

УДК 533.924

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ВАКУУМНЫМ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ

В. А. Степанов, д.ф.-м.н., профессор кафедры ОиТФ и МПФ РГУ имени С.А. Есенина;
vl.stepanov@rsu.edu.ru

А. И. Кудюкин, аспирант кафедры ОиТФ и МПФ РГУ имени С.А. Есенина; a.kudykin@rsu.edu.ru

Е. Н. Моос, д.т.н., профессор кафедры ОиТФ и МПФ РГУ имени С.А. Есенина; e.moos@rsu.edu.ru

Н. Б. Рыбин, к.т.н., кафедра микро- и нанoeлектроники РГРТУ; riebin@gmail.ru

А. Т. Ротт, директор ООО «Вакуумные технологии»; vacuum48@mail.ru

К. Е. Серёгин, аспирант кафедры ОиТФ и МПФ РГУ имени С.А. Есенина; k.seregina@rsu.edu.ru

В последние годы наметилась тенденция к использованию в вакуумных дугогасительных камерах электродов из различных сплавов с целью найти наилучший вариант долговечности и качества. Это связано с тем, что требования к свойствам и характеристикам контактных материалов противоречивы и не удается найти однородный металл, пригодный для контактов вакуумных дугогасительных камер. В связи с этим было решено выяснить, какие изменения происходят с составом и структурой электродов при их эксплуатации.

Целью работы является анализ пространственного перераспределения элементов в момент плавления в концентрационном профиле атомов меди от центра воздействия плазменной дуги к периферийным зонам с более низкой температурой. Данные, полученные при анализе изменения поверхностного рельефа, способствуют объяснению перераспределения элементного состава образца в процессе воздействия на него вакуумного дугового разряда.

Ключевые слова: вакуумная дуга, дугогасительная камера, эмиссия, многокомпозиционные сплавы, атомно-силовая микроскопия, рельеф поверхности, катодные пятна.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-64-2-128-131

Введение

Модифицирование поверхности в ионно-плазменных потоках изучалось в ряде работ. Однако остается малоизученной специфика такого рода процессов в условиях развития вакуумной дуги высокой энергетической плотности разряда [1-4]. Сплавы Cu-Cr (40 %) нашли широкое применение для электродов вакуумных дугогасительных камер [5-9]. При, казалось бы, значительной продолжительности исследования вакуумного дугового разряда теплофизические процессы, происходящие при этом на электродах, до сих пор мало изучены, в частности, нет информации об изменении состава и морфологии на поверхности электродов (рисунок 1), что позволяет лишь делать предположения о допустимых величинах взаимосвязанных напряженностей полей, температур и плотностей токов [8]. Отсутствие такой информации не позволяет целенаправленно совершенствовать конструкционные и технологические характеристики данных приборов.

Основной задачей представляемой работы является изучение возможных физико-химических процессов, происходящих на электродах камер в условиях интенсивного и многократного воздействия плазменного разряда.

Форма рельефа поверхности при его формировании в большой мере зависит от примесей сплавов, в частности, тугоплавких элементов с большой энергией сублимации.

Рельеф поверхности, как было доказано [3], способен сильно влиять на процесс распыления и плавления компонентов сплава при воздействии вакуумной дуги. С увеличением угла падения ионов, связанного с морфологическими особенностями поверхности, коэффициенты распыления и плавления снижаются (по сравнению с коэффициентами на неповрежденной поверхности). Это обусловлено тем, что лишь незначительная часть распыленных атомов покидает поверхность, а большая их часть осаждается на соседних выступах и склонах.

