

УДК 621.316.933.064.4

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ КОМПОЗИЦИИ
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ**

В. И. Милых, Т. П. Павленко

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
ул. Фрунзе, 21, 61002, г. Харьков, Украина. E-mail: khpavlenko@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 направлениями химических реакций и термодинамическими процессами, которые определяют свойства состояния системы, а именно энтальпию испарения и сублимации фаз компонентов.

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

**THEORETICAL RESEARCHES TO CONTACT COMPOSITION
FROM POINT OF FUNCTIONS OF THERMODYNAMICS**

V. I. Milykh, T. P. Pavlenko

National technical university "Kharkov polytechnic institute"
vul. Frunze, 21, 61002, Kharkov, Ukraine. E-mail: khpavlenko@yandex.ru

In work processes are considered on the surface of electric contacts, namely, changes of properties of components of compositions taking into account the change of phase composition due to chemical reactions, that causes change superficial and energy between phases. Connection is also shown between properties of chemical reactions and processes of thermodynamics, which determine properties of the state of the system, namely enthalpy of evaporation and sublimation of phases of components.

Key words: superficial energy and between phases energy, functions of thermodynamics, phase composition; electric contacts

**ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНТАКТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ
З ПОГЛЯДУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ**

В. І. Мілих, Т. П. Павленко

Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”
вул. Фрунзе, 21, 61002, м. Харків, Україна. E-mail: khpavlenko@yandex.ru

Розглянуті процеси на поверхні електричних контактів, а саме, зміни властивостей компонентів композицій з урахуванням змін фазового складу за рахунок хімічних реакцій, що призводить до зміни поверхневої і міжфазної енергії. Показаний зв'язок між напрямками хімічних реакцій і термодинамічними процесами, які визначають властивості стану системи, а саме ентальпію випаровування та сублимації фаз компонентів.

Ключові слова: поверхнева і міжфазна енергія, термодинамічні функції, фазовий склад; електричні контакти

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Вопрос применения новых композиций электрических контактов в силовых электрических аппаратах всегда является актуальным, т.к. это создает условия для улучшения параметров и характеристик их срабатывания и уменьшения 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.

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

Цель работы – на основе анализа физико-химических процессов, происходящих на поверхности электрических контактов, показать связь энергий в области межфазных границ при использовании параметров термодинамических функций.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. 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 [2]. Электрические контакты для сильноточных 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, расположенных как на поверхности, так и внутри самой композиции с периодичным расположением атомов кристаллической решетки. Связь любой выделенной внутри кристалла частицы насыщается электронными плотностями рядом расположенных частиц. Для атомов, ионов или молекул композиций, находящихся на поверхности, указанное насыщение создает характерные энергетические изменения взаимодействия частиц в слоях, близких к слоям, расположенных 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)

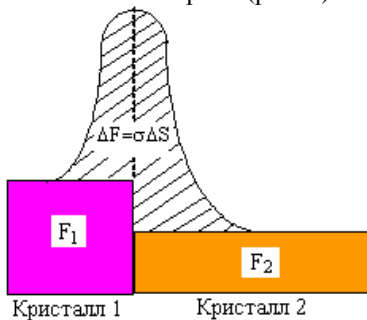


Рисунок 1 – Энергия в области межфазной границы

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 $s\Delta S$, которая представляет собой поверхностную составляющую. Таким образом, общая энергия всей системы определяется как:

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

Отсюда следует, что поверхностная энергия определяется как:

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

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

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

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

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

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

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 s и g уменьшаются.

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

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

Изменение свойств компонентов в химической реакции может быть представлено уравнением вида

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

где μ_j – молярная масса элементов, $j = 1, 2, \dots$; z – число элементов; K_z^j – параметр, определяющий количественное привнесение дополнительных элементов, участвующих 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 [2]. Для энтальпии испарения при изменении объема ΔH_u и энтальпии сублимации ΔH_s (состояние превращения твердой фазы кристаллов в газообразную фазу, при определенных значениях температуры и давления) применяются следующие уравнения:

$$+, - \Delta H_u = \Delta' + \sum_a \Delta H_{au} + \sum_{(a,b)} \Delta H_{(a,b)u} + \dots,$$

$$\Delta H_s = \Delta' + \sum_a \Delta H_{as} + \sum_{(a,b)} \Delta H_{(a,b)s} + \dots,$$

где $\Delta' = \sum_j m_j RT$ – характеристическое уравнение изменения объема системы, R – универсальная газовая постоянная.

