

Лекция 7. Сопутствующие явления

Фазовые переходы и фазовые равновесия. Теплоперенос в процессах плавления и кристаллизации. Задачи Стефана

Процессы высокотемпературной обработки материалов и их получения неизбежно сопровождаются фазовыми превращениями, в том числе, **плавлением и кристаллизацией, сублимацией (испарением) и конденсацией**. И, естественно, возникает необходимость расчета температурных полей с учетом поглощения или выделения тепла, связанного с фазовыми превращениями. **Разные фазы могут находиться в равновесии при одних и тех же условиях, которые устанавливаются на основе термодинамики.**

Уравнение Гиббса $du = Tds - p\gamma_0^{-1}\gamma, \quad u = u(s, \gamma) \quad (1)$

Энергия Гиббса, Дж/м³ $g = u + p\frac{\gamma}{\gamma_0} - Ts,$
 $dg = \underline{du} + p\gamma_0^{-1}d\gamma + \gamma\gamma_0^{-1}dp - \underline{Tds} - sdT \quad (2)$

$$dg = -sdT + \frac{\gamma}{\gamma_0}dp, \quad g = g(T, p) \quad (3)$$

Для единицы массы, Дж/кг:

$$g = u + p\gamma - Ts, \quad dg = -sdT + \gamma dp$$

В расчете на один моль

$$g = u + p\gamma m - Ts \equiv u + pv - Ts, \quad dg = -sdT + vdp$$

$$v = m/\rho$$

Обозначения для энергии Гиббса, энтропии и др. величин мы при этом не изменяются. Соответственно, в этих формулах энтропия имеет размерность Дж/(м³·К), Дж/(кг·К), Дж/(моль·К).

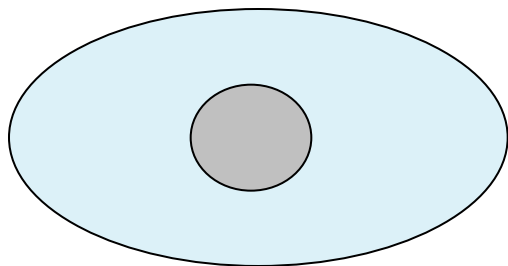
Если система состоит из двух фаз

$$du = Tds - pdv + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k \quad (4)$$

$$g = g_1 C_1 + g_2 C_2 \quad (5)$$

$$dg = -sdT + vdp + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k \quad (6)$$

В общем случае **фазами называют гомогенные области в гетерогенной системе**, которые отделены друг от друга **поверхностью раздела**. При переходе через поверхность раздела скачкообразно меняются химический состав (в случае химических реакций) или физические свойства вещества (в случае фазовых переходов)



Если поверхность раздела является плоской, то ее энергетические и иные свойства не сказываются на условиях равновесия

Примеры гетерогенных (многофазных) систем – между фазами нет ФП:

Газ + частицы
жидкость с пузырьками газа
жидкость с частицами
композиционный материал (матрица + включения)
сплавы
флюиды в поровом пространстве + пористый каркас
чай с чаинками
кофе со взвешенными частицами
разновидности теста
йогурт
и.т.д.

Пыли,
дымы,
туманы,

Фазы одного и того же вещества: в равновесии на линии (в точке) ФП: вода+пар;
вода+лед: различные кристаллические модификации одного вещества; фазы
разного состава; кристаллы в поликристаллическом материале

Где встречаются ФТТ:

Модель МСС с учетом наличия Э и М полей

Течения двухфазных среды - суспензии

жидкость с пузырьками газа

газовзвесь

коллоиды (биология, медицина, пищевая
промышленность...)

двухфазная фильтрация

Выращивание кристаллов

Химико-металлургические процессы

Химико-технологические процессы

Процессы сварки, резки, поверхностной обработки, нанесения и
осаждения покрытий, роста пленок

Диаграммы состояния

ФТТ в твердом состоянии

В том числе, рекристаллизация

различные Теории ФТТ

ФТТ в диэлектриках

ФТТ в магнетиках

ФТТ и перекрестные явления в диэлектриках и магнетиках

Поверхностные явления

Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или нескольких фаз, находится в равновесии.

(Вообще понятие «поверхности раздела» достаточно условно и следует говорить не о поверхности раздела, а о некотором тонком слое, в котором свойства вещества быстро меняются при переходе от одной фазы к другой).

Если поверхность раздела является плоской, то ее энергетические и иные свойства не сказываются на условиях равновесия.

Термодинамическая система - изолированная и не совершает никакой работы :

$$\left[\begin{array}{l} C = C_1 + C_2 = const, \\ u = u_1 + u_2 = const, \\ v = v_1 + v_2 = const \end{array} \right. \longrightarrow \left[\begin{array}{l} dC_1 = -dC_2, \\ du_1 = -du_2, \\ dv_1 = -dv_2 \end{array} \right.$$

закон сохранения
массы

$$ds = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T} - \sum_{k=1}^2 g_k \frac{dC_k}{T} \equiv (g_1 - g_2) \frac{dC_1}{T} \quad (7)$$

Следует из
уравнения
Гиббса

$$ds = 0: \quad g_1 = g_2$$

т.е. в равновесии
химические потенциалы
фаз равны друг другу

в замкнутой системе изменение внутренней энергии и объема фазы может происходить только за счет другой фазы, так как в сумме изменение этих величин равно нулю.

При каких условиях это возможно?

$$1) s = s_1 + s_2 \quad ds_1 = -ds_2 \quad (8)$$

Энтропия –
аддитивная
величина

Уравнение Гиббса справедливо для каждой подсистемы (фазы)

$$du_k = T_k ds_k - p_k dv_k + g_k dC_k \quad (9)$$

Из (8) и (9) $\frac{1}{T_1} [du_1 + p_1 dv_1 - g_1 dC_1] + \frac{1}{T_2} [du_2 + p_2 dv_2 - g_2 dC_2] = 0$ (10)

или $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) du_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dv_1 - \left(\frac{g_1}{T_1} - \frac{g_2}{T_2}\right) dC_1 = 0$

$\longrightarrow T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad g_1 = g_2$

или $g_1(T, p) = g_2(T, p)$ (11)

С учетом свойств поверхности раздела фаз
условие равновесия получается аналогично:

$$T_1 = T_f, \quad T_2 = T_f, \quad g_1 = g_2, \quad \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dv_1 - \frac{\sigma_f}{T_f} d\Sigma_f = 0 \longrightarrow (12)$$

или $p_1 = p_2 + \sigma_f \frac{d\Sigma_f}{dv_1}$ (13)

Производная от поверхности раздела фаз по объему

$$d\Sigma_f / dv_1 = -d\Sigma_f / dv_2$$

может быть представлена в виде

$$\frac{d\Sigma_f}{dv} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (14)$$

$$\longrightarrow p_1 = p_2 + \sigma_f \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (15)$$

В частном случае сферической поверхности раздела :

