

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Павленко Т.П., к.т.н, доц.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ "ХПИ", каф. "Электрические машины"
тел. / факс (057) 707-66-01.

Враховуючи особливості нового контактного матеріалу, а саме термоємісійну активність при виготовленні і експлуатації в реальних умовах, в роботі розглядається механізм взаємодії структурних складових кристалічної решітки при впливі електричних і магнітних полів, температури, термодинамічних процесів, які визначають утворення вакансій і дислокацій, на основі статистичної теорії твердого тіла.

Учитывая особенности нового контактного материала, а именно термоэмиссионную активность при изготовлении и эксплуатации в реальных условиях, в работе рассматривается механизм взаимодействия структурных составляющих кристаллической решетки при влиянии электрических и магнитных полей, температуры, термодинамических процессов, которые определяют образование вакансий и дислокаций, на основе статистической теории твердого тела.

ВВЕДЕНИЕ

Исследуя физические процессы на рабочей поверхности контактов, было обнаружено, что износ в местах контактирования имеет вид равномерного дисперсного распределения. Причиной такого распределения может быть активирующая добавка в композиционном материале контакта. Добавка имеет малую работу выхода электронов, что приводит к уменьшению работа выхода всей системы. Очевидно, малая работа выхода влияет на подвижность электрической дуги и равномерный износ рабочей поверхности контактов. Механизм взаимодействия кристаллических решеток материалов исследуемой композиции можно объяснять с различной точки зрения. Но все эти объяснения невозможны без анализа взаимодействия частиц и функционального образования как вакансий так и дислокаций.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно, что кристаллическая решетка представляет собой систему из N частиц, связанных друг с другом силами взаимодействия [1]. В этой системе могут происходить сложные колебания. Эти колебания эквивалентны совокупности упругих волн, распространяющихся в кристалле. В квантовой механике эти волны, также как и электромагнитные, квантованы [1, 2], и энергия некоторой волны с определенной частотой f и волновым вектором k , направление которого совпадает с направлением распространения волны ($k=1/\lambda$, где λ - длина волны) может иметь лишь значение $E = n \cdot h \cdot f$ (h - постоянная Планка, n - целое число). Величина импульса такой волны может быть равна: $p = n \cdot \frac{h}{v} \cdot f$ (v - скорость распространения волны). Кроме того, каждый кристалл характеризуется своим спектром разрешенных частот f , который достаточно сложный и распадается на ряд ветвей. Процессы, происходящие в кристаллической решетке и в ее зоне, основываются на зонной электронной теории твердого тела. Хотя эта теория полностью не

может объяснить взаимодействие частиц при влиянии различных факторов.

Если кристалл состоит из атомов разной природы, в зоны расщепляются дискретные уровни всех сортов атомов, причем число квантовых состояний в зоне, возникающей из уровня данного сорта атомов равно числу этих атомов, входящих в кристалл. В этом случае, кроме наименования уровня, из которого возникла данная зона, принято указывать и атом, которому соответствует этот уровень. Так, например, в щелочных соединениях типа МХ основной заполненной зоной является Р- зона галлоида (РХ - зона), тогда как зоной проводимости - S-зона металла- (SM-зона), рис. 1 [3].

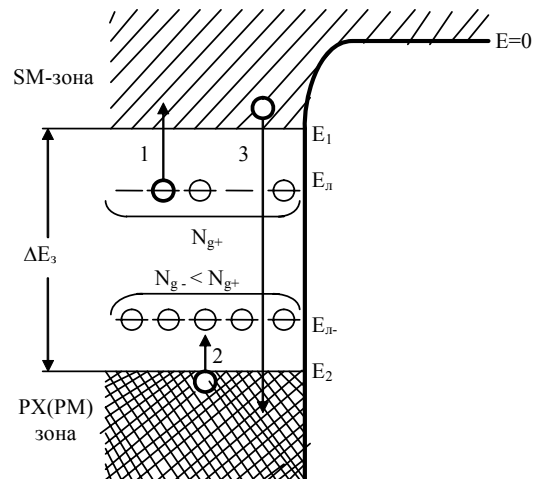


Рис. 1. Распределение электронов по энергетическим уровням

Если для некоторого твердого тела электрический интервал ΔE_3 между верхними уровнями заполненной зоны, т.е. основной или валентной, и нижними уровнями лежащей выше зоны (зона проводимости) небольшой, то при достаточно высокой температуре тепловое движение ионов решетки кристалла может возбудить часть электронов основной зоны и перевести их в состояние проводимости. При этих условиях

внешнее электрическое поле может создать асимметрию в распределении электронов по состояниям с импульсами, направленными по полю и против него, как для электронов основной зоны, так и зоны проводимости. Чем выше температура тела, тем больше электронов будет возбуждено и тем больше будет их эмиссия и электропроводность.

