

УДК 536.77+536.65

Представление фазового перехода для полупрозрачных материалов в рамках задачи Стефана*

Н.А. Рубцов, С.Д. Слепцов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: sleptsov@itp.nsc.ru

Статья посвящена обоснованию формулы для скрытой теплоты фазового перехода первого рода, учитывающей перегрев и переохлаждение образующейся двухфазной системы, применительно к решению задачи Стефана в полупрозрачных материалах.

Ключевые слова: теплообмен, скрытая теплота фазового перехода, плавление, свободная энергия Гиббса, уравнение Гиббса–Гельмгольца, уравнение Вант-Гоффа.

Задача Стефана посвящена определению температурного поля и положения границы чистого вещества в процессе плавления, либо кристаллизации. Фазовое состояние среды изменяется за счет теплового воздействия со стороны внешних источников тепловой энергии. Передача тепловой энергии в каждой из фаз описывается обобщенным уравнением энергии, учитывающим как молекулярную теплопроводность, так и тепловое излучение. Состояние подвижной границы фазового перехода (ФП), называемое условием Стефана, определяется балансом тепловой энергии среды на границе раздела фаз в процессе фазового превращения:

$$-\rho\gamma V_n = \Delta q, \quad (1)$$

где ρ — плотность среды, γ — удельная скрытая теплота ФП (плавления или кристаллизации), V_n — скорость перемещения фронта фазового перехода в направлении нормали к нему; $\Delta q = q_S - q_L$ — разность величин q при подходе к границе ФП со стороны твердой (S) и жидкой (L) фаз [1], где $q_i = -\lambda_i \partial T / \partial x + E_i$, $i = S, L$ — суммарные значения плотностей потоков молекулярной теплопроводности и теплового излучения соответственно, $E_i \equiv E_i(x)$ — плотность потока результирующего излучения в сечении x фазы i .

Основная аксиома, замыкающая модель задачи Стефана, заключается в допущении, что температура фазового перехода T_f является известной и постоянной величиной.

* Работа выполнена в рамках бюджетного проекта III.18.2.2. «Теплофизические свойства, фазовые превращения и кинетические процессы в рабочих средах и материалах для энергетических технологий».

На искомой поверхности раздела фаз выполняется условие равенства температуры среды температуре фазового перехода:

$$T \equiv T(x, t) \equiv T_f. \quad (2)$$

Задача дополняется условием внешнего теплового воздействия на границе рассматриваемой области и начальным значением ее температуры. Условие сопряжения фаз (1) вытекает из закона сохранения энергии применительно к объемам, содержащим твердую и жидкую фазы.

Простейшими вариантами однофронтной (ФП первого рода) задачи Стефана являются двухфазная и однофазная постановки. Однофазная задача, как частный случай двухфазной, предполагает равенство температуры одной из фаз температуре ФП T_f (равенство нулю теплового потока со стороны этой фазы) [1]. Подобное равновесное условие искажает реальный, неравновесный характер подвода тепловой энергии. При этом учет неравновесности в граничных условиях задачи, выполненный в соответствии с условием Стефана [1], в работе [2] сужает область возможных решений по определяющим параметрам. Известно, что в классическом варианте задачи Стефана [1] отклонения температуры межфазной поверхности от равновесного значения T_f из-за перегрева или переохлаждения, вызванного теплообменом с внешней средой, не учитываются, а фазовый переход в элементарном объеме, формирующий плоскость фронта ФП, выполняется в условиях локального термодинамического равновесия.

В настоящей работе рассматриваются процессы ФП для теплового излучения в полупрозрачных материалах, таких как оксиды алюминия, магния или флюориты. За счет процессов преломления и объемного поглощения (излучения) возникающими при ФП зародышами новой фазы (кристалликами или каплями) нагревание (охлаждение за счет собственного излучения) осуществляется изнутри и тем самым формируются условия метастабильного перегретого и переохлажденного состояний двухфазной системы. Эти соображения подтверждаются экспериментальными исследованиями тугоплавких полупрозрачных материалов, приводимых и анализируемых в работе [3].

Предлагается приближенный анализ теплового состояния фронта ФП. В качестве характеристики протекающего в приближении такой модели процесса будем использовать степень полноты реакции α , которая в этом случае при $p = \text{const}$ называется степенью полноты ФП [4].

Применительно к принятой в работе модели двухфазного процесса плавления, в котором не изменяется число молей, коэффициент распределения между жидкой и твердой фазами записывается в виде:

$$K = \alpha / (1 - \alpha). \quad (3)$$

Фазовый переход будем рассматривать как процесс выравнивания разности фаз свободных энергий Гиббса ΔG , релаксирующих в условиях воздействия окружающей среды в сторону равновесного состояния. Указанный процесс формирует в межфазной области фронт ФП конечной толщины. Процесс релаксации ΔG осуществляется диффузионными процессами, в рассматриваемом случае — за счет радиации и молекулярной теплопроводности, формирующих радиационно-кондуктивный теплообмен [2].

