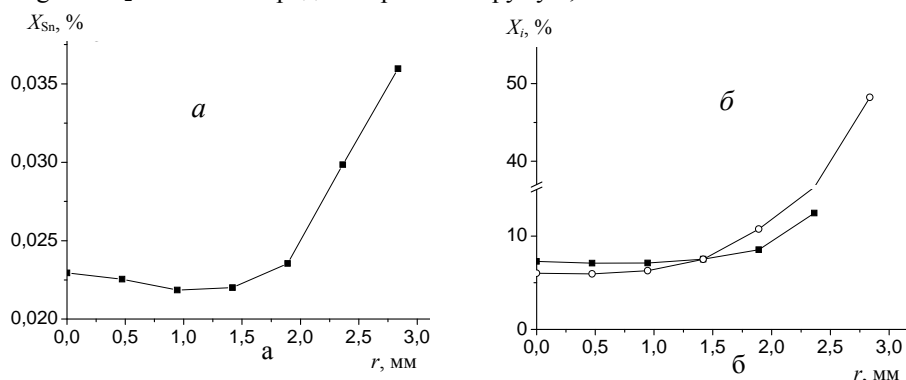


Рис. 7. Радіальний розподіл вмісту олова (а) та срібла (■) і цинку (○) (б) в плазмі електродугового розряду між Ag—SnO<sub>2</sub>—ZnO електродами при силі струму 30 А.

**Т а б л и ц я 5. Співвідношення вмісту металів в складі електродів та плазмі при різних розрядних струмах на осі плазми**

Умови визначення	$X_{Sn}/X_{Ag}$	$X_{Zn}/X_{Ag}$
В електродах	1 : 8,5	1 : 17
В плазмі ( $I = 3,5$ А)	1 : 13 000	1 : 7200
В плазмі ( $I = 30$ А)	1 : 300	1 : 0,74

Дослідження робочих поверхонь електродів підтвердило, що під дією дугового розряду відбувається активне випаровування складових електродного матеріалу (рис. 8). Підвищення сили струму до 30 А посилює сублімацію і розкладання оксидів не лише в зоні дії розряду (рис. 8, *a*), але й на при-леглих ділянках (рис. 8, *б*), чому сприяє досить слабкий зв'язок між фазовими складовими в композиції. При цьому як в об'ємі перенесеної маси матеріалу, так і в приповерхневих шарах, лише частково уражених розрядом, оксидні фази практично відсутні (рис. 8, *в*, *г*). Проте наявність їх металевої складової виявляється на зовнішній поверхні робочих шарів (рис. 9).

Металографічний аналіз структури електродів свідчить, що порівняно з оксидом олова фаза оксиду цинку більш дисперсна і рівномірно розподілена в срібній матриці композиційного матеріалу (рис. 10). На поверхні робочих шарів фаза, яка вміщує олово, схильна до ще більшого укрупнення (рис. 9, *a*), що посередньо може свідчити про формування металевого розплаву. Таке припущення підтверджується утворенням кристалів металевого цинку під дією розряду (рис. 11, *a*). Взагалі, неоднорідність умов, що складаються на робочих поверхнях під час тривалої комутації струму, викликає різноманітний прояв реакції матеріалу на ці умови. Металографічне дослідження окремих ділянок поверхонь електродів може привести до висновку про формування на них подвійних розплавів металів або оксидів, які мають відмінний від срібла коефіцієнт термічного розширення, внаслідок чого відбувається розтріскування поверхневого шару (рис. 11, *a*, *б*). На значній частині ураженої розрядом поверхні відмічається рост дендритів різного типу (рис. 11, *в*, *г*), що можливо викликано формуванням евтектик і таке інш.