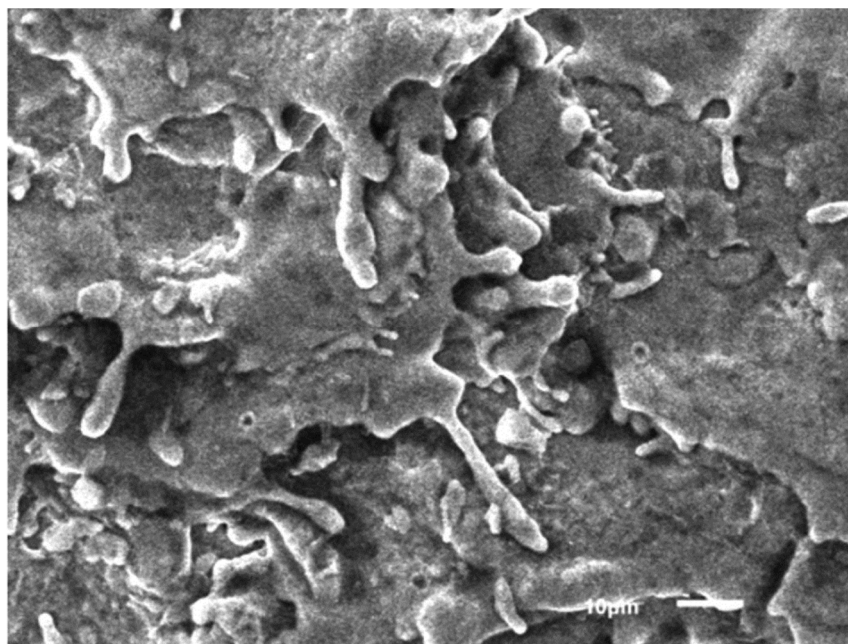


Рисунок 1 – Морфология расплавленной зоны

Расчет теплового фронта

Изменение рельефа поверхностных слоев также способно объяснить перераспределение элементного состава образца [3] в процессе воздействия на него вакуумного дугового разряда. Основным фактором изменений такого рода является преимущественное движение легкодиффундирующих веществ из объема образца на поверхность (в нашем случае – меди). Поэтому медью обогащаются области, в большей мере участвующие в процессе распыления, – верхние слои и область возвышенности, а в углубленных участках повышается концентрация тугоплавкого компонента (хрома).

Для определения теплового режима электродных материалов был проведен расчет распространения теплового фронта (изотермы T) из зоны воздействия дуги в объем в соответствии с дифференциальным уравнением:

$$\Delta T - \frac{k}{c\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где k – коэффициент теплопроводности, c – теплоемкость вещества, ρ – плотность вещества, Δ – оператор Лапласа, t – время.

Начальные и граничные условия (1):

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (2)$$

$$T|_{x=0} = T_0; T|_{x=L} = T_L, \quad (3)$$

где x и L – координаты, T_0 и T_L – температуры на поверхности и на глубине материала электрода.

С учетом параметров исследуемой вакуумной камеры (напряжение порядка 35 кВ и время воздействия дуги – 0,07 с) и удельной теплоемкости

сплава (279,73 Дж/кг*К) моделировалось распространение теплового фронта в объем исследуемого образца, представленное на рисунке 2.

Как показали ранние исследования [10], в момент нагрева и плавления происходит «растекание» меди от центра (точки воздействия плазменной дуги) к зонам с более низкой температурой.

Определение энергии Гиббса

Для оценки термодинамической возможности протекания химических процессов на поверхности сплавных электродов рассчитывалось изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) в окислительно-восстановительных процессах.

В частности, взаимодействия основных компонентов матрицы электродов Cu и Cr с кислородом (обнаруженным на поверхности [10]) и оксидами указывает на предпочтительность некоторых превращений в матрице электродного материала. Свободная энергия Гиббса (ΔG) при постоянном давлении определяется энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS) процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4)$$

Отрицательная величина энергии ΔG реакции определяет термодинамическую вероятность и направление протекания химических процессов. Действительно, при значениях $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ реакция термодинамически вероятна при любой температуре, а при условии $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ реакция термодинамически невозможна. В остальных случаях направление и возможность реакций будут зависеть от соотношения ΔH и $T\Delta S$. Чем больше модуль отрицательного значения ΔG , тем вероятнее течение процесса.

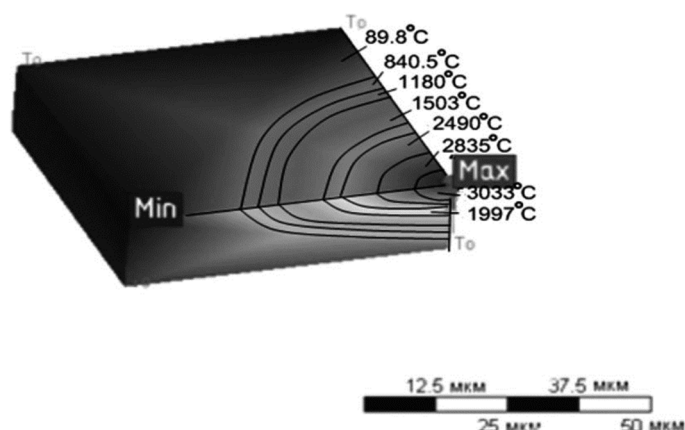


Рисунок 2 – Модельное представление распространения теплового потока в электроде (на рисунке представлены изотермы)