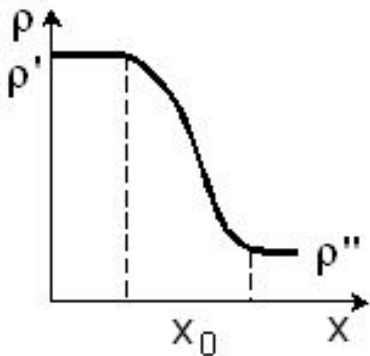
$$R_1 = R_2 = R, \quad p_1 = p_2 + \frac{2\sigma_f}{R}$$

В случае плоской поверхности раздела

$$R \rightarrow \infty : \quad p_1 = p_2$$

Эволюция представлений о поверхности раздела фаз

Понятие поверхности раздела фаз в механике и физике достаточно условно, т.к. реальное изменение физических свойств происходит в некоторой переходной области (зоне) конечной толщины. В классической термодинамике вопрос о протяженности фаз обычно не затрагивается. На практике, конечно, любая фаза имеет конечные размеры, что приводит к необходимости рассматривать ее границы. Более или менее четкая локализация подобных границ требует введения соответствующих критериев, позволяющих определять эти границы. В качестве такого критерия можно взять, например, изменение плотности при переходе от одной фазы к другой.



Еще Пуассоном предполагалось, что изменение плотности от значения, соответствующего жидкой фазе, до значения, соответствующего газу или насыщенному пару, происходит в некоторой переходной зоне

Представления о глубине этой зоны в процессе развития физики поверхности претерпели существенную эволюцию.

На протяжении почти всего 19 столетия предполагалось, что эта глубина - значительна. И только после работ Ирвина Лэнгмюра (начало 20 века) стало доминировать представление о мономолекулярном пограничном слое, сменившимся затем представлением о переходной зоне, захватывающей несколько молекулярных слоев.

Понятие физической границы раздела может быть распространено и на ситуации, когда фазы различаются только дополнительными параметрами (например, электрическими и магнитными, а также размером структурных элементов - зерен).

Существует несколько типов границ раздела: Т/Т, Т/Ж, Ж/Ж, Т/Г, Ж/Г. Не реализуется только граница раздела Г/Г, так как газы полностью смешиваются друг с другом. Твердые тела или жидкости могут образовывать стабильные границы раздела. Граница раздела Т/Т хорошо известна в геологических образованиях типа гранита, а также в металлургии. Граница раздела Ж/Ж существует в эмульсиях, которые приобретают все возрастающее значение в приготовлении пищевых продуктов и медицинских препаратов. Граница раздела Т/Ж имеет фундаментальное значение для стабильности многих коллоидных дисперсных систем, универсальный характер которых делает ее важной в более широком смысле. Так, знание свойств границы раздела Т/Ж, а также Т/Г имеет решающее значение для развития представлений о гетерогенном катализе. Граница раздела Ж/Г имеет важное практическое значение вследствие ее широкого распространения, а также теоретическое значение, поскольку ее рассмотрение на молекулярном уровне служит моделью развития представлений и о других границах раздела.

В зависимости от поставленной задачи границу между фазами рассматривают в виде математической поверхности или в виде промежуточного слоя. Толщина переходной зоны зависит от того, какая физическая величина выбрана в качестве критерия.

$$\Delta x_{\rho} = x_{\rho}' - x_{\rho}''$$

$$\Delta x_{\sigma} = x_{\sigma}' - x_{\sigma}''$$

$$\Delta x_{\sigma} \gg \Delta x_{\rho}$$

Простейшая классификация фазовых переходов

Классификация фазовых переходов по поведению термодинамических функций была предложена П. Эренфестом в 1933 году и стала классической. В большинстве случаев в качестве термодинамической функции выбирают термодинамический потенциал Гиббса.

Согласно определению, при **фазовом переходе первого рода** (ФП1) претерпевают скачок первые производные энергии Гиббса

$$g = g_1 C_1 + g_2 C_2$$

по температуре и давлению, т.е. энтропия и объем

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, C_1, C_2} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T, C_1, C_2} \quad (16)$$

В точке фазового перехода первого рода имеем :

$$\Delta s = s_2 - s_1 \neq 0 \quad \Delta v = v_2 - v_1 \neq 0 \quad (17)$$

Совершенно не обязательно, чтобы высокотемпературная модификация имела больший удельный объем, чем низкотемпературная !

К фазовым переходам первого рода (ФП1) принадлежат испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердую фазу; некоторые структурные переходы в твердых телах, в том числе, мартенситные превращения. Обычные фазовые переходы первого рода легко регистрируют экспериментально. Скачкообразное изменение объема в точке фазового перехода отвечает изменению кристаллической структуры, так как плотность и объем элементарной ячейки в различных полиморфных модификациях различны. Изменение объема регистрируют dilatометрически, а иногда и путем визуальных наблюдений. Так, например, изменение объема при превращении тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную вызывает растрескивание материала. Фазовый переход белое олово - серое олово также сопровождается распространением сети трещин, что связано с существенным отличием мольных объемов фаз.

В точке фазовых переходов первого рода **скачком меняется внутренняя энергия:**

$$\text{Из уравнения Гиббса: } \Delta u = T\Delta s - p\Delta v = T(s_2 - s_1) + p(v_2 - v_1) \neq 0 \quad (18)$$

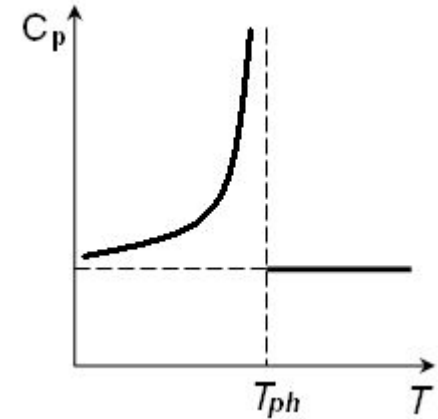
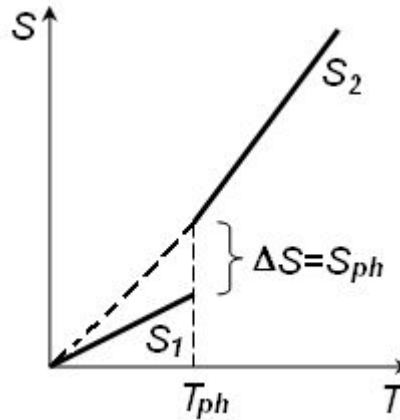
Обычно изменение объема сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta h = \Delta u + p\Delta v \quad (19)$$

Так как в точке перехода $\Delta g = -T\Delta s + \Delta h = 0$, то $\Delta s = \frac{\Delta h}{T} = \frac{Q_{ph}}{T_{ph}}$ (20)

Можно охарактеризовать и поведение различных физических свойств в точке ФП1. Так, для удельной теплоемкости при постоянном давлении имеем, по определению,