Если принять как бы за основу решение этой задачи, можно определить количество электронов dN или иначе говоря, найти закон распределения электронов по энергиям. Функция $f(E) = \frac{dN}{dE}$, характеризующая это распределение, определяется:

- функцией распределения плотности состояний dZ/dE ;

- вероятностью $\omega(E)$ заполнения квантового состояния с энергией E электроном:

$$f(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dZ}{dE} \cdot \omega(E). \quad (1)$$

Функция $\omega(E) = \frac{dN}{dZ}$ зависит от свойств частиц,

образующих систему.

При $T=0$ равновесным распределением любых частиц является распределение, соответствующее минимуму полной энергии ($Z=N$).

При $T>0$ равновесное состояние соответствует минимуму свободной энергии.

$$\omega(E) = \frac{dN}{dZ} = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_0}{kT}\right] + 1}, \quad (2)$$

где E_0 - электрохимический потенциал системы (уровень Ферми); $k=p/h$ - волновой вектор для свободных электронов.

Из (1), учитывая (2) получим:

$$f(E) = \frac{dN}{dZ} = \frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_0}{kT}\right] + 1} \cdot \frac{dZ}{dE}. \quad (3)$$

Распределение электронов по энергиям, исходя из (3) называется распределением Ферми.

Полное число электронов системы определяется

$$N = \int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} \cdot dE. \quad (4)$$

Для определения закона распределения электронов по энергиям в металлах необходимо воспользоваться моделью для циклического кристалла, у которой обычные граничные условия заменяются условиями периодичности (Кармана-Борна).

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + C_1L, y + C_2L, z + C_3L), \quad (5)$$

где C_1, C_2, C_3 - любые целые числа.

L -оболочка - расстояние, на котором расположен электрон от ядра атома.

Это условие приводит к квантованию импульса P и энергии W

$$P_x = \frac{h}{L} S_x, P_y = \frac{h}{L} S_y, P_z = \frac{h}{L} S_z; \quad (6)$$

$$W(S_x, S_y, S_z) = \frac{h^2}{2m \cdot L^2} (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2), \quad (7)$$

где S_x, S_y, S_z - любые положительные и отрицательные числа, которые можно рассматривать как компоненты векторного квантового числа S , тогда

$$P_s = \frac{h}{L} S; \quad (8)$$

$$W_s = \frac{h^2}{2m \cdot L^2} \cdot S^2 = \frac{p^2}{2m}, k = S/L. \quad (9)$$

Таким образом, можно сказать, что спектр энергий электронов квазинейтральный.

Из (8) следует, что концы векторов импульсов соответствующие возможным квантовым состояниям, образуют в пространстве импульсов кубическую решетку с постоянной решеткой h/L , и с объемом элементарного куба h^3/L^3 . Поэтому число dZ'_p - число возможных квантовых состояний, соответствующих интервалу импульсов dp_x, dp_y, dp_z , равно:

$$dZ'_p = dS_x \cdot dS_y \cdot dS_z = \frac{L^3}{h^3} \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z. \quad (10)$$

Число dZ'_w квантовых состояний, соответствующих интервалу энергий от W до $W+dW$, учитывая (9), определяется как число узлов решетки в пространстве импульсов, лежащих в шаровом слое, заключенном между сферами радиуса $p = (2m \cdot W)^{1/2}$ и

$$p + dp = (2m \cdot W)^{1/2} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2m}{W}\right)^{1/2} \cdot dW,$$

объем которого $4\pi \cdot p^2 \cdot dp = 2\pi \cdot (2m)^{3/2} \cdot W^{1/2} \cdot dW$, т.е.

$$dZ'_w = L^3 \cdot \frac{2\pi \cdot (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot W^{1/2} \cdot dW. \quad (11)$$

Но в квантовом состоянии с данными S_x, S_y, S_z по принципу Паули могут находиться два электрона с противоположно ориентированными спинами и такое квантовое состояние имеет статистический вес, равным двум. Поэтому число состояний в интервале импульсов dp_x, dp_y, dp_z с учетом спина равно

$$dZ_p = \frac{2L^3}{h^3} \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \quad (12)$$

и в интервале энергий dW

$$dZ_w = L^3 \cdot \frac{2\pi \cdot (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot W^{1/2} \cdot dW, \quad (13)$$

где dZ/dW - функция распределения плотностей состояний.

