

УДК 621.316.933.064.4

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ КОНТАКТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

*В. И. Милых, д.т.н., проф., Т. П. Павленко, к.т.н., доц.
НТУ «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина
E-mail: khpravlenko@yandex.ru*

Рассмотрены процессы на поверхности электрических контактов, а именно: изменения свойств компонентов композиций с учетом изменения фазового состава за счет химических реакций, что приводит к изменению поверхностной и межфазной энергии. Показана связь между свойствами химических реакций и термодинамическими процессами, которые определяют свойства состояния системы: энтальпию испарения и энтальпию сублимации фаз компонентов.

Ключевые слова: поверхностная и межфазная энергия, термодинамические функции, фазовый состав; электрические контакты.

Введение. Вопрос применения новых композиций электрических контактов в силовых электрических аппаратах всегда является актуальным, т. к. это дает улучшение параметров и характеристик их срабатывания и уменьшение массогабаритных показателей конструкций, что приводит к экономии энергоресурсов.

Основным узлом электрических аппаратов является контактная система. Учитывая основные требования к электрическим аппаратам и, в частности, к контактам, многие исследователи идут по пути создания таких новых композиций электрических контактов, в которых применялись бы недорогостоящие, нетоксичные компоненты, имеющие высокую дугоустойчивость. Для того, чтобы определить идеальную композицию электрических контактов, исследователи данного направления пытаются найти решения, исходя из характеристик компонентов, например, обращают внимание на электропроводность, теплопроводность, температуру плавления и т. п. Однако, кроме перечисленных параметров, необходимо обратить внимание на процессы, происходящие как внутри композиции электрических контактов, так и на рабочей поверхности.

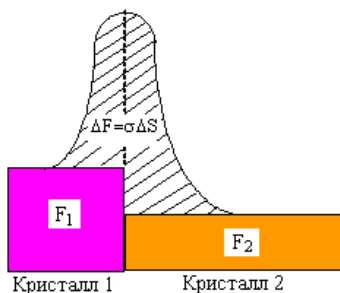


Рисунок 1 – Энергия в области межфазной границы

С учетом сложности данных процессов и их разнообразия необходимо идти поэтапным путем рассмотрения того или иного явления. В данной работе показано взаимодействие элементов композиции электрических контактов с термоэмиссионной активностью для силовых электрических аппаратов [1, 2].

Цель работы. На основе анализа физико-химических процессов, происходящих на поверхности электрических контактов, показать связь энер-

гий в области межфазных границ с применением параметров термодинамических функций.

Материал и результаты исследования. Характерной особенностью данного анализа является то, что рассматриваются физико-химические свойства элементов контактной композиции, основанные на применении основных положений физической химии, электрохимии, химии и фазного взаимодействия состава композиции электрических контактов. Все эти свойства и сопровождающие их процессы влияют на изменение фазового состояния элементов композиции электрических контактов и не являются простым изменением агрегатного состояния компонентов [3 – 5]. Электрические контакты для силовых аппаратов изготавливаются методом порошковой металлургии с элементами состава, близкими по свойствам, которые невозможно получить при сплавлении. Совокупность элементов разного состава и процентного содержания представляет собой композицию электрических контактов.

Элементы контактной композиции состоят из кристаллов, которые расположены как на поверхности, так и внутри самой композиции с периодичным расположением атомов кристаллической решетки. Связь любой выделенной внутри кристалла частицы насыщается связями рядом расположенных частиц. Для атомов, ионов или молекул, находящихся на поверхности, это насыщение уже не является всесторонним. Отсюда вытекают характерные энергетические изменения взаимодействия частиц в слоях, близких к слоям, расположенным на поверхности кристалла и на поверхности с граничащей средой.

Поверхностная энергия (поверхностная энтальпия) кристалла определяется как свободная энергия (свободная энтальпия), которую необходимо затратить для создания поверхности, т. е. ее можно рассматривать как избыток энергии (рис. 1)

Образование данной энергии происходит за счет разрыва связей атомов, ионов, молекул, из которых и состоят кристаллы компонентов композиции электрических контактов. Поэтому на поверхности как бы концентрируется энергия, а внутри кристалла силовые линии поля, относящиеся к какой-либо частице, компенсируются окружающими ее частицами, так что результирующая сила становится равной нулю.