Энергия Гиббса для различных температур процессов

№	Реакция образования	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔG_{1000} , кДж/моль	ΔG_{1358} , кДж/моль	ΔG_{2130} , кДж/моль	ΔG_{3000} , кДж/моль
1	$4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$	-245,65	-194,8	-119	-12,1	108,4
2	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$	-268,57	-71,8	54,3	180,4	432,6
3	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$	-2118,19	-1692,2	-1402,7	-1116,09	-526,2
4	$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}$	-741,49	-574,9	-551,85	-528,8	-482,7
5	$3\text{CuO} + 2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$	-611,24	-659,6	-661,39	-665,25	-674,6

Основными элементами электродов являются Cu и Cr, хотя в составе образца обнаружены [10] и привнесенные неконтролируемые примеси (O, N, H). Из значений энтальпии и энтропии каждого возможного процесса в соответствии с уравнением (4), рассчитывались ΔG образования основных оксидов Cu и Cr при различных температурах (см. таблицу).

Из таблицы видно, что реакция образования № 1 (оксида одновалентной меди) маловероятна при высоких температурах. Это, в свою очередь, снижает вероятность вытеснения хромом меди из Cu_2O (реакция № 4) при высоких значениях ΔG (-741,49 ÷ -482,7 кДж/моль в зависимости от температуры). Хотя ΔG для образования оксида двухвалентной меди (реакция № 2) термодинамически менее вероятна по сравнению с образованием оксида хрома (реакция № 3), следует иметь в виду, что температура плавления Cu ниже (1085 °C против 1852 °C хрома), а концентрация кислорода в составе электродов невелика (5 % на поверхности и менее 0,05 % в массиве) [10]. В связи с этим медь раньше и в большей степени стремится окислиться, что объясняет выход (сегрегацию) атомов Cu из объема электрода на поверхность. Из ранней работы [10] стало понятно, что концентрация кислорода в процессе деградации электрода снижается практически в 2 раза

(с 5 % до 2,2 %). Это говорит об «удалении» кислорода из объема электрода вследствие связывания медью в начале химических процессов с последующей диффузией на поверхность и разрушением связей CuO при температуре, близкой к 2000 °C. Из результатов термодинамического анализа следует, что кислород концентрируется в области преобладания атомов меди и не регистрируется (в пределах чувствительности используемого метода анализа) в области концентрирования атомов хрома.

Заключение

Развитие рельефа в образце Cu-Cr при воздействии вакуумного дугового разряда на поверхность можно определить и описать процессами, сходными с развитием рельефа в сплавах Cu-Ni (работа [3]). Но надо отметить, что в случае Cu-Cr элементы большей частью концентрируются в однородные области меди и хрома. И появление таких областей усложняет дальнейшие процессы образования новой морфологии поверхности. Атомы хрома на меди начинают играть роль «примесных» так же, как и атомы меди на хrome. В первом варианте расплавление и распыление Cu становятся менее интенсивными по сравнению с Cr из-за увеличения объемной концентрации Cu.

Библиографический список

1. Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С., Севостьянова В. С. Известия РАН, Серия Физическая. 2014. Т. 78. № 6. С. 723.

2. Богомолова Л. Д., Борисов А. М., Красильникова Н. А., Куликаускас В. С., Машкова Е. С., Экштайн В. Известия РАН, Серия Физическая. 2002. Т. 66. С. 551.

3. Беграмбеков Л. Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии: учебное пособие. М: МИФИ, 2001.

4. Ерошкин М. В., Киселев Г. В., Моос Е. Н. Известия РАН, Серия Физическая. 2014. Т. 78. № 6. С. 686.

5. Бучин В. А., Зертсер М. П. Журнал технической физики. 1990. Т. 60. № 4. С. 92.

