

ДИФФУЗИЯ ЧАСТИЦ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Павленко Т.П., к.т.н., доц.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ "ХПИ", кафедра "Электрические аппараты"
тел. (057)707-62-81, факс (057)707-66-01

В работе показан механизм диффузии компонентов контактных композиций, обладающих различными свойствами. В результате процесса диффузии происходит перераспределение зерен композиционного материала контактов, что приводит к уплотнению структуры, за счет чего повышается температура и вместе с тем увеличивается дугоустойчивость композиции. Данная композиция обладает особыми термоэмиссионными свойствами, которые приводят к уменьшению эрозии рабочей поверхности.

У роботі показаний механізм дифузії компонентів контактних композицій, щодо володіння різними властивостями. У результаті процесу дифузії відбувається перерозподіл зерен композиційного матеріалу контактів, що зводить до згущення структури за рахунок температури, де також разом з тим збільшується дугостійкість композиції. Ця композиція має особисті термоемісійні властивості, які зводять до зменшення ерозії робочої поверхні.

ВВЕДЕНИЕ

Как уже отмечалось в предыдущей работе [1] при подборе контактной композиции, необходимо учитывать очень многие явления, которые могут влиять на износ рабочей поверхности контакта. Явление диффузии имеет большое теоретическое и практическое значение как в области металловедения, так и при изготовлении, а тем более при эксплуатации электрических контактов. Композиционные материалы контактов состоят из нескольких компонентов, которые различаются по химическому составу и разделены выраженной границей. Они неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе. Свойства композиции определяются каждым компонентом или включениями, которые могут иметь различную конфигурацию (цилиндрические, сферические, пластинчатые). Большинство композиционных материалов - это представители термодинамически неравновесных систем., для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия, которое необходимо для получения композиций с оптимальными свойствами, в частности взаимной диффузии и химических реакций, которые могут происходить как при изготовлении композиции, так и при высокотемпературной эксплуатации.

Для того, чтобы композиция обладала стабильными свойствами при повышенных температурах, ее компоненты должны быть химически совместимы. В свою очередь, химическая совместимость будет зависеть от термодинамической совместимости (нахождение компонентов в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температурах изготовления и эксплуатации) и кинетической совместимости (способность компонентов находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химической реакции и т.д.).

Наряду с химической совместимостью важно обеспечить механическую совместимость композиции (упругость и постоянство свойств, пластичность, прочность связи, необходимой для передачи напряжений через поверхность раздела и т.д.).

Разработанный контактный материал, результаты исследования которого отражены в работах [2, 3], представляет собой металлокерамическую композицию,

состоящую из трех компонентов. Причем, как показали исследования, очень резко происходят изменения в перераспределении зерен композиции и их активация. Это подтверждает влияние процесса диффузии на возможность фазовых превращений с очень большой скоростью в зависимости от температуры и термоэмиссионных свойств материала. Задачей данной работы является определение механизма процесса диффузии в основе которого лежит перераспределение атомов различных элементов композиции с учетом скорости перемещения отдельных атомов и химических реакций.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурный аспект диффузии, т.е связь ее со структурой твердого тела, в частности, с дефектами структуры, известен давно. Развитие теории несовершенства кристаллической решетки подчеркнуло практическое значение диффузионных измерений.

Металлофизические исследования определили, что граница зерна представляет собой область аномально высокой диффузионной подвижности. Кинетику многих процессов можно объяснить лишь в предположении высокой скорости диффузии по границам зерен.

Количественный анализ диффузии по границам зерен впервые был дан в работах Фишера, которая и до сегодняшнего времени практически не изменилась.

Граница зерна представляет собой однородную изотропную пластину шириной δ , расположенной перпендикулярно поверхности между двумя бесконечными зернами (рис. 1).

Уравнения Фишера отражают баланс вещества в этой модели, их решение приводит к выражению

$$C = C_0 \cdot e^{-\left(\frac{\sqrt{2y}}{\pi \cdot D \cdot t}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\frac{\delta \cdot D'}{D}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D \cdot t}\right)\right]}, \quad (1)$$

где C , C_0 - концентрации на поверхности и глубине y ; D , D' - коэффициент диффузии в зерне и на границе (в модели Фишера предполагается, что $D' \gg D$).