Взаимодействие между компонентами композиции электрических контактов приводит к возникновению химических реакций. Данный процесс сопровождается возбуждением и переходом электронов на разные энергетические уровни. В результате такой перестройки происходит перегруппировка частиц состава композиции электрических контактов. Одна часть частиц системы имеет остаток, соответствующий среднестатистической энергии всех частиц. Другая часть, преодолевая энергетический барьер, вступает химические взаимодействия. Разница между энергиями таких частиц компонентов называется энергией активации (E_a) химического взаимодействия. Но в системе состава композиции электрических контактов встречаются моменты, когда при $\Delta G < 0$ не происходит химических реакций. Это значит, что для данной термодинамической системы не хватает энергетического скачка для совершения взаимодействия элементов, и соответственно, протекания химической реакции. Для осуществления такого скачка необходимы тепловые затраты, динамика которых показана в виде энергетических диаграмм на рис.2.

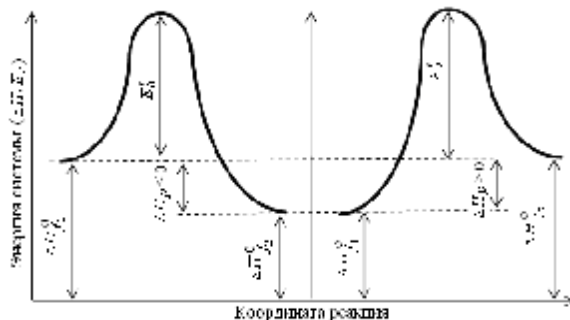


Рисунок 2 – Энергетические затраты термодинамической системы

Как видно из рис. 2, переход реагирующей части системы из состояния с энергией ΔH_{f1}^0 в энергетическое состояние ΔH_{f2}^0 происходит через преодоление потенциального энергетического барьера с энергией активации E_a . Таким образом, рассматриваемые процессы на поверхности электрических контактов подчиняются следствию из закона Гесса как и будь какая химическая реакция:

$$\Delta H_p = \Delta H_{f2}^0 - H_{f1}^0.$$

Следовательно, именно энергетический барьер и является тем промежуточным состоянием взаимодействия компонентов композиции электрических контактов, при котором начинает осуществляться разрыв связей между молекулами и образуются новые.

При возрастании температуры происходит увеличение энтропии системы как меры ее беспорядка,

что приводит к росту количества активных центров химического взаимодействия за счет активных молекул активирующей добавки. При этом происходит перераспределение энергии за счет роста кинетической энергии активных частей состава, поэтому можно определить скорость химической реакции в начале и в конце процесса, используя правило Вант-Гоффа:

$$v_{T+\Delta T} = v_T \gamma^{\Delta T/10},$$

где U_T , $U_{T+\Delta T}$ – скорость реакции при начальной температуре и в конце реакции; $\gamma = v_{T+10}/v_T$ – температурный коэффициент скорости (значения 2–4),

Аналогичную алгоритм можно построить для определения энергий сублимации, испарения и плавления компонентов композиции электрического контакта.

ВЫВОДЫ. 1. Доказано, что термодинамические функции, являющиеся функциями состояния системы, можно применять для определения физико-химических свойств компонентов и возможности протекания химических реакций, происходящих в композиции электрических контактов.

2. Показано, что химические реакции как результат взаимодействия элементов композиции и фазовых превращений в период активации частиц электрических контактов при различных механических и химических взаимодействиях позволяют подобрать конкретный для данных условий активирующий компонент с определенной концентрацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыгина Т.П., Павленко Ю.П. Электрические контакты высокой эрозионной стойкости // Сб. науч. тр. "Низковольтные аппараты защиты и управления". – Харьков: ВНИИЭА, 1993. – С. 230–235.
2. Павленко Т.П. Характеристика свойств кристаллов компонентов композиций контактов с учетом термодинамических параметров // Вестник НТУ "ХПИ". – Харьков: НТУ "ХПИ", 2006. – № 36. – С. 101–106.

REFERENCES

1. Krygina T.P., Pavlenko U.P. The electric contacts of high erosive firmness of // Proceedings "Low-tension vehicles of defence and management". – Kharkov: All-Union of SRIEV, 1993. – P. 230–235 [in Russian].
2. Pavlenko T.P. Description of properties of crystals of components of compositions of contacts taking into account the parameters of thermodynamics // Bulletin of the NTU "KHPI". – Kharkov: NTU "KHPI, 2006. – № 36. – P. 101–106 [in Russian].

Стаття надійшла 18.05.2011.
Рекомендована до друку
к.т.н., доц. Некрасовим А.В.