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad c_p \rightarrow \infty$$



Аналогично, в точке фазового перехода первого рода к бесконечности стремятся коэффициент изотермической сжимаемости и коэффициент термического расширения, определяемые как

$$\beta_T = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad \alpha_T = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

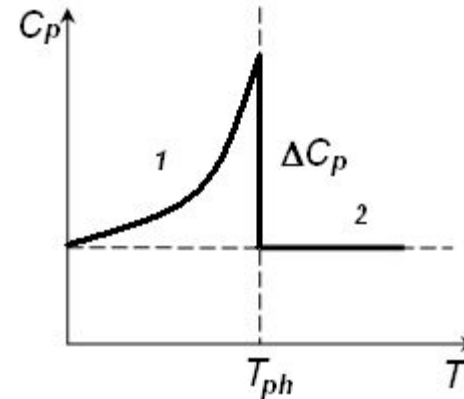
Подчеркнем, что при ФП1 выделяется (или поглощается) определенное количество теплоты. Если фазовый переход 1 рода происходит при повышении температуры (прямой переход), то в простой термодинамической системе тепло всегда поглощается.

Фазовые переходы второго (ФП2) рода характеризуются наличием в точке превращения конечного скачка вторых производных свободной энергии Гиббса – теплоемкости при постоянном давлении, коэффициентов термического расширения и изотермической сжимаемости

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \beta v_0$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha_T v_0 = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$



Объем и энтропия в этом случае меняются непрерывно. Отсутствие скачка энтропии приводит к тому, что при ФП2 в простых системах не выделяется и не поглощается тепло

Температуру, соответствующую ФП2, часто называют λ -**точкой** или **точкой Кюри**.

Название « λ -точка» связано с тем, что вблизи точки ФП2 в реальных системах вследствие ряда обстоятельств кривые зависимости многих физических величин от температуры часто напоминают греческую букву λ .

Температура фазовых переходов второго рода зависит от условий, при которых они происходят. Сама температура ФП2 при изменении условий также меняется. Иногда условия (внешнее давление, электрические и магнитные поля и т.д.) могут так существенно влиять на процесс фазового превращения, что меняется характер самого фазового переход: ФП2 становится ФП1 и наоборот. Температура, при которой происходит такое изменение, называется **критической точкой Кюри** или **критической λ -точкой**. Вблизи этой температуры ФП1 и ФП2 мало отличаются

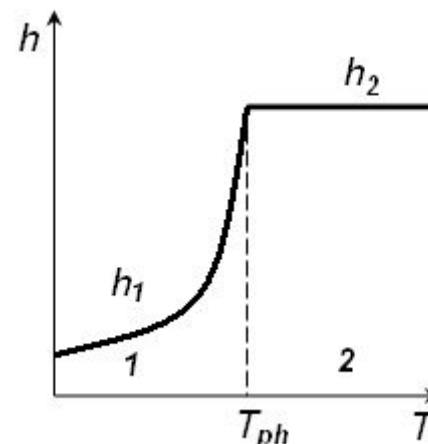
Типичные ФП2 это переход «парамагнетик – ферромагнетик», сопровождающийся появлением макроскопического магнитного момента; переход «парамагнетик – анти-ферромагнетик», сопровождающийся появлением антиферромагнитного упорядочения; переход «параэлектрик – сегнетоэлектрик» с появлением самопроизвольной поляризации вещества; «нормальный проводник – сверхпроводник» с изменением типа распределения в электронной подсистеме.

Размытые и точечные фазовые переходы

Различие между фазовыми переходами первого и второго рода очевидно, но на практике многие переходы трудно однозначно отнести к тому или иному типу, поскольку они носят гибридный характер. Пример:

При некоторой температуре, немного ниже T_{ph} , существует заметная разница между энтальпиями модификаций 1 и 2. При нагревании энтальпия фазы 1 начинает аномально быстро повышаться, пока в точке T_{ph} не достигнет энтальпии фазы 2, где $h_1 = h_2$

Ясно, что ФП не может быть отнесен к переходу 1-го рода, для которого характерно наличие разрыва в энтальпии в точке перехода



Аномально большой рост энтальпии при $T < T_{ph}$ для ФП2 вовсе не характерен.

Наличие предкритических явлений (подобных увеличению разупорядочения или концентрации дефектов) при приближении к точке перехода объединяет ФП1 и ФП2.

Весьма полезна классификация Убеллоде. Согласно его подходу, фазовые переходы можно разделить на **размытые и точечные**. Размытый фазовый переход соответствует случаю изображенному на рисунке

Точечные превращения характерны для веществ, кристаллические решетки различных фаз которых существенно отличаются друг от друга

Простейшая термодинамическая теория фазовых переходов

Простейшие термодинамические теории фазовых переходов исходят из законов термодинамики и условий равновесия фаз.

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (21)$$

Пусть произошло отклонение температуры и давления от равновесных значений:

$$g_1(T + \Delta T, p + \Delta p) = g_2(T + \Delta T, p + \Delta p) \quad (22)$$

$$g_1(T, p) + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T \Delta p = g_2(T, p) + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T \Delta p \quad (23)$$

$$dg_k = -s_k dT + v_k dp : \quad \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_p = -s_k, \quad \left(\frac{\partial g_k}{\partial p} \right)_T = v_k$$

$$\implies \quad -(s_2 - s_1)\Delta T = (v_2 - v_1)\Delta p \quad (24)$$

Отсюда получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT_{ph}}{dp} = \frac{\Delta v_{ph}}{\Delta s_{ph}} = \frac{\Delta v_{ph} \cdot T_{ph}}{Q_{ph}} \quad (25)$$

$$\Delta v_{ph} = v_2 - v_1, \quad \Delta s_{ph} = s_2 - s_1, \quad Q_{ph} = h_2 - h_1 = T_{ph}(s_2 - s_1)$$

В некоторых случаях уравнение (25) может быть проинтегрировано.

Так, **при сублимации** в области низких давлений пара, естественно, удельный объем пара много больше объема твердого тела $v_p \gg v_s$

$$v_2 = v_p, \quad v_1 = v_s : \quad \frac{dp}{dT} = \frac{Q_{ph}}{T(v_p - v_s)} > 0 \quad \text{осуществляется переход твердого тела в пар}$$

$v_p = RT/m_p$ с высокой точностью описывает удельный объем пара на линии фазового перехода,

$$\implies \frac{d \ln p}{dT} = \frac{m Q_{ph}}{RT^2} \quad \text{Если } Q_{ph} = \text{const} \quad \ln p = -\frac{m Q_{ph}}{R} \frac{1}{T} + \ln C$$