Из уравнения следует, что логарифм концентрации вещества в границе пропорционален глубине проникновения (y), (для объемной диффузии, $-y^2$) и глубина проникновения вещества в границе растет пропорционально корню 4-й степени из времени.

Диффузия происходит в результате многочислен-

ных случайных перемещений отдельных атомов. Тепловое возбуждение атомов является источником энергии активации. При достаточной величине этой энергии атом, находящийся на определенном расстоянии от соседней вакансии (атомного места), может перепрыгнуть в нее [4]. Флуктуации энергии делают возможны случаи, когда в результате взаимодействия между соседними атомами один из них может быть отброшен в любом направлении. Таким образом, нельзя предсказать для любой пары атомов направление движения. При большом количестве движущихся таким образом атомов возникает либо устойчивый поток, выравнивающий концентрационный градиент, либо нестационарный, когда в ограниченной области концентрация изменяется со временем.

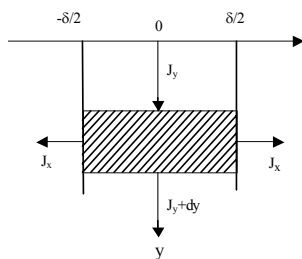


Рис. 1

Кинетика диффузионного взаимодействия компонентов связана с решением двух задач:

- расчет распределения концентрации компонентов в диффузионном слое по известному коэффициенту диффузии (D) при заданных граничных и начальных условиях, которая решается на основе уравнений диффузии Фика, описывающих закономерности переноса вещества;

- определение коэффициентов диффузии или констант (коэффициентов) скорости роста диффузионных зон по известному распределению концентраций в этих слоях.

Такие задачи возможно решить с использованием законов Фика.

Уравнение первого закона Фика для одномерной диффузии в направлении x (рис. 2) записывается в виде:

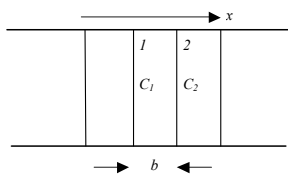


Рис. 2

$$J_x = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где J_x - плотность потока вещества в направлении x ; C - объемная концентрация, которая изменяется вдоль оси x .

Знак "минус" означает, что поток направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей.

Если принять, что атомные плоскости расположены перпендикулярно к концентрационному градиенту вдоль образца на расстоянии b одна от другой и если C_1 концентрация диффундирующих атомов в плоскости 1, а C_2 - в плоскости 2, причем $C_1 < C_2$, то соответствующее количество атомов в плоскостях равно $n_1 = C_1 \cdot b$, $n_2 = C_2 \cdot b$. В каждом из двух направлений происходят прыжки атомов. Для идеального случая средняя частота прыжков (f) постоянна при постоянном составе. Около половины прыжков происходит в каждом из двух направлений. Коэффициент

диффузии определится как:

$$D = \frac{1}{2} \cdot b^2 \cdot f. \quad (3)$$

Для трехмерной диффузии уравнение первого закона Фика приобретает форму $J = -D \text{grad} C$.

Второй закон Фика применим для нестационарного состояния потока, когда в ограниченной области концентрация изменяется во времени и для одномерной диффузии выражается уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

для трехмерной

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4)$$

или
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\text{div grad})C.$$

Если коэффициент диффузии зависит от концентрации, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (5)$$

Для того, чтобы уравнения (1), (2), (3) были применимы ко всем условиям, необходимо преобразовать их так, чтобы они соответствовали определенным условиям.

Уравнение (5) с учетом преобразований $x = r \cos \Theta$, $y = r \sin \Theta$, выражается в цилиндрических координатах r , Θ , z :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]. \quad (6)$$

При малых концевых эффектах принимается $\frac{\partial C}{\partial \Theta} = 0$, $\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ и уравнение (6) преобразуется к более простому виду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]. \quad (7)$$

Уравнение (7) для радиального потока в цилиндре преобразуется в уравнение Бесселя нулевого порядка. Его решение выражается через соответствующие функции Бесселя, выбор которых зависит от граничных и начальных условий.

