

Д. Задание свойств жидкой стали

Математическая модель перемешивания расплава учитывала такие свойства стали как плотность, вязкость, теплопроводность и теплоемкость. Плотность и вязкость рассматривались зависимыми от температуры. Для выражения этих зависимостей на основании справочных данных [62] были рассчитаны коэффициенты в уравнениях, описывающих рассматриваемые свойства. Теплопроводность и теплоемкость стали считались постоянными, независимыми от температуры. В результате в модель были внесены следующие данные и выражения, описывающие свойства жидкой стали:

- плотность, кг/м³

$$\rho = 7700 - 95,7 \cdot 10^{-3} (T - 293) - 15,471 \cdot 10^{-6} (T - 293)^2$$

- вязкость, Н*с/м²

$$\mu = 0,0035 \exp \left[10699,32 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1473} \right) + 3,8 \cdot 10^{-11} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1473} \right)^2 \right],$$

- где T – температура, К;
- теплоемкость $c = 840$ Дж/(кг*К);
- теплопроводность $\lambda = 27$ Вт/(м*К).

Е. Задание нагрузок и граничных условий.

В качестве нагрузок и граничных условий для задач гидродинамики могут выступать: скорости (м/с), температуры (К), тепловые потоки (Вт/м²), источники энергии (Вт/м³), коэффициенты конвективной теплоотдачи (передачи) (Вт/м²), давление (Па).

Для каждого из рассчитываемых параметров (составляющие скорости, давление, температура и др.) задаются методы решения системы уравнений и погрешность для поиска их сходимости. Далее автоматически выполнялось решение систем уравнений для каждого временного шага.

Литература.

1. Банди, Б. Основы линейного программирования / Б. Банди; пер. с англ. М.: Радио и связь, 1989. 176 с.
2. Цымбал, В. П. Математическое моделирование металлургических процессов / В. П. Цымбал. М.: Металлургия, 1986. 240 с.
3. Новые информационные технологии в управлении металлургическими процессами / Б. М. Горенский, Ю. Н. Чурсанов, А. В. Киселев, О. Е. Халикова; ГАЦМиЗ. Красноярск, 1999. 80 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТ-ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ АТМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЛАБЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

*А.П. Родзевич**, *Е.Г. Газенаур*, к.ф.-м.н., доц., *В.И. Крашенинин*, д.ф.-м.н., профессор
*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)62248
Кемеровский государственный университет
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел. (3842)580605
E-mail: nimez@tpu.ru

Колебательный характер пост-процессов в кристаллах азидов тяжелых металлов (АТМ) связан с действием постоянного электрического поля, а химическая реакция протекает в реакционной области (РО), состоящей из линии дислокации, обладающей электростатическим отрицательным зарядом и облака Коттрелла, состоящего из положительно заряженных ионов. РО является электронной в отсутствие внешнего поля, а при его включении происходит смещение облака Коттрелла, что приводит снова к полной компенсации внешнего поля внутри РО в течение определенного времени. Будем исходить из того, что внешнее постоянное электрическое поле производит максимальное смещение положительно заряженных ионов относительно отрицательно заряженной линии дислокации в момент его отключения. Период колебаний пост-процессов определяется периодом колебаний и подвижностью положительно заряженных ионов облака Коттрелла относительно отрицательно заряженной линии дислокации. Это предположение имеет вполне определенный физический смысл, поскольку время периода колебаний неплохо совпадает со временем ионных процессов (минуты). Процесс изменения локального поля не может привести к колебательному характеру изменения зарядовой плотности в приэлектродных областях, но может влиять на скорость химических реакций

внутри РО, поскольку даже слабое электрическое поле значительно изменяет скорость химической реакции в нитевидных кристаллах азида серебра.

Согласно теории Друде-Лоренца смещение электрических зарядов во внешнем электрическом поле описывается уравнением [1]:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + f \frac{\partial x}{\partial \tau} + \chi x = q \mathcal{E}, \quad (1)$$

где: m – масса носителей заряда; f – коэффициент силы трения; χ – коэффициент упругой силы; x – координата смещения заряда; q – электрический заряд частицы; E – напряженность внешнего электрического поля.