Формально применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса к ФТТ2 приводит к неопределенности. Но эту неопределенность можно раскрыть по правилу Лопиталя

$$\frac{dp}{dT} = \lim_{T \rightarrow T_{ph}} \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \quad (26) \quad \text{Это одно из соотношений Эренфеста}$$

$$T \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p = c_p^{(2)} - c_p^{(1)},$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{(1)},$$

$$\alpha_T = \frac{1}{v_0} \left(\partial v / \partial T \right)_p$$

Другие следствия условия фазового равновесия

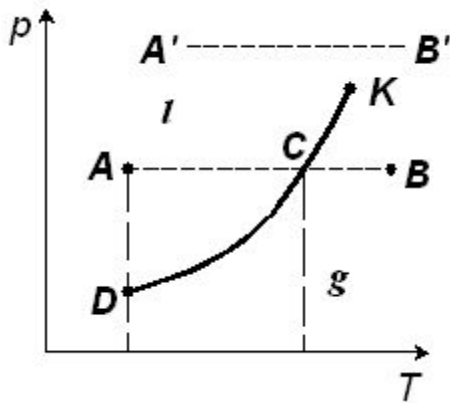
Состояние вещества можно изображать точкой на плоскости (T, p)

Для определенности рассмотрим фазовый переход типа «испарение – конденсация». Каждая точка этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества – либо жидкости, либо ее пару. Исключение составляют точки линии DK Эта линия соответствует уравнению

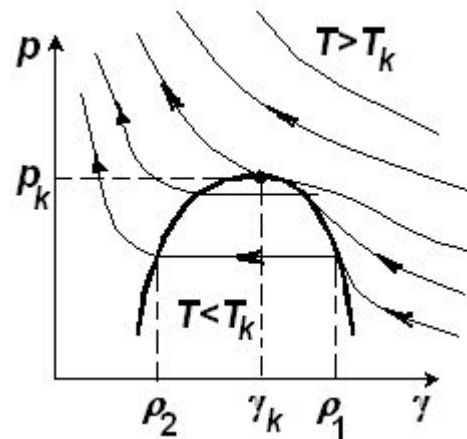
$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

$$p = p(T) \quad (27)$$

Это уравнение дает зависимость давления насыщенного пара от температуры, а кривая DK называется **кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара или кривой испарения**



Критическая точка



Критическую точку можно определить как точку перегиба изотермы реального газа, в которой касательная к изотерме горизонтальна. Ее можно определить также как точку, в которую в пределе переходят горизонтальные участки изотерм при повышении температуры до критической

Понятие критической точки на кривой равновесия «жидкость-газ» было введено Менделеевым в 1860 г

Критическая точка на диаграмме состояния характеризуется критическими значениями температуры, давления и мольных объемов фаз и представляет собой частный случай точки фазового перехода. В этой точке система характеризуется потерей термодинамической устойчивости по плотности или составу вещества. В окрестности критической точки наблюдается целый ряд критических явлений. При приближении к критической точке исчезают теплота фазового перехода и поверхностное натяжение; существенно возрастают флуктуации плотности и состава (для смесей и растворов); становится неограниченной взаимная растворимость компонентов; наблюдается аномальный рост сжимаемости; возрастает магнитная восприимчивость и диэлектрическая проницаемость и т.д.

Допустим теперь, что число фаз химически однородного вещества, находящихся в равновесии друг с другом, равно трем. Простым и всем понятным примером может служить система, состоящая из твердой фазы, жидкости и ее пара. Для равновесия необходимо выполнение трех условий

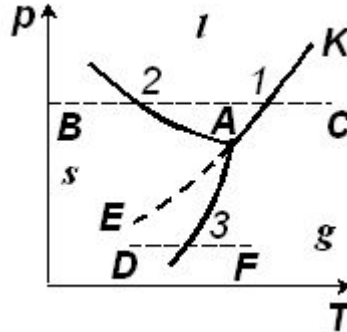
$$g_L(p, T) = g_g(p, T) \quad \text{Изображает кривую испарения 1}$$

$$g_s(p, T) = g_L(p, T) \quad \text{кривую плавления 2}$$

$$g_s(p, T) = g_g(p, T) \quad \text{кривую сублимации или возгонки 3}$$

Три фазы могут находиться в равновесии между собой, вообще говоря, лишь в одной точке, которую называют **тройной точкой**, т.е. при вполне определенных значениях давления и температуры.

Плоскость $T - p$ с указанными кривыми называется **диаграммой состояния**. Диаграмма состояния позволяет судить о том, какие будут происходить превращения при том или ином процессе.



Диаграмма, изображенная на рисунке, качественно соответствует упрощенной диаграмме состояния воды. Пунктирная кривая соответствует равновесию между переохлажденной водой и паром

Состояние вещества можно изобразить на ДС и в более сложном случае

Простейшие задачи с фазовыми переходами

Существует **видимая граница раздела**, которая в процессе роста кристалла движется по некоторому закону

Первой из опубликованных работ, где рассматривались задачи об определении закона движения границы, на которой происходит выделение и поглощение тепла, считают работу **Стефана**, посвященную изучению толщины полярных льдов. Поэтому задачи такого типа носят его имя

$$\rho_1, c_1, \lambda_1, \kappa_1 = \lambda_1 / (\rho_1 c_1), T_1$$

Твердая фаза

$$\rho_2, c_2, \lambda_2, \kappa_2 = \lambda_2 / (\rho_2 c_2), T_2$$

Жидкая фаза

Если объем вещества при затвердевании и плавлении не меняется, то имеем

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho$$

θ температура плавления

L скрытая теплота плавления



поверхность раздела между жидкостью и твердой фазой $\xi(t)$

На этой поверхности температуры фаз совпадают

$$x = \xi(t) \quad T_1 = T_2 = \theta$$

Граничные условия на подвижной границе:

При $x > \xi(t)$ находится жидкость, а при $x < \xi(t)$ - твердое тело

$$x = \xi(t) \quad T_1 = T_2 = \theta \quad (1)$$

Если поверхность раздела перемещается на расстояние $d\xi$, то в элементе вещества выделяется тепло, которое должно быть отведено теплопроводностью (в расчете на единицу поверхности). Следовательно, второе условие на границе раздела фаз примет вид

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = L\rho \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

Условие (2) можно записать в иной форме.