Для кристаллов, находящихся на поверхности, симметрия силовых взаимодействий нарушается. Тогда общая энергия кристаллов равна $F_1 + F_2$ и представляет собой объемную составляющую. И если включить в энергетические расчеты поверхность контакта ΔS , то энергия всей системы повышается на величину $\sigma \Delta S$, которая представляет собой поверхностную составляющую. Таким образом, общая энергия всей системы определяется как

$$F = F_1 + F_2 + \sigma \Delta S.$$

Отсюда следует, что поверхностная энергия определяется как

$$\sigma = \frac{F - (F_1 + F_2)}{\Delta S},$$

т. е. разность $F - (F_1 + F_2)$ – доля свободной энергии ΔF , отнесенная к поверхности, тогда

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta S} \quad \text{или} \quad \Delta F = \Delta S \sigma.$$

Таким образом, величина ΔF представляет собой избыточную энергию поверхности раздела фаз (рис. 1, заштрихованная область).

Но кроме поверхностной энергии существует и межфазная энергия γ кристаллов компонентов, которая также связана с поверхностной энергией. Тогда в общем случае значения σ и γ определяются изменением свободной энергии (свободной энтальпии), происходящим при увеличении поверхности и границы раздела фаз:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{V, T, n_i}; \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p, T, n_i},$$

где n – число молей компоненты i , G – термодинамический потенциал кристалла, p , T , V – переменные величины: давление, температура, объем, определяющие свойства любой термодинамической системы.

С повышением температуры значения σ и γ уменьшаются.

Таким образом, свободная поверхностная или межфазная энергия связаны с известными термодинамическими функциями состояния, следующими из законов термодинамики.

Основой изменения фазового состава являются химические реакции, энергетикой которых управляют термодинамические процессы. На изменение свойства химических реакций при работе электрических контактов влияют энергия испарения, энергия сублимации и энергия плавления.

Связь между свойствами химических реакций и термодинамическими процессами отражена в следующих уравнениях.

Изменение свойства компонентов в химической реакции может быть представлено уравнением вида

$$K_z = \sum_j \mu_j K_z^j, \quad z = 1, 2, \dots; \quad z \neq 8,$$

где μ_j – мольная масса элементов, $j=1, 2, \dots$; z – число элементов; K_z^j – параметр, определяющий присутствие дополнительного элемента, участвующего в процессе, например, кислород и т. п.

Аналогично могут быть представлены и изменения термодинамических параметров, а именно: изменение энтальпии в этих процессах с учетом небольших поправок, связанных с изменением объема системы, что существенно, главным образом, для процессов испарения и сублимации [6]. Для энтальпии испарения при изменении объема ΔH_v и энтальпии сублимации ΔH_s (состояние превращения твердой фазы кристаллов в газообразную фазу при определенных значениях температуры и давления) применяются следующие уравнения:

$$\Delta H_v = \Delta' + \sum_{\alpha} \Delta H_{\alpha v} + \sum_{(\alpha, \beta)} \Delta H_{(\alpha, \beta)_v} + \dots;$$

$$\Delta H_s = \Delta' + \sum_{\alpha} \Delta H_{\alpha s} + \sum_{(\alpha, \beta)} \Delta H_{(\alpha, \beta)_s} + \dots,$$

где $\Delta' = \sum_j \mu_j RT$ – характеристическое уравнение объема системы, R – универсальная постоянная ($R = 8314,3 / \mu$).

Таким образом, уравнения термодинамики устанавливают общую аналитическую зависимость между термодинамическими функциями и их величинами. Аналогичную цепочку можно построить для определения энергий сублимации, испарения, плавления компонентов композиции электрического контакта.

Выводы. 1. Процессы, приводящие к изменению фазового состава компонентов на поверхности электрических контактов необходимо рассматривать не только с точки зрения повышения температуры, но и с точки зрения изменения энергии, обусловленной поверхностным и межфазным взаимодействием.

2. С помощью уравнений термодинамических функций, которые являются функциями состояния системы, можно определить свойства компонентов и возможные химические реакции, происходящие в композиции электрических контактов, зная ее фазовый состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыгина Т.П., Павленко Ю.П. Электрические контакты высокой эрозионной стойкости. Сб. научн. тр. "Низковольтные аппараты защиты и управления". – Харьков, ВНИИЭА, 1993. – С. 230-235.
2. Павленко Т.П. Контактные композиции повышенной дуговой стойкости для силовых электрических аппаратов. Вестник ХПИ, "Новые решения в современных технологиях". – Харьков.: ХПИ, 2000, № 84. – С.154-157.
3. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. М.: Атомиздат, 1976. – 205 с.
4. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
5. Вейцман Э.В. Квазитонная теория межфазовой области раздела и ее приложения. Пер. с англ. – М: Энергоатомиздат 1999. – 143 с
6. Павленко Т.П. Характеристики свойств кристаллов компонентов композиций контактов с учетом термодинамических параметров // Вестник НТУ "ХПИ", № 36, Харьков, 2006. – С. 96-104.