При отключении электрического поля ($E=0$) уравнение (1) принимает вид:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + f \frac{\partial x}{\partial \tau} + \chi x = 0. \quad (2)$$

При определенных условиях это уравнение носит колебательный затухающий характер.

Для решения уравнения произведем масштабирование: $x = x_1 x_0$, $\tau = \tau_1 \tau_0$, где: x_1 – расстояние максимального смещения положительного иона в облаке Коттрелла при действии внешнего электрического постоянного поля ($E=300$ кВ/м); τ_1 – время периода колебаний пост-процессов ($\tau_1=360$ с).

Тогда можно записать уравнение (2) в виде:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + a \frac{\partial x}{\partial \tau} + bx = 0, \quad (3)$$

$$a = \frac{\tau_1 f}{m} \quad b = \frac{\chi \tau_1^2}{m}$$

где: m и m – безразмерные величины.

Для получения решения уравнения (3) в виде колебательного и затухающего необходимым условием является:

$$\frac{a^2}{4} < b. \quad (4)$$

Соотношение (4.4) следует из решения характеристического уравнения:

$$k_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}, \quad (5)$$

поскольку волновое решение с затуханием получается лишь в случае комплексных корней: $k_{1,2} = \alpha \pm i\gamma$.

Общее решение уравнения (3) получим в виде:

$$x = e^{\alpha \tau} \cdot (c_1 \cdot \cos \gamma \tau + c_2 \cdot \sin \gamma \tau), \quad (6)$$

где c_1 и c_2 – произвольные действительные коэффициенты.

Будем считать, что за период (τ_1) процесс затухает в e раз. Кроме того $x(0)=1$. Физически это означает, что в момент выключения поля имеет место максимальное отклонение облака Коттрелла от

положения равновесия и $\frac{\partial x}{\partial \tau} = 0$. Тогда $x(0) = 1 = c_1 \cos 0$; $c_1 = 1$, и

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = 0 = -c_2 \gamma \cdot \sin \gamma \tau, \quad c_2 = 0. \quad (7)$$

Таким образом, решение получаем в виде:

$$x = e^{\alpha \tau} \cdot \cos \gamma \tau. \quad (4.8)$$

Поскольку за $\tau=1$ (период) процесс затухает в e раз, то $\frac{a}{2} = 1$, $a = 2$.

Для коэффициента $\gamma = 2\pi$, при $\tau=1$.

$$\text{Тогда } \sqrt{b - \frac{a^2}{4}} = \sqrt{b - 1} = 2\pi$$

То есть

$$b = 4\pi^2 + 1 \approx 4\pi^2 \quad (9)$$

$$f = \frac{2m}{\tau_1}; \chi = \frac{m(4\pi^2 + 1)}{\tau_1^2}$$

Отсюда

(10)

С другой стороны, при исследовании пост-процессов были сделаны сопоставления зависимостей β и μ [2]: максимум положительной подвижности соответствовал максимуму β и наоборот минимум β соответствовал максимуму отрицательной подвижности. На рисунке 1 построены три зависимости β , μ_a , x от времени хранения (деполяризации).