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = -L\rho \frac{\partial T_1 / \partial t}{\partial T_1 / \partial x} = -L\rho \frac{\partial T_2 / \partial t}{\partial T_2 / \partial x} \quad (3)$$

В трехмерном случае граничное условие (3) принимает вид

$$\lambda_1 |\nabla T_1| - \lambda_2 |\nabla T_2| = \pm \rho L \frac{\partial T_1 / \partial t}{|\nabla T_1|} = \pm \rho L \frac{\partial T_2 / \partial t}{|\nabla T_2|} \quad (4)$$

Математическая постановка этой задачи имеет вид

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq \xi(t) \quad (5)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad x \geq \xi(t) \quad (6)$$

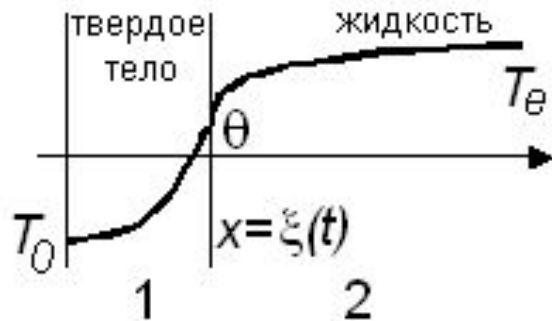
$$x = 0: T_1 = T_0 \quad (7)$$

$$x \rightarrow \infty: T_2 = T_e \quad (8)$$

$$x = \xi(t): \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = L \rho_1 \frac{d\xi}{dt} \quad T_1 = T_2 = \theta \quad (9)$$

$$t = 0: \xi = 0 \quad \text{имеется только жидкость} \quad (10)$$

В простейшем варианте задачи Стефана различие плотностей фаз пренебрегают



$$\rho_1 = \rho_2 = \rho$$

Ищем решение в виде
$$T_i = A_i + B_i \Phi\left(\frac{x}{2\kappa_i \sqrt{t}}\right) \quad (11)$$

где Φ - функция ошибок

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \equiv \operatorname{erf}(z) = 1 - \operatorname{erfc}(z)$$

Граничные условия, которых оказывается 5, позволят определить постоянные $A_i, B_i, i = 1, 2$ и скорость движения границы раздела фаз

Из условий при $x = 0$ и $x \rightarrow \infty$ находим

$$A_1 = T_0; \quad A_2 + B_2 = T_e \quad \longrightarrow \quad (12)$$

$$A_2 = (T_e - B_2)$$

Из условия равенства температур на границе раздела фаз следует

$$T_0 + B_1 \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\kappa_1 t}}\right) = T_e - B_2 \left[1 - \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\kappa_2 t}}\right) \right] = \theta \quad (13)$$

Соотношение (13) должно выполняться при любых t , в том числе, когда $t \rightarrow 0$ поэтому мы должны принять

$$\xi = 2\mu\sqrt{\kappa_1 t} \quad (14)$$

Это означает, что граница раздела фаз движется как \sqrt{t}

$$T_0 + B_1 \Phi(\mu) = (T_e - B_2) + B_2 \Phi\left(\mu \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}}\right) = \theta \quad \Longrightarrow \quad (15)$$

Находим две
другие
постоянные:

$$B_1 = \frac{\theta - T_0}{\Phi(\mu)} \quad B_2 = \frac{T_e - \theta}{1 - \Phi\left(\mu \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}}\right)}$$

Подставляя решение (11) в условие равенства потоков (9) с учетом найденных постоянных интегрирования, найдем уравнение для μ

$$\frac{\exp(-\mu^2)}{\Phi(\mu)} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{\theta - T_e}{\theta - T_0} \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}} \frac{\exp\left(-\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \mu^2\right)}{\Phi\left(\mu \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}}\right) - 1} = \frac{\mu L \sqrt{\pi}}{c_1(\theta - T_0)} \quad (16)$$

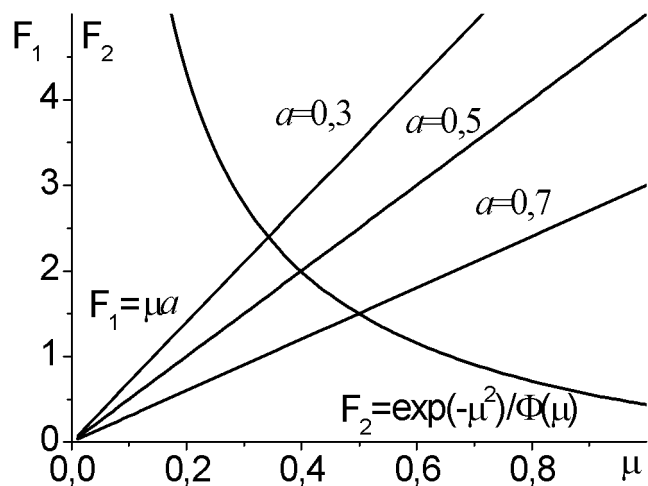
В частном случае, когда температура жидкости равна температуре плавления, уравнение для μ принимает простой вид

$$\mu \Phi(\mu) \exp(\mu^2) = \frac{c_1(\theta - T_0)}{L \sqrt{\pi}} \quad (17)$$

Корни этого уравнения можно найти графически (рис.) или приближенно

$$\mu^2 \approx \frac{c_1(\theta - T_0)}{2L} \quad (18)$$

После того, как найдено μ ,
легко найти и распределение
температуры :



$$T_1 = T_0 + \frac{\theta - T_0}{\Phi(\mu)} \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa_1 t}}\right) \quad (19)$$

$$T_2 = T_e - \frac{T_e - \theta}{\left[1 - \Phi\left(\mu \sqrt{\frac{\kappa_1}{\kappa_2}}\right)\right]} \times \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa_2 t}}\right)\right], \quad (20)$$

Горные породы, металлы: $\frac{c_1(\theta - T_0)}{L\sqrt{\pi}} \approx 1$ Вода $\frac{c_1(\theta - T_0)}{L\sqrt{\pi}} \ll 1$

С особым поведением теплоемкости в окрестности температуры фазового перехода (температуры плавления) связан **еще один вариант задачи Стефана**. Так, в условиях нагрева плоского образца достаточно больших размеров внешним источником постоянной интенсивности с поверхности задача об определении температурного поля в образце может быть сформулирована следующим образом

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$x = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q_0$$

$$x \rightarrow \infty: \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$t = 0: T = T_0$$

$$c\rho = Q_{ph}\rho_s \delta(T - T_{ph}) + \begin{cases} (c\rho)_s, T < T_{ph}; \\ (c\rho)_L, T \geq T_{ph}, \end{cases}$$

Параметр сглаживания подбирается так, чтобы описать качественное поведение температуры в окрестности температуры плавления