6. Бер Б. Я., Воронин А. В., Александров А. Е., Брунков П. Н., Борматов А. А., Гусев В. К., Демина Е. В., Новохацкий А. Н., Павлов С. И., Прусакова М. Д., Сотникова Г. Ю., Яговкина М. А. Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 3. С. 51.

7. Данилов М. Е. Вакуумные дугогасительные камеры: сб. статей. М, 2008. С. 68.

8. Репин П. Б., Егоров Н. В. Журнал технической физики. 2015. Т. 85. № 2. С. 48.

9. Селикатова С. М., Лукацкая И. А. Вакуумные дугогасительные камеры: сб. статей. М, 2008. С. 18.

10. Kudyukin A. I., Moos E. N., Rott A. T., Rybin N. B., Stepanov V. A. Proceeding of 11th International Vacuum Electron Sources Conference. 41 (2016).

UDC 533.924

MODIFICATION OF ELECTRODE SURFACE BY VACUUM ARC DISCHARGE

V. A. Stepanov, Dr. in physics and mathematics, full professor, RSU named for S. Yesenin, Ryazan; vl.stepanov@rsu.edu.ru

A. I. Kudyukin, post-graduate student, RSU named for S. Yesenin, Ryazan; a.kudyukin@rsu.edu.ru

E. N. Moos, Dr. in technical sciences, full professor, RSU named for S. Yesenin, Ryazan; e.moos@rsu.edu.ru

N. B. Rybin, PhD (in technical sciences), Ryazan state radio engineering university; riebin@gmail.ru

A. T. Rott, director, LLC «Vacuum technologies»; vacuum48@mail.ru

K. E. Seregin, post-graduate student, RSU named for S. Yesenin; k.seregin@rsu.edu.ru

*In recent years the tendency to use electrodes from different alloys in vacuum arc-extinguishing camera with the purpose to find the best option of longevity and quality has been observed. It is connected to the fact that requirements to contact materials are too contradictory and it isn't possible to find a uniform metal suitable for vacuum arc-extinguishing chamber contacts. We decided to clarify what happens to composition and structure of electrodes in case of their operation. **The aim of the work** is the analysis of essential spatial redistribution at melt moment in a concentration profile of copper atoms from the center of plasma arc influence to peripheral zones with lower temperature. Change in surface relief help to explain the redistribution of sample element composition under the influence of vacuum arc discharge.*

Key words: vacuum arc, arc-extinguishing camera, issue, multicomposition alloys, atomic and force microscopy, surface relief, cathode spots.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-64-2-128-131

References

1. Andrianova N. N., Borisov A. M., Virgilyev Yu. S., Mashkova E. S., Sevostyanova V. S. News of RAS Series Physical. 2014. Vol. 78, no. 6, pp. 723.

2. Bogomolova L. D., Borisov A. M., Krasilnikova N. A., Kulikauskas V. S., Mashkov E. S., Ekshtayn V. News of RAS Series Physical. 2002. Vol. 66, pp. 551.

3. Begrambekov L. B. Modification of a surface of solid bodies in case of the ionic and plasma influence. Manual, M: MEPhI, 2001.

4. Eroshkin M. V., Kiselyov, Moos E. N. News of RAS Series Physical. 2014. Vol. 78, no. 6, pp. 686.

5. Buchin V. A., Zertser M. P. Zhurnal of technical physics. 1990. Vol. 60, no. 4, pp. 92.

6. Voronin A. V., Alexandrov A. E., Baire B. Ya., Voronin A. V., Alexandrov A. E., Brunkov P. N., Bormatov A. A., Gusev V. K., Dyomina E. V., Novokhatsky A. H., Pavlov S. I., Prusakova M. D., Sotnikova G. Yu., Yagovkina M. A. Zhurnal of technical physics. 2016. Vol. 86, no. 3. P. 51.

7. Danilov M. E. The collection of articles «Vacuum dugogasitelny chambers». 2008, pp. 68.

8. Repin P. B., Egorov N. V. Log of technical physics. 2015. Vol. 85, no. 2, pp. 48.

9. Selikatova S.M., Lukatskaya I.A. The collection of articles «Vacuum dugogasitelny cameras». 2008. P. 18.

10. Kudyukin A. I., Moos E. N., Rott A. T., Rybin N. B., Stepanov V. A. Proceeding of 11th International Vacuum Electron Sources Conference. 41 (2016).