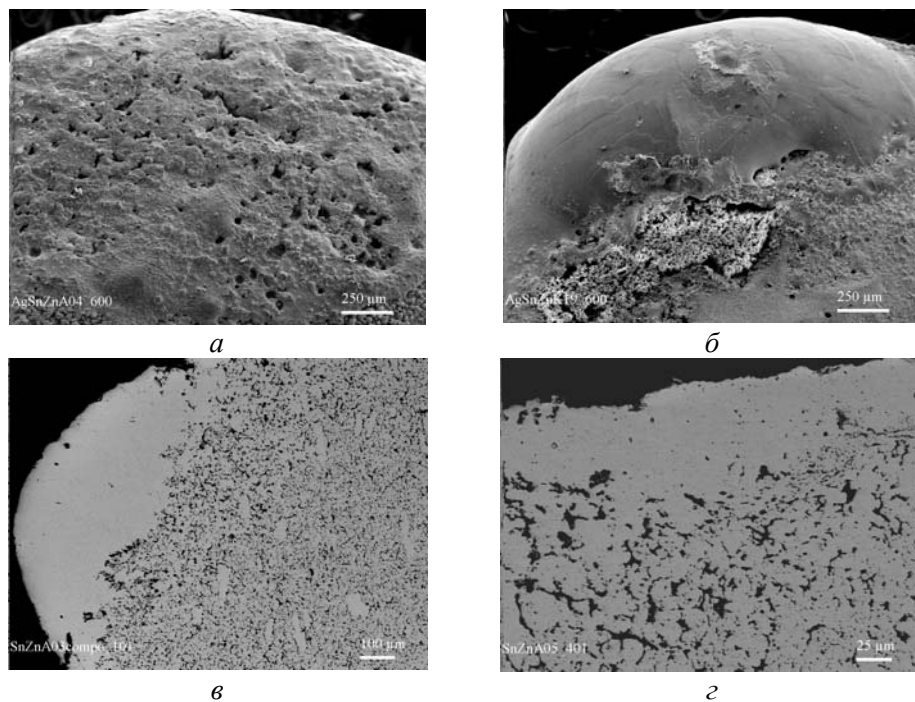


Рис. 8. Зовнішній вигляд (*a*, *б*) і мікроструктура (*в*, *г*) робочих шарів аноду (*a*, *в*, *г*) і катоду (*б*).

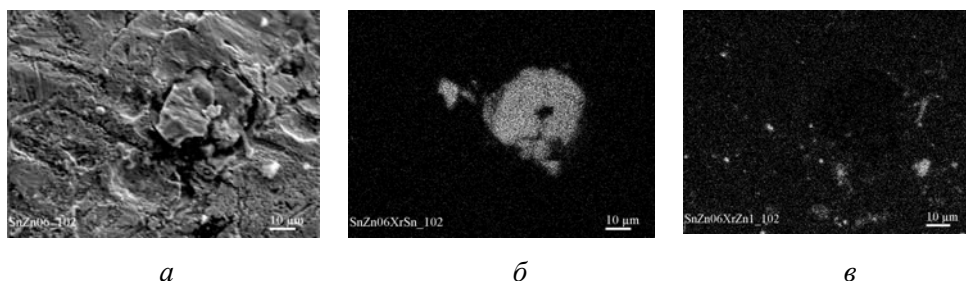


Рис. 9. Розподіл олова і цинку на поверхні ділянки робочого шару: *a* — зображення ділянки у вторинних електронах, *б*, *в* — в  $\text{SnK}_\alpha$ - і  $\text{ZnK}_\alpha$ -характеристичному рентгенівському випромінюванні відповідно.

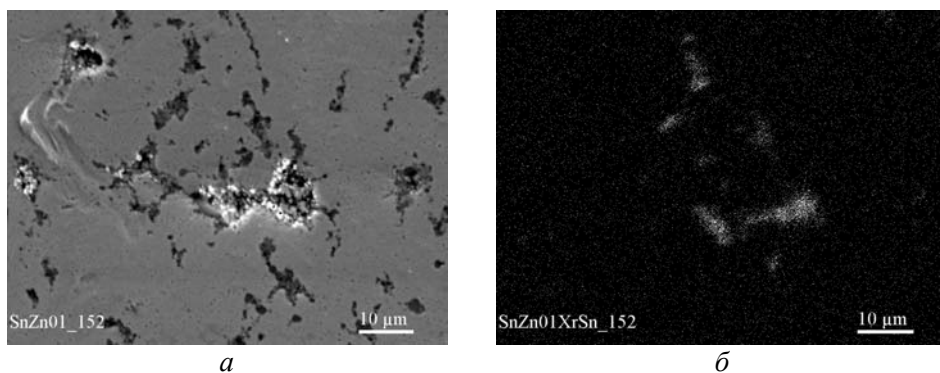


Рис. 10. Мікроструктура електродного матеріалу: *a* — у вторинних електронах; *б* — в  $\text{SnK}_\alpha$ -рентгенівському випромінюванні.