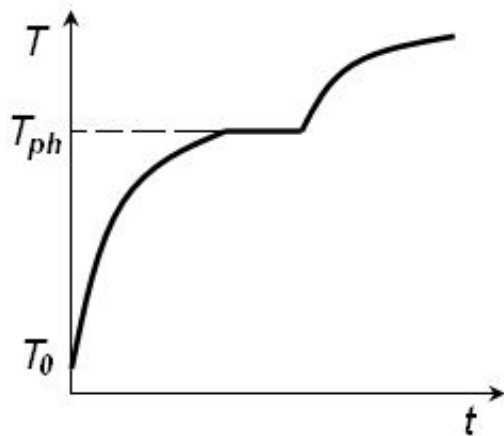
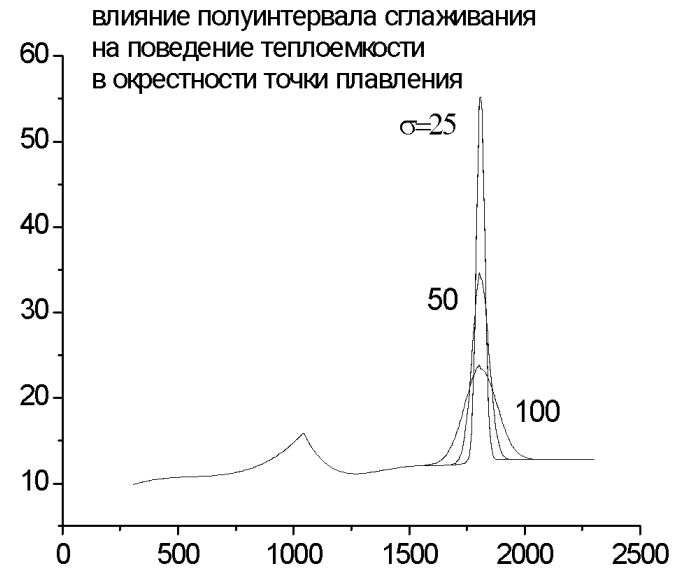
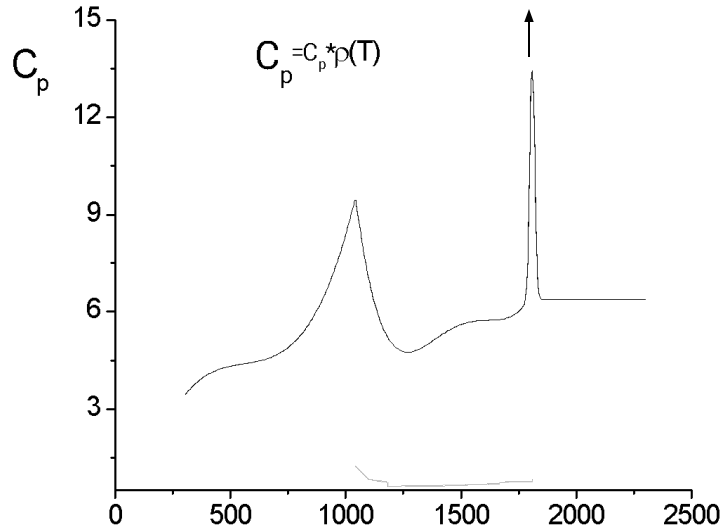
индекс «s» относится к твердой фазе, «L» к жидкой; - дельта-функция Дирака. При численном решении задачи дельта-функция заменяется дельта-образной функцией, например

$$\delta_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma}} \exp\left(-\left(\frac{T - T_{ph}}{\sigma}\right)^2\right)$$

удовлетворяющей условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta_1(y) dy = 1$$

Эксперимент:



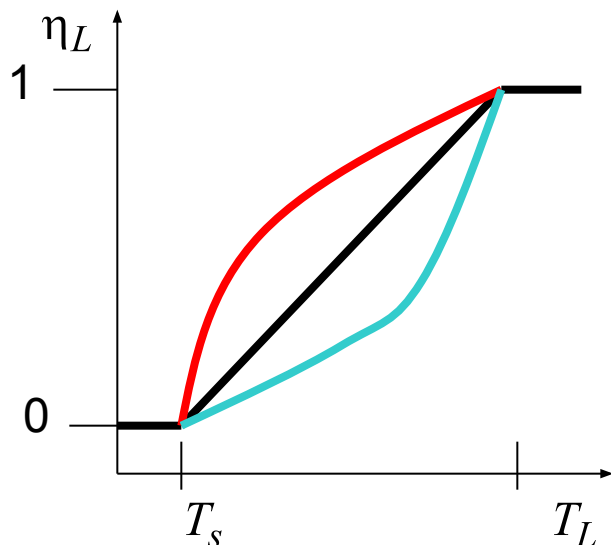
Качественное поведение температуры в окрестности точки плавления

Третий вариант

В качестве примера систем, характеризующихся наличием интервала температур фазового перехода можно привести двухкомпонентные системы, образующие твердые растворы. Среди систем, характеризующихся образованием твердых растворов, самый простой вид имеют такие фазовые диаграммы, в которых как в жидкой, так и в твердой фазах наблюдается неограниченная взаимная растворимость компонентов



Для систем подобного типа была разработана **теория двухфазной зоны.**



Ниже кривой солидуса существует однофазный двухкомпонентный твердый (с двумя степенями свободы) раствор, а выше кривой ликвидуса – однофазный жидкий раствор с таким же числом степеней свободы. Между кривыми ликвидуса и солидуса находится двухфазная область, в которой сосуществуют твердые и жидкие растворы.

Пересечение изотермы с кривой солидуса даст состав твердого раствора a , а с кривой ликвидуса – состав жидкого раствора b .

В двухфазной зоне между кривыми ликвидуса и солидуса находится как жидкость, так и кристаллы твердой фазы. Очевидно, что их объемные доли связаны соотношением

$$\eta_L + \eta_s = 1 \quad (21)$$

Соотношение между долями фаз зависит от температур ликвидуса и солидуса, которые, в свою очередь, зависят от состава двухкомпонентного раствора

$$\xi \quad \boxed{\text{доля одного из компонентов}} \quad \begin{cases} T_{sol} = \alpha_s + \beta_s \xi + \gamma_s \xi^2 \\ T_{liq} = \alpha_L + \beta_L \xi + \gamma_L \xi^2 \end{cases} \quad (22)$$

Константы могут быть найдены аппроксимацией соответствующих кривых диаграммы состояния

В этом случае эффективная теплоемкость в уравнении теплопроводности должна вычисляться по формуле

$$(c\rho)_{eff} = \begin{cases} (c\rho)_s, & T \leq T_s, \\ c\rho + Q_{ph}\rho_s \frac{\partial \eta_L}{\partial T}, & T_s < T < T_L, \\ (c\rho)_L, & T \geq T_L, \end{cases} \quad (23) \quad \begin{cases} c\rho = (c\rho)_s(1 - \eta_L) + (c\rho)_L \eta_L, \\ (c\rho)_s = (c\rho)_{A,s} \xi + (1 - \xi)(c\rho)_{B,s}, \\ (c\rho)_L = (c\rho)_{A,L} \xi + (1 - \xi)(c\rho)_{B,L} \end{cases}$$

Теплоемкости индивидуальных веществ, очевидно, также могут зависеть от температуры

Простой вариант теории:

Объемная доля жидкой фазы вычисляется на основе соотношения

$$\eta_L = 1 - \left(\frac{T_{liq} - T}{T_{liq} - T_{sol}} \right)^n, \quad \eta_s = 1 - \eta_L \quad (24)$$