Распределение концентрации диффундирующего вещества в цилиндре радиусом $r_{\text{ц}}$ при постоянной концентрации C_1 на поверхности выражается уравнением:

$$C = C_1 \cdot \left[1 + \left(\frac{2}{r_{\text{ц}}} \right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n} \cdot I_0(\alpha_n \cdot r) \cdot e^{\frac{-D \cdot \alpha_n^2 \cdot t}{I_0'(\alpha_n \cdot r_{\text{ц}})}} \right) \right],$$

где α_n - n -й корень уравнения $I_0(\alpha_n \cdot r_{\text{ц}})$; $I_0(x)$ - функция Бесселя первого рода нулевого порядка; $I_0'(x)$ - дифференциал функции Бесселя.

При больших значениях t обычно ограничиваются одним членом функции Бесселя. Данная функция $I_0(x)$ и ее дифференциал $I_0'(x)$ даются рядами:

$$I_0(x) = 1 - \left(\frac{1}{2} x \right)^2 + \frac{\left(\frac{1}{2} x \right)^4}{1^2 \cdot 2^2} - \frac{\left(\frac{1}{2} x \right)^6}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 3^2} + \dots; \quad (8)$$

$$I'(x) = -\left(\frac{1}{2}x\right) + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^3}{1^2 \cdot 2} - \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^5}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 3} + \dots \quad (9)$$

Их значения приводятся в специальных таблицах.

Количество вещества m_B , продиффундировавшего через единицу длины цилиндра за время t , определяется выражением:

$$m_B = 2\pi \int_0^{r_{\text{ц}}} C \cdot r dr = \pi \cdot r_{\text{ц}}^2 \cdot C_1 \left[1 - \left(\frac{4}{r_{\text{ц}}^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n^2}\right) e^{-D \cdot \alpha_n^2 t} \right], \quad (10)$$

где первые четыре значения α рассчитываются по формулам:

$$\alpha_1 = 2,405/r_{\text{ц}}; \alpha_2 = 5,520/r_{\text{ц}}; \alpha_3 = 8,654/r_{\text{ц}}; \alpha_4 = 11,7915/r_{\text{ц}} \quad (11)$$

Распределение концентрации растворенного вещества в текущий момент времени t при граничных и начальных условиях: $C_1=0$ при $r=r_{\text{ц}}$ для всех t ; $C=f(r)$ для $r_{\text{ц}} < r < 0$ при $t=0$ следующее:

$$C = \left(\frac{2}{r_{\text{ц}}^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\int_0^{\alpha} r \cdot f(r) \cdot I_0(\alpha_n \cdot r) dr}{[I_0'(\alpha_n \cdot r_{\text{ц}})]^2} \cdot I_0(\alpha_n \cdot r) \cdot e^{-D \cdot \alpha_n^2 t} \quad (12)$$

При $f(r)=C_0$

$$C = -\left(\frac{2C_0}{r_{\text{ц}}}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n}\right) \cdot e^{-D \cdot \alpha_n^2 t} \cdot \frac{I_0(\alpha_n \cdot r)}{I_0'(\alpha_n \cdot r_{\text{ц}})} \quad (13)$$

Количество растворенного вещества, продиффундировавшего из цилиндра через единицу его длины, определяется:

$$m_B = \pi \cdot r_{\text{ц}}^2 \cdot C_0 - 2\pi \int_0^{\alpha} C \cdot r dr = \pi \cdot r_{\text{ц}}^2 \cdot C_0 \left[1 - \left(\frac{4}{r_{\text{ц}}^2}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n^2}\right) \cdot e^{-D \cdot \alpha_n^2 t} \right] \quad (14)$$

Если граничные и начальные условия имеют вид $C=C_1$ при $r=r_{\text{ц}}$ для всех t , то для $r_{\text{ц}} < r < 0$ и $t=0$, распределение концентрации растворенного вещества определяется выражением:

$$C = C_1 \left\{ 1 + \left(\frac{2}{r_{\text{ц}}}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n}\right) \cdot \left[\frac{I_0(\alpha_n r)}{I_0'(\alpha_n r_{\text{ц}})}\right] \cdot e^{-D \alpha_n^2 t} \right\} + \left(\frac{2}{r_{\text{ц}}^2}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\alpha} r \cdot f(r) \cdot I_0(\alpha_n \cdot r) \cdot dr \cdot e^{-D \alpha_n^2 t} \quad (15)$$