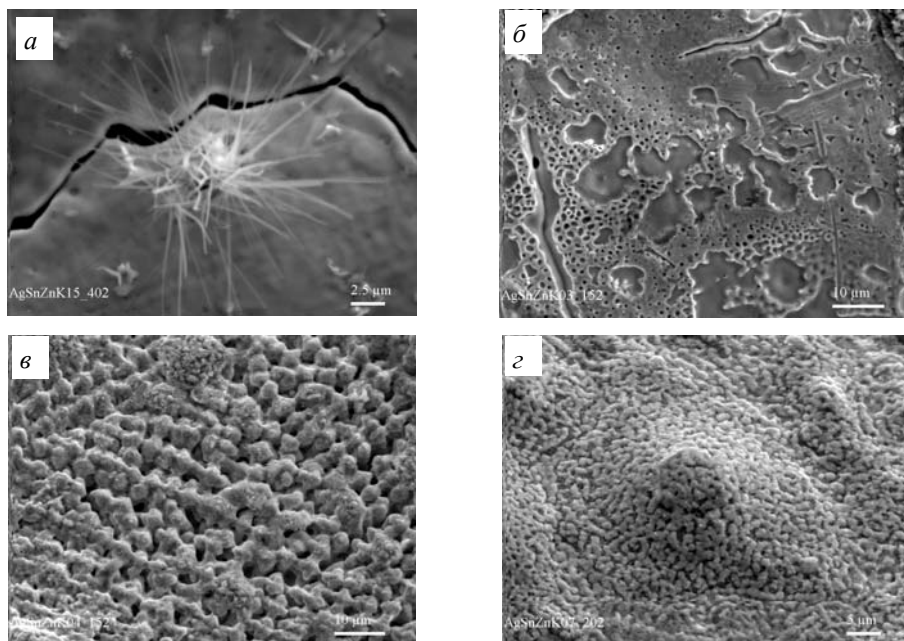


Рис. 11. Типові ділянки робочих поверхонь електродів.

### Висновки

Для діагностики плазми з парами цинку рекомендовані спектральні лінії  $\text{ZnI}$  та їх спектроскопічні константи.

Для визначення температури плазми електродугового розряду між  $\text{Ag—SnO}_2\text{—ZnO}$  електродами підтверджена можливість використання методу відносних інтенсивностей спектральних ліній  $\text{AgI}$  405.5—768.8 нм.

Незважаючи на те, що вміст оксиду цинку в електродах складає 5%, при підвищенні введеної у розряд потужності вміст цинку в плазмі стає порівняним із вмістом срібла.

Результати спектроскопічних і мікроскопічних досліджень дають підставу зробити висновок про те, що під дією дугового розряду на поверхні  $\text{Ag—SnO}_2\text{—ZnO}$  електродів створюються різні умови потрапляння компонентів у міжелектродний проміжок, що потребує більш детального їх вивчення.

1. Минакова Р. В., Кресанова А. П., Чураков М. М., Хоменко Е. В. Тенденции развития технологий изготовления композиционных материалов и контактов из них // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1998. — С. 5—19.
2. Буткевич Г. В., Белкин Г. С., Ведешенков Н. А., Жаворонков М. А. Электрическая эрозия электрических контактов и электродов. — М.: Энергия, 1978. — 256 с.
3. Бабіч І. Л., Борецький В. Ф., Веклич А. М. та ін. Спектроскопія плазми електродугового розряду між композитними електродами  $\text{Ag—CuO}$  // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2010. — С. 82—115.
4. Веклич А. М., Осідач В. Є. Методика спектроскопічної діагностики плазми електричної дуги // Вісник Київського ун-ту імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка. — 2003. — Вип. 5. — С. 12—14.
5. Geller M., Altman D. E., Barstow G. J. // Appl. Optics. — 1972. — 11. — P. 1439—1441.



6. *Smith P. L., Heize C., Esmond J. R., Kurucz R. L.* Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of *Kurucz R. L.*, <http://cfa-www.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>, accessed May 25, 2008.
7. *Komarovskiy V. A., Shabanova L. N.* Private Communication, 1992, <http://spectr-w3.snz.ru/new/index.phtml>, accessed May 25, 2008.
8. *Schuttevaer J. W., Smit J. A.* // *Phys. X.* — 1943. — No. 7. — P. 502—512.
9. *Shaikh Nek. M., Rashid B., Hafeez S. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2006. — **39**. — P. 1384—1391.
10. *Радциг А. А., Смирнов М. Б.* Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 345 с.
11. *Веклич А. М., Осідач В. Є.* Визначення електронної концентрації в плазмі електродугового розряду // Вісник Київського ун-ту імені Тараса Шевченка. Фізико-математичні науки. — 2004. — № 2. — С. 428—435.
12. *Dimitrijevic M. S., Sahal-Brechot S.* // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* — 2003. — **85**. — P. 269—290.
13. *Meenakshi Raja Rao P., Saraswathy P., Krishnamurty G. et al.* // *J. Phys.* — 1989. — **32**. — P. 627—639.
14. *Физико-химические свойства окислов:* (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 471 с.