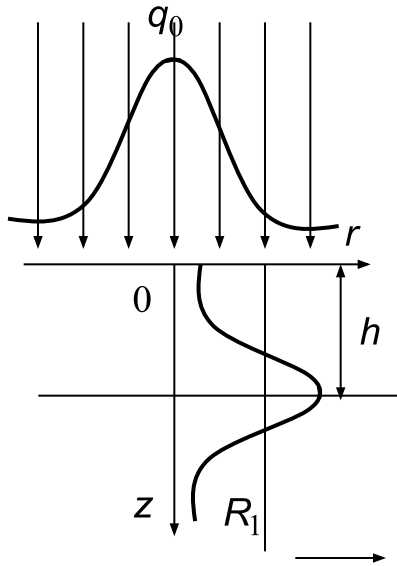
Обработка поверхности подвижным источником энергии

Лазер

$$q(x, y, z) = q_0 \exp\left[-(x^2 + y^2)k_1 - \sigma z\right]$$

Электронный луч

$$q(x, y, z) = q_0 \exp\left[-(x^2 + y^2)k_1 - (z - h)^2 k_2\right], \quad k_1^{-2} = R_1$$



$$x_T = \sqrt{kt_*} \gg h$$

В этом случае источник можно считать поверхностным

$$q_0 > 10^7 \text{ Вт/см}^2$$

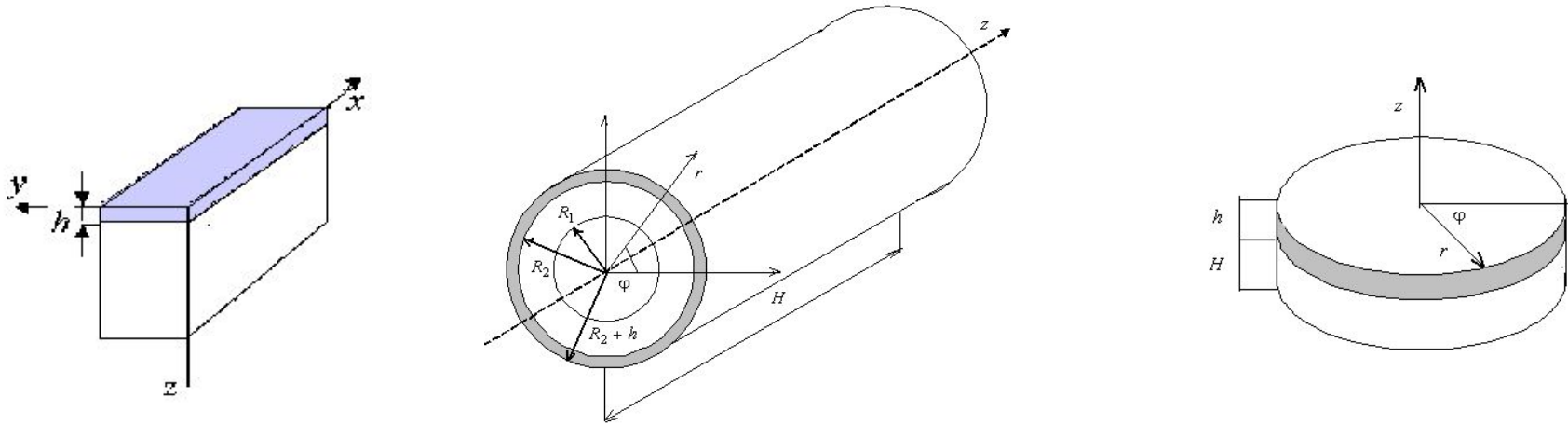
Скорость ввода энергии превышает скорость ее перераспределения за счет теплопроводности, и источник становится объемным; глубина проникновения электронов увеличивается

$R_1 \gg$ размера детали

источник можно считать равномерно распределенным

$R_1 \ll$ размера детали

источник в первом приближении можно считать точечным



Источник движется в направлении ОХ:

$$q(x, y, z) = q_0 \exp\left[-\left((x - Vt)^2 + y^2\right)k_1 - \sigma z\right]$$

Сканирующий в направлении ОУ поверхностный источник движется в направлении ОХ:

$$\left\{ \begin{array}{l} q = q_0 \exp\left(-\left(\frac{x - Vt}{R}\right)^2\right), \quad y \leq y_0 \\ q = 0, \quad y > y_0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Такой источник соответствует} \\ \text{пилообразным колебаниям} \\ \text{сканирующего электронного} \\ \text{луча} \end{array}$$

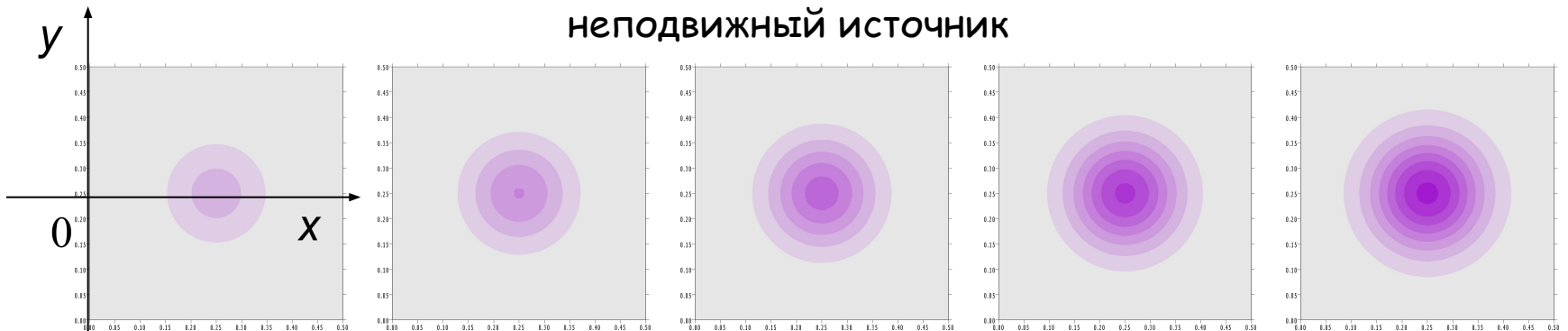
Простейшая постановка задачи

$$h c_p \frac{\partial T}{\partial t} = h \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] + q_e(x, y, t), \quad (1) \quad t = 0 : T = T_0$$