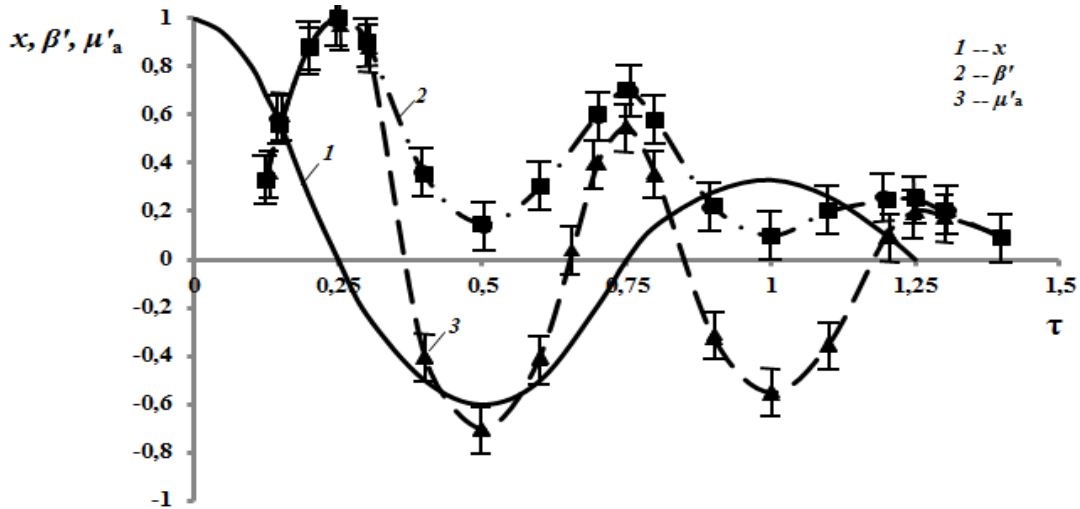


Рис. 1. Зависимость смещения иона x в облаке Коттрелла относительно линии дислокации; относительно удержанного объема $\beta' = \beta / \beta_{\max}$; амбиполярной дрейфовой подвижности $\mu'_a = \mu_a / \mu_{a,\max}$

Если локальная деполяризация носит колебательный затухающий характер, то должна быть поляризация с таким же периодом [1]. В этом случае должны быть получены колебания при исследовании процессов разложения в анионной подрешетке, а возможно колебания и подвижности.

Чтобы проверить эту гипотезу был проведен следующий эксперимент. Исследовали пост-процессы разложения нитевидных кристаллов AgN_3 , когда разлагающее электрическое поле ориентировали в поперечном направлении относительно кристалла в полуконтактном варианте, как это показано на рисунке 2. Через определенные промежутки времени в продольном направлении кристалла подавали электрический прямоугольный импульс, длительность и напряженность которого подбиралась таким образом, чтобы носители заряда из области разложения имели смещение в пределах кристалла:

$$\langle \text{расстояние дрейфа} \rangle \leq \mu_{\max} \cdot E_n \cdot \tau_n$$

где μ_{\max} – максимальное значение подвижности, по данным [3] оно составляет $\approx 0,01 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$; E_n и τ_n – напряженность электрического поля и длительность прямоугольного импульса соответственно. Следует подчеркнуть, что значение подвижности выбиралось для случая сильного захвата (перенос носителей заряда на большие расстояния со скоростью намного меньше тепловой, когда время захвата много меньше времени пролета, что соответствует условиям эксперимента).

На рисунке 3 представлена зависимость измеренной подвижности от времени

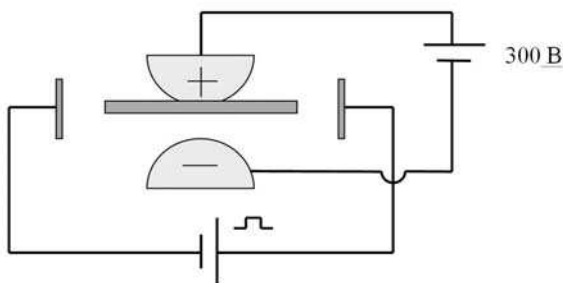


Рис. 2. Схема проведения эксперимента при измерении подвижности во время действия разлагающего электрического поля

действия электрического разлагающего поля. Период колебаний в продольном поле и в поперечном примерно совпадают и составляют 240 ± 30 с.