Эта теория может быть базой для изучения эмиссии электронов.

Исходя из положений теории твердого тела, можно сказать, что к сожалению, в большинстве свойства кристаллов связаны с нарушением периодичности строения кристаллической решетки. Структура, как известно, может быть равновесной в кристаллах стехиометрического состава при $T=0$. При $T>0$ часть ионов за счет теплового движения перейдет в междоузлия, появятся пустые узлы и междоузельные ионы. Это говорит о дефекте в строении решетки,

который увеличивается с увеличением температуры. К появлению дефектов в кристалле приводит также замена атомов или ионов кристалла атомами или ионами других веществ.

Реальные кристаллы содержат не только дефекты, но и дислокации, которые нарушают правильное чередование атомных плоскостей [3]. Поле внутренних напряжений при дислокации равно:

$$\sigma_{ij} \sim \frac{G \cdot b}{2\pi \cdot r}, \quad (14)$$

где r – расстояние в кристаллах; b – длина вектора Бюргерса (геометрическая характеристика дислокаций); G – модуль сдвига.

Энергия дислокационной петли радиуса R определяется следующим выражением:

$$E(R) = \frac{G \cdot b^2 \cdot R}{2(1-\nu)} \cdot \left(\ln \frac{8R}{a} - 1 \right), \quad (15)$$

где ν – коэффициент Пуассона; a – радиус обращения ($a \approx 2-3b$).

Появление неравновесных дефектов решетки в кристалле и эволюция его дефектной структуры определяется характером воздействия на кристалл внешних источников энергии: механических, электрических, магнитных и т.д. Кристалл аккумулирует энергию внешнего источника в виде кинетической энергии колебаний решетки и упругой энергии ее искажений, вызванных появлением дефектов. Возникающая при внешнем воздействии дефектная структура зависит не только от этого воздействия, но и типа решетки, вида межатомного воздействия, а также от свойств дефектов и их комплексов.

Вакансии, междоузельные и внедренные атомы перемещаются диффузионно, т.е. происходят термоактивируемые скачки на межатомное расстояние. Данный процесс легче объяснить, исходя из статистической теории твердого тела [4].

Для статического описания дислокационной структуры кристалла удобно ввести индикатор дислокаций: случайную величину $I^k(x,t)$, равную 1 в случае, если через элемент объема dx , окружающий точку x , проходит в направлении t дислокация с вектором Бюргерса b , и 0, если такая дислокация не проходит через dx . Набор возможных $b^{(k)}$, $k=1,2,\dots,K$ определяется типом кристаллической решетки. Среднее значение

$$\langle I^k(x,t) \rangle = p^k(x,t) \cdot dx \cdot d\Omega(t) \quad (16)$$

определяет унарное распределений дислокаций – вероятность того, что через элемент dx внутри телесного угла $d\Omega(t)$, охватывающего t , проходит элемент dl дислокации с вектором Бюргерса $b^{(k)}$. Среднее значение суммарной длины дислокаций в объеме V составляет:

$$L(V) = \sum_{k=1}^K \int dx \cdot dl \cdot \int_{\Omega(x)} p^k(x,t) d\Omega(t), \quad (17)$$

где $\Omega(x)$ – полный телесный угол для точки x . Отношение $L(V)/V = \rho$ (см/см³) определяет среднюю скалярную плотность дислокаций в объеме V . С помощью индикатора дислокаций можно найти упругие поля, вызываемые ансамблем дислокаций в кристалле.

$$\sigma_{ij}(x) = \sum_{k=1}^K \int dx_1 \cdot \int_{\Omega(x_1)} d\Omega(t) \cdot \delta \cdot [1 - I^k(x_1,t)] \cdot g_{ij}(x, b^{(k)}, x_1, t), \quad (18)$$