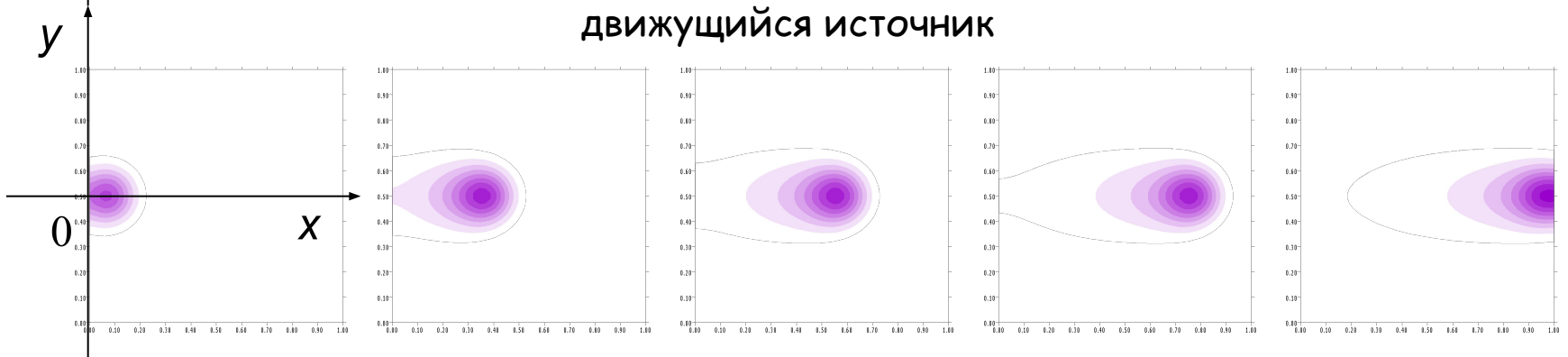
$$\begin{aligned} x \rightarrow 0, h_x: \quad & \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \\ y \rightarrow \pm h_y: \quad & \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$q = q_0 \exp \left(- \left(\frac{y^2 + (x - Vt)^2}{R^2} \right) \right)$$

неподвижный источник



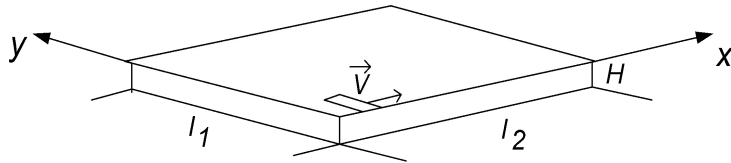
движущийся источник



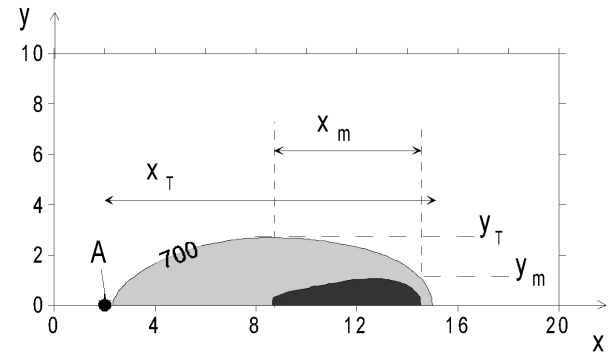
$$h c_p \frac{\partial T}{\partial t} = h \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] + q_e(x, y, t), \quad (1) \quad t = 0 : T = T_0$$

$$\begin{aligned} x \rightarrow 0, h_x: \quad & \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \\ y \rightarrow \pm h_y: \quad & \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$q = q_0 \exp \left(- \left(\frac{y^2 + (x - Vt)^2}{R^2} \right) \right)$$

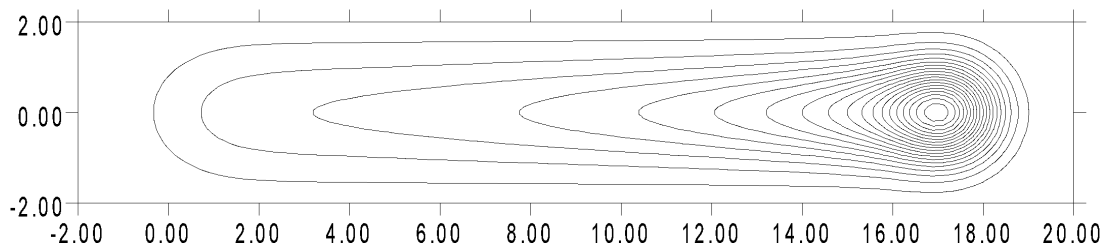
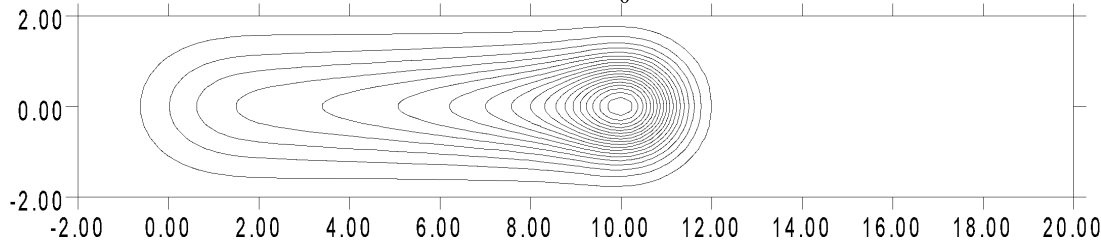
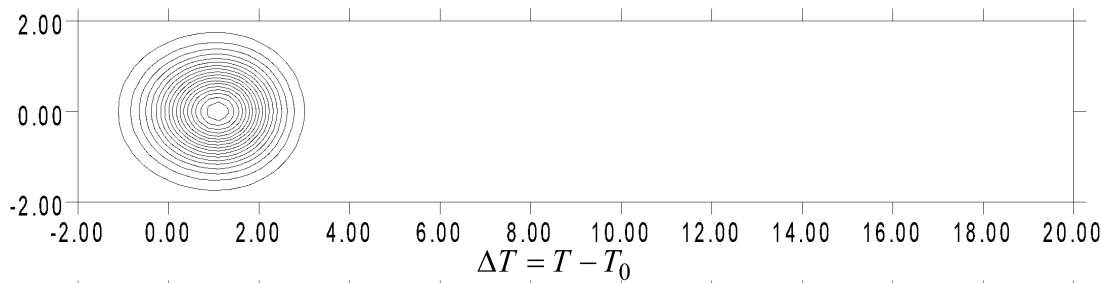


Традиционные исследования:



Аналитические решения построены в приближении постоянных свойств для различных двумерных и трехмерных задач. Применение - сварка, наплавка, резка. Принцип суперпозиции линейных решений позволяет построить точное аналитическое решение трехмерной задачи о нахождении поля температур в полубесконечном образце, по поверхности которого движется импульсный источник тепла с энергией, распределенной по закону Гаусса;

- длительность импульса и длительность паузы - известны;
- теплофизические свойства постоянны;
- фазовые переходы и гидродинамика не учитываются



Источник постоянной интенсивности

$$q = q_0 \exp\left(-\left(\frac{y^2 + z^2 + (x - Vt)^2}{R^2}\right)\right)$$

$$\Delta T = T - T_0$$

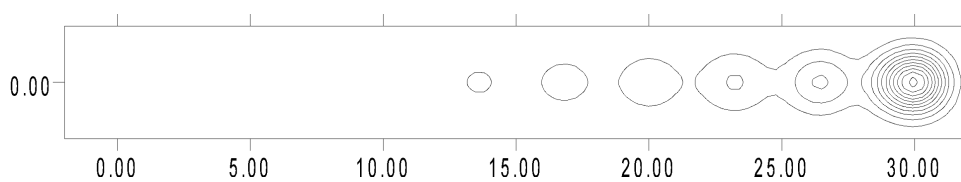