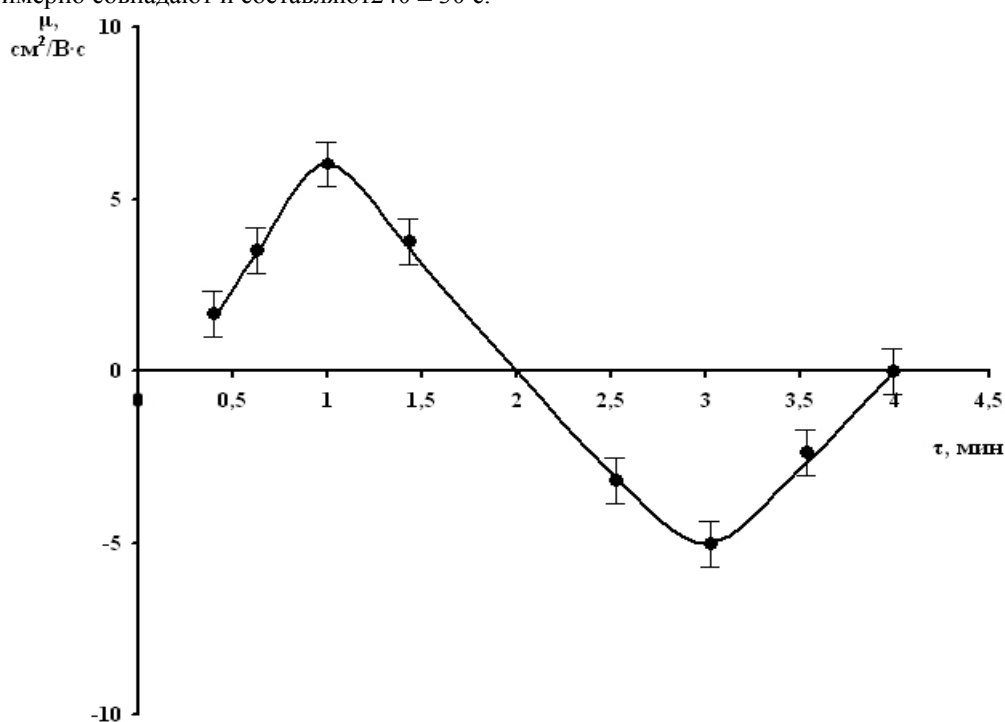


Рис. 3. Зависимость амбиполярной дрейфовой подвижности от времени в условиях действия разлагающего электрического поля

Полученные небольшие несоответствия периода колебаний в двух направлениях вполне разумны. Период колебаний в различных кристаллографических направлениях может отличаться хотя бы потому, что может отличаться в различных направлениях величина подвижности ионов, составляющих атмосферу Коттрелла (анизотропия). Экспериментально известно [4], что размер ямки травления в AgN_3 составляет $\approx 10 \times 15$ мкм, а это размер области, где электростатическая энергия, переходя в механическую энергию, создала условия выхода более подвижных ионов на поверхность. В качестве таких ионов рассматриваются в литературе ионы серебра [5]. Размеры ионов серебра меньше, чем размеры ионов N_3^- и объясняет то, что поверхность AgN_3 заряжена положительно, а приповерхностный слой – отрицательно (катионные вакансии) [6].

Рассмотрим вопрос: можно ли реально сопоставлять период колебаний в пост-процессах с периодом колебаний облака Коттрелла? При максимальном отклонении ионов (напряженность внешнего электрического поля = 0) ионы начинают дрейфовать в поле деполяризации 300кВ/м. Положим, что максимальное смещение составит 10^{-7} м, тогда подвижность ионов должна иметь значение $\approx 10^{-14}$ м²В⁻¹с⁻¹ или 10^{-10} см²В⁻¹с⁻¹. Построим умозрительную модель. Пусть колебания в пост-процессах обусловлены деполяризацией (колебанием положительно заряженных ионов, образующих облако Коттрелла, относительно заряженной линии краевой дислокации). Зависимость $E_{\text{деп}}$ определяли, изменяя во времени β , то есть скорость реакции в РО. При максимальном значении β скорость реакции максимальна – это значит, что свободные дырки переходят в захваченное состояние, то есть положительные заряды дырок переходят в заряды, локализованные на анионных вакансиях. Поэтому при максимальном значении β из рассуждений следует, что свободных дырок становится меньше, а захваченных больше, чем в моменты, когда скорость реакции уменьшается. Можно предположить, что при $\beta = \beta_{\text{max}}$ $p < n$, поскольку p переходит в p_1 и амбиполярная подвижность будет положительной, а смещение пакета носителей заряда происходит в сторону отрицательного электрода. При $\beta = \beta_{\text{min}}$ происходит смещение в сторону свободных дырок и $p > n$, а подвижность становится отрицательной. Таким образом, временное изменение поля деполяризации стимулирует колебательные химические процес-

сы в анионной подрешетке AgN_3 , а они определяют знакопеременные колебания амбиполярной дрейфовой подвижности носителей заряда, то есть дрейф системы свободных и захваченных на уровне прилипания электронов и дырок, что определяется как электронно-дырочная твердотельная плазма [7].