где $g_{ij}(x, b^{(k)}, x_1, t)$ – ij -ая компонента тензора напряжений, вызываемых в точке x элементом дислокации tdl с вектором Бюргерса $b^{(k)}$, проходящим через точку $x_1 \delta(u)$ – дельта-функция Дирака. Корреляционный тензор поля внутренних напряжений имеет вид:

$$B_{ij \ln}(x, r) = \langle \sigma_{ij}(x) \sigma_{ln}(x+r) \rangle = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^K \int dx_1 \cdot \int_V dx_2 \times \\ \times \int_{\Omega(x_1)} d\Omega(t_1) \cdot \int_{\Omega(x_2)} d\Omega(t_2) \cdot g_{ij}(x, b^{(k)}, x_1, t_1) \times \\ \times g_{ln}(x+r, b^{(s)}, x_2, t_2) \cdot \langle I^k(x_1, t_1) \cdot I^s(x_2, t_2) \rangle. \quad (19)$$

Среднее значение

$$\langle I^k(x_1, t_1) \cdot I^s(x_2, t_2) \rangle = \\ = p^{(k,s)}(x_1, t_1, x_2, t_2) \cdot dx_1 \cdot dx_2 \cdot d\Omega(t_1) \cdot d\Omega(t_2) \quad (20)$$

определяет бинарное распределение дислокаций – вероятность того, что одновременно через dx_1 и dx_2 внутри $d\Omega(t_1)$ и $d\Omega(t_2)$ происходят дислокации с векторами Бюргерса $b^{(k)}$ и $b^{(s)}$.

Вклад ансамбля дислокаций в среднее значение упругой энергии кристалла объема V определяется в соответствии с:

$$E(V) = \frac{1}{2} \int_V s_{ijkl} \cdot \sigma_{ij}(x) \cdot \sigma_{kl}(x) \cdot dx. \quad (21)$$

Через корреляционный тензор:

$$E(V) = \frac{1}{2} \int_V s_{ij \ln} \cdot B_{ij \ln}(x, 0) \cdot dx.$$

Величину $E(V)$ можно записать через бинарные распределения (20):

$$E(V) = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^K \int dx_1 \cdot \int_V dx_2 \cdot \int_{\Omega(x_1)} d\Omega(t_1) \cdot \int_{\Omega(x_2)} d\Omega(t_2) \times \\ \times E_i^{(ks)}(x_1, t_1, x_2, t_2) \cdot p^{(ks)}(x_1, t_1, x_2, t_2), \quad (22)$$

где $E_i^{(ks)}(x_1, t_1, x_2, t_2)$ – энергия взаимодействия элемента $t_1 d l$ дислокации с вектором Бюргерса $b^{(k)}$, проходящего через dx_1 и элемента дислокации $t_2 d l$ с вектором Бюргерса $b^{(s)}$, проходящего через dx_2 . Движение дислокации при изменении внешнего параметра Q , (приложенная нагрузка напряженности электрического или магнитного поля, температуры, и т.д.) определяется вероятностью того, что фиксированный элемент dl дислокации с вектором Бюргерса $b^{(k)}$, прошедший в момент Q , через dx , к моменту Q_1 будет проходить через dx_1 в направлении t_1 .

Вероятность распределения, определяющая деформацию кристалла и работу, совершающую внешним источником в ходе дислокационной структуры показана как:

$$\omega^{(k)}(Q, x, t, Q_1, x_1, t_1) \cdot dx \cdot d\Omega(t) \cdot dx_1 \cdot d\Omega(t_1). \quad (23)$$

Учитывая, что энергия кристалла записывается через бинарные распределения, то можно получить кинетические уравнения, определяющие эволюцию унарных и бинарных распределений дислокаций в

зависимости от Q из условий минимума энергии системы кристалл + внешний источник энергии.

Таким образом, для полного статистического описания дислокационной структуры кристалла заданного типа на разных стадиях его деформации необходимо решить кинетические уравнения, определяющие эволюцию поля индикатора дислокаций бинарных распределений (20); поля внутренних напряжений (18) в зависимости от внешнего напряжения τ , температуры T , содержания примесей и т.д.; вероятностей (23).