При $f(r)=C_0$

$$C = C_1 + \left(\frac{2}{r_{\text{ц}}}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\alpha_n}\right) \cdot \exp(-D \cdot \alpha_n^2 \cdot t) \times [I_0(\alpha_n / r) / I_0'(\alpha_n \cdot r_{\text{ц}})] \cdot (C_1 - C_0) \quad (16)$$

В случае, если самодиффузия внутри включения мала по сравнению с диффузией в матрице, толщина переходного слоя значительно меньше размеров включения и на границе включения с матрицей выполняется условие термодинамического равновесия, то задача сводится к решению уравнения типа:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \quad (17)$$

с граничными и начальными условиями:

$$U(x,0) = U_0; \lim_{x \rightarrow \xi(\tau)+0} U(x,\tau) = \chi; \lim_{x \rightarrow \infty} U(x,\tau) = U_0$$

$$\text{и условием баланса масс } \lim_{\partial x} \frac{\partial U}{\partial x} = (1-\chi) \cdot \frac{d\xi}{dt},$$

где $U_0=C_0/C_2$; $\chi=C_1/C_2$ (здесь C_1 - равновесная концентрация на границе фаз; C_2 - средняя концентрация внутри включения);

$$U(x,\tau) = C(r,t)/C_2; x = r/\rho_0; \xi(\tau) = \rho(t)/\rho_0;$$

$\tau = t/t_0$; $t_0 = \rho_0^2/D$ (здесь $\rho_0, \rho(t)$ - начальный и текущий радиусы включения).

При малых τ аналитическая зависимость радиуса включения от времени t выражается уравнением:

$$\xi(\tau) = 1 - 2\alpha_1 \sqrt{\tau} - \beta_1 \cdot \tau, \quad (18)$$

где α_1, β_1 функции параметра $\varepsilon' = (C_1 - C_0)/(C_2 - C_1)$, определяемые из графиков (рис. 3):

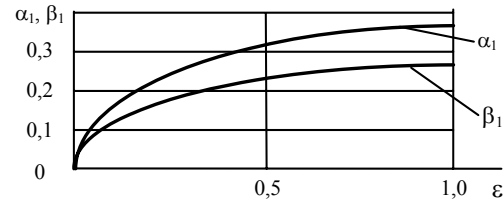


Рис. 3

При $\varepsilon' \ll 1, \xi(\tau) = 1 - \varepsilon' \cdot \xi_1(\tau)$. Функция $\xi_1(\tau)$ в интервале $\tau = 0-1$ аппроксимируется с точностью до сотых полиномом вида:

$$\xi_1(\tau) = 1,128\sqrt{\tau} + 0,5\tau - 0,141\tau^{3/2} + 0,063\tau^2.$$

Форма включений существенно влияет на их кинетическую устойчивость в матрице: цилиндрические включения менее устойчивы, чем включения в виде пластин, сферические - менее устойчивы, чем цилиндрические.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные испытания и исследования рабочей поверхности новой контактной композиции показали, что диффузионные процессы происходят согласно приведенному анализу, хотя и не исключено, что очень сильно влияет и процесс самодиффузии. Металлографические исследования данной композиции показали, что скопление активирующего элемента наблюдаются по границе зерна тугоплавкого элемента, а также в очень малом количестве и внутри этого же элемента. По всей вероятности за счет этого происходит упрочнение композиции, что и повышает ее дугостойкость и равномерность износа рабочей поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Павленко Т.П. Факторы, определяющие эмиссию частиц с контактной поверхности // Электротехника і Електромеханіка, № 3 -Харьков НТУ "ХПИ", 2006.
- [2] 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.
- [3] Павленко Т.П. Контактные композиции повышенной дуговой стойкости для силовых электрических аппаратов. Вестник ХПИ, Сб.научн.тр. "Новые решения в современных технологиях", №84, - Харьков, ХПИ, 2000, С. 154-157.
- [4] Бокштейн М. Диффузия в металлах. - М: - Металлургия, 1978. - 248 с.

Поступила 14.12.2005