Зависимость степени полноты ФП от температуры ($\alpha = \alpha(T)$) имеет характерную S-образную форму (рис. 1) [5–7]. Такой характер кривой свидетельствует о том, что состояния элементов системы зависят друг от друга в порядке ближнего и дальнего взаимодействия [8] за счет теплового излучения и молекулярной теплопроводности. В точке перегиба ($\alpha = 0,5$) S-образная кривая делится на участки с положительным или отрицательным наклонами. При $\alpha = 0,5$ коэффициент распределения $K \equiv 1$ и $\Delta G = 0$, что свидетельствует о равновесном состоянии системы, при котором определяется

Рис. 1. Схемы зависимостей степени протекания ФП $1-\alpha(T)$ (a) и ее производной $-(d\alpha/dT)$ (b) от температуры.

температура плавления $T_f = \Delta H / \Delta S$, где ΔH , ΔS — разности энтальпий и энтропий фаз. Касательная, проведенная к S-образной кривой в точке перегиба, пересекает уровни $1-\alpha=0$ и 1 в точках, определяющих нижний (T_{l^-}) и верхний (T_{l^+}) предельные значения температур отклонения системы от равновесного значения T_f . Образующееся значение $\Delta T = T_{l^+} - T_{l^-}$ представляет собой температурный интервал плавления (рис. 1a). Точка перегиба на зависимости $-\partial\alpha/\partial T$ (рис. 1b) соответствует точке возврата, совпадающей с максимумом производной $[\partial\alpha/\partial T]_{\max}$, а температурный интервал определяется условием:

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{|d\alpha/dT|_{\max}} = (T_{l^+} - T_{l^-})_{\max}. \quad (4)$$

Представленные на рис. 1 кривые также качественно характеризуют приращения энтальпии $\Delta H = \Delta H(T)$ (рис. 1a) и теплоемкости плавления $\Delta c_p = \Delta c_p(T)$ (рис. 1b) в области температур ФП. В этом идеализированном случае теплоемкость имеет одинаковые значения до и после ФП. Из подобных гладких кривых вытекает информация о поглощении энтальпии как функции протекания ФП по мере увеличения температуры.

Определим производную по T от $\ln K$:

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{d}{d\alpha} \left(\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT}.$$

По аналогии с уравнением Вант-Гоффа [4], представленное соотношение запишем в виде:

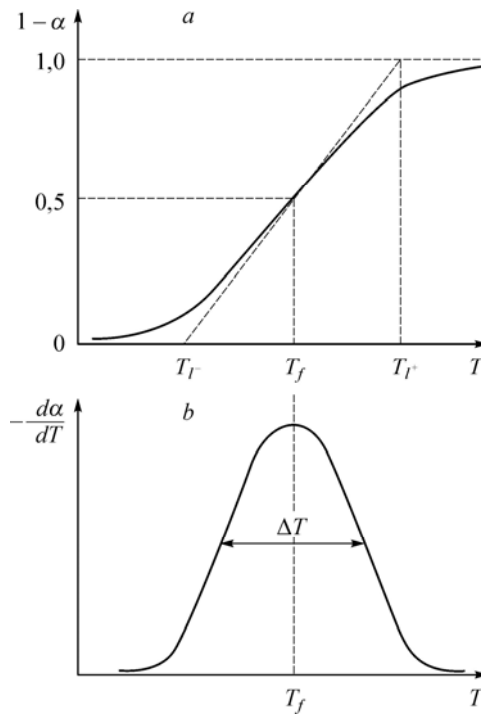
$$\frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right)_{T,p} \quad (5)$$

или

$$\frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \frac{h_{T,p}}{RT^2}, \quad (6)$$

где $h_{T,p} = (\partial H / \partial \alpha)_{T,p}$ — теплота реакции ФП. Умножая левую и правую стороны выражения (6) на $h_{T,p}$, преобразуем его в следующую форму записи, имеющую смысл конфигурационной теплоемкости [5]:

$$c_p^{\text{конф}} = h_{T,p} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{RT^2} h_{T,p}^2. \quad (7)$$



Подобное условное определение вытекает из рассмотрения α в качестве параметра, характеризующего структуру или внутреннюю конфигурацию системы, обладающей теплоемкостью

$$h_{T,p} \frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right)_{T,p} \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right)_{T,p}^{\text{конф}} = c_p^{\text{конф}},$$

связанной со скрытой теплотой фазового перехода.

Принимая во внимание слабую зависимость энтальпии H от температуры, отношение $c_p^{\text{конф}}$ к максимальному значению $c_{p,\text{max}}^{\text{конф}}$ при $\alpha = 0,5$ и T_f определяется выражением

$$c_p^{\text{конф}} / c_{p,\text{max}}^{\text{конф}} = 4\alpha(1-\alpha)(T_f/T)^2, \quad (8)$$

из которого при $T \sim T_f$ следует $c_p^{\text{конф}} / c_{p,\text{max}}^{\text{конф}} = 0,5$ и вытекает квадратное уравнение $\alpha^2 - \alpha + 1/8 = 0$, позволяющее определить дискриминант значения α в области температур T_l^- и T_l^+ [$\alpha_{l^-} \sim 0,147$; $\alpha_{l^+} \sim 0,853$].