Для анализа образования вакансии необходимо воспользоваться термодинамическими величинами, которые характеризуют образование вакансий

$$G_v^f(P, T) = \hat{G}_v^f - (T - T_m) \cdot \hat{S}_v^f + P \hat{V}_v^1 - \frac{(T - T_m)^2}{2T_m} \cdot (\hat{C}_v^f)_P - \frac{1}{2} P^2 \cdot \hat{\beta}_v^f \cdot \hat{V}_v^f + P(T - T_m) \cdot \hat{\alpha}_v^f \cdot \hat{V}_v^f, \quad (24)$$

где G_v^f - потенциал Гиббса, связанный с образованием вакансий; P - давление; T - температура системы; T_m - температура плавления; S_v^f - энтальпия системы; V_v^f - объем кристалла; C_v^f - теплоемкость образования дефекта; β_v^f - коэффициент сжимаемости кристалла; α_v^f - коэффициент теплового расширения кристалла;

Значком $\hat{}$ отмечены термодинамические величины при нулевом давлении и температуре плавления.

Теплоемкость при постоянном давлении, стоящая в четвертом слагаемом (24), определяется термодинамическим соотношением:

$$\left(\frac{\partial S_v^f}{\partial T} \right)_P = \frac{(C_v^f)_P}{T}. \quad (25)$$

Величину четвертого члена в разложении (24) можно оценить, зная теплоемкость образования дефекта. Теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме связаны друг с другом следующим образом:

$$(C_v^f)_P = (C_v^f)_V + T \left[\frac{V' \cdot \alpha^2}{\beta'} - \frac{V^0 \cdot \alpha^0^2}{\beta^0} \right]. \quad (26)$$

Объем, занимаемый вакансией, однако меньше атомного объема, т.к. атомы, окружающие вакансию, движутся по направлению к ее центру, стремясь занять новое равновесное положение, в котором восстановились бы действовавшие на них силы отталкивания, исчезнувшие после удаления атома из узла решетки. Этот процесс приводит к изменению полного объема на отрицательную величину V^R , называемую релаксированным объемом. Таким образом, если через v обозначить атомный объем, то

$$V_v^f = v + V^R. \quad (27)$$

Релаксированный объем состоит из двух частей. Когда в кристалле происходит подобная релаксация, любая поверхность с центром в месте расположения

вакансии, удерживаемая окружающими атомами, сжимаясь, уменьшает объем на величину ΔV^∞ . Искажения в расположении атомов вокруг вакансии приводят к возникновению напряжений во всем кристалле. Однако, поверхность кристалла должна быть свободна от напряжений и для этого необходимо приложить дополнительные силы изображения.

Более точный расчет должен опираться на рассмотрение силовых постоянных атомов, окружающих вакансию и включать вычисление по этим постоянным измененных частот колебаний. Для обоснования методов обработки экспериментальных данных можно принять, что теплоемкость $(C_v^f)_V$ является малой величиной, т.к. никакие улучшения точности расчета не увеличат ее значения -0,005k до такого, чтобы появилась необходимость при интерпретации эксперимента учитывать в разложении (24) четвертое слагаемое. Следовательно:

$$G_v^f \approx \hat{G}_v^f - (T - T_m) \cdot \hat{S}_v^f + P \hat{V}_v^f \quad (28)$$

или

$$G_v^f = \hat{U}_v^f - T \hat{S}_v^f + P \hat{V}_v^f. \quad (29)$$

Приближение, сделанное в (29) сохраняет силу, если только изменение объема под действием сил изображения мало, и коэффициенты теплового расширения и сжимаемости в области кристалла вблизи вакансии не слишком сильно отличаются от своих значений для идеального кристалла. Хотя трудно утверждать это однозначно.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного анализа установлено, что законы квантовой механики распространяются не только на однородные, но и на неоднородные поверхности катода.

Как показали исследования нового контактного материала, взаимодействие элементов контактной композиции приводит к изменению свойств в соответствии с механизмом, рассмотренным в данной работе.

Таким образом, полученные результаты дают возможность понять процесс быстрого перемещения основания дуги по рабочей поверхности контактов, что будет способствовать эффективному гашению электрической дуги и уменьшению эрозии поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Коттрелл. Строение металлов и сплавов. - London (EI) WARR ARNOLD (PUBLISHERS) LTD., 1960, - 289 с., ил.
- [2] Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. - М.: 1966., - 564 с, ил.
- [3] Займан Дж. Современна квантовая теория, изд-во "Мир", 1971.
- [4] Хирт Дж., Лоте И., Теория дислокаций, Атомиздат, М., 1972.

Поступила 23.04.2007