С точностью до массы частицы (иона) можно, основываясь на экспериментальные данные оценить значения f и χ .

1. Коэффициент силы трения. Положим, что атмосферу Коттрелла составляют ионы свинца ($m = 3,44 \cdot 10^{-25}$ кг). Поскольку $f \cdot \tau_1 / m = 2$ ($\tau_1 = 360$ с), получим $f = 1,9 \cdot 10^{-27}$ кг/с.
2. Коэффициент упругой силы. Как следует из (9) и (10):

$$\frac{\chi \tau_1^2}{m} 4\pi^2 + 1. \quad (11)$$

$$\text{Отсюда } \chi = \tau_1^{-2} m (4\pi^2 + 1) \approx 1 \cdot 10^{-28} \text{ кг/с}^2. \quad (a)$$

Для классического осциллятора, пренебрегая силой трения, решают уравнения:

$$\frac{dx}{d\tau} + \chi x = 0, \quad (b)$$

что дает возможность определить частоту колебаний (ν) по соотношению:

$$\nu = \sqrt{\chi / m}, \quad (c)$$

откуда при $\nu = \tau_1^{-1}$ для коэффициента χ получим

$$\chi = \tau_1^{-2} m \approx 2,6 \cdot 10^{30} \text{ кг/с}^2. \quad (d)$$

То есть при учете силы трения требуется увеличение упругой силы. Различие (a) и (d) состоит в наличии $4\pi^2$, что дает учет силы трения.

Из экспериментальных результатов влияния бесконтактного электрического поля на скорость твердофазной реакции образования промежуточного продукта N_6 следует, что эффект связан с пространственным распределением носителей заряда: в полях более 10^2 В/м – это ориентация диполей, в слабых полях – это смещение электронной плотности в реагирующих частицах. Таким образом, если исключить дипольную ориентацию, то можно найти пространственную ориентацию вектора напряженности управляющего электрического поля по отношению к кристаллографическим направлениям такую, что одновременное смещение в управляющем электрическом поле электронной плотности не даст относительного изменения плотности заряда на реагирующих частицах. Отсюда следует, что не всегда управляющее поле может влиять на скорость твердофазной реакции и, следовательно, взрывной чувствительности.

Литература.

1. Борисова, М.Э. Физика диэлектриков / М.Э. Борисова, С.Н. Койков. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. – 240с.
2. Krashenin, V.I. On the electric field effect on the decomposition rate of filament silver azide crystals / V.I. Krashenin, L.V. Kuz'mina, V.Yu. Zakharov // Chem. Phys. Reports, 1997. – V. 16(4). – P. 659-663.
3. Крашенинин, В.И. Способ визуального определения дрейфовой подвижности в азиды тяжелых металлов / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, А.Ю. Сталинин // Патент РФ. № 93043944/25, 27.05.97. Бюл. №15. С. 1-8.
4. Захаров, В.Ю. Медленное разложение азидов серебра и свинца / В.Ю. Захаров, В.И. Крашенинин. – Томск: изд-во НТЛ, 2006 – 168 с.
5. Захаров, Ю.А. Ионный и электронно-дырочный токоперенос в азиде серебра / Ю.А. Захаров, В.К. Гасьямаев, С.П. Баклыков, Ю.Р. Морейнс // Физическая химия, 1978. – Т.52. – В.8. – С.2076-2078.
6. Захаров, Ю.А. Исследование методом внешней фотохимии азиды серебра / Ю.А. Захаров, Л.В. Колесников, А.Е. Черкашин, С.В. Кашеев // Известия вузов. Физика, 1975. – Т.44. – С.44-50.
7. Крашенинин, В.И. Электронно-дырочная плазма в азиде серебра / В.И. Крашенинин, Е.Г. Газенаур, Кузьмина Л.В., К.И. Вершинина, И.И. Бардина // Известия Вузов. Физика, 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 4-9.