Интегрируя уравнение (5) в пределах от T_f до T , получаем его интегральную форму:

$$\ln \left(\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right), \quad i = l^-, l^+, \quad (9)$$

где ΔH^0 вытекает из условия $K = 0,5$ при $T = T_f$. С помощью этого соотношения, записанного в виде

$$T_i = \left[\frac{1}{T_f} + \frac{R}{\Delta H^0} \ln \left(\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \right) \right]^{-1}, \quad i = l^-, l^+, \quad (10)$$

определяем значения T_i и реальное значение температурного перепада $\Delta T = [T_l^+ - T_l^-]$ при условии найденных ранее значений ΔH^0 и T_f .

Полученные T_i используем для определения эффективного значения энтальпии, учитывающего взаимодействие в системе за счет ΔT :

$$\Delta H_{\text{эф}} = \frac{RT_l^- T_l^+}{\Delta T} \ln \left[\frac{\alpha_{l^+} (1-\alpha_{l^-})}{\alpha_{l^-} (1-\alpha_{l^+})} \right] \simeq \frac{2RT_f^2}{\Delta T} \ln \left[\frac{\alpha_{l^+}}{\alpha_{l^-}} \right]. \quad (11)$$

Формула (11) определяет скрытую теплоту фазового перехода ($\gamma = \Delta H_{\text{эф}}$), который протекает в диапазоне температур, образующегося за счет неравновесных условий теплообмена. На рис. 2 представлена зависимость эффективного значения энтальпии, рассчитанная по формуле (11) применительно к флюориту лития ($T_f = 1000$ К, $\Delta H = 500$ кДж/кг), используемому в работе [2]. Как следует из зависимости, малые значения ΔT соответствуют условиям резко выраженного теплопоглощения при фазовом переходе.

Аксиома, замыкающая модель задачи Стефана (2), трансформируется в условие переменного значения температуры фазового перехода T_f , теплообменом в диапазоне значений $T_l^- < T_f < T_l^+$, а также условием сопряжения Стефана (1), в котором скрытая теплота ФП приобретает смысл эффективного значения энтальпии ФП: $\gamma \rightarrow \Delta H_{\text{эф}}(\Delta T)$.

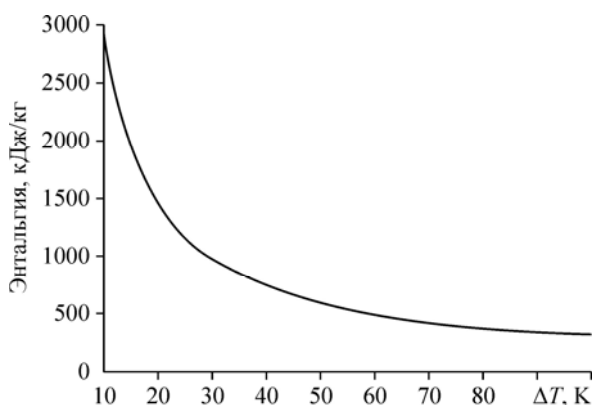


Рис. 2. Эффективная энтальпия в зависимости от интервала температур ΔT .

Предлагаемая методика оценки скрытой теплоты ФП, приближенно учитывающая взаимодействие фаз в условиях сопряжения, расширяет область исследований, проводимых численным моделированием в рамках задачи Стефана, позволяет снять ограничения по определяющим параметрам, получать устойчивые решения в широком диапазоне их значений, а также дает возможность регулировать ФП уровнем внешнего теплового воздействия.

Список литературы

1. Мейрманов А.М. Задача Стефана. Новосибирск. Наука. 1986. 236 с.
2. Рубцов Н.А., Слепцов С.Д. Радиационно-кондуктивный теплообмен в полупрозрачной среде с фазовым переходом на границах разной поглощательной способности // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 2. С. 237–245.
3. Petrov V.A., Titov V.E., Vorobyev A.Yu. Numerical simulation of concentrated laser radiation heating of refractory oxides // High Temperatures — High Pressure. 1999. Vol. 31. P. 267–274.
4. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Новосибирск: Наука. 1966. 509 с.
5. Sturtevant J.M. Some applications of calorimetry in biochemistry and biology // Ann. Rev. Biophys. 1974. Vol. 3. P. 35–51.
6. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1981. 575 с.
7. Эдсолл Дж., Гатфренд Х. Биотермодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 296 с.
8. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1968. 314 с.

*Статья поступила в редакцию 10 июня 2015 г.,
после доработки — 23 декабря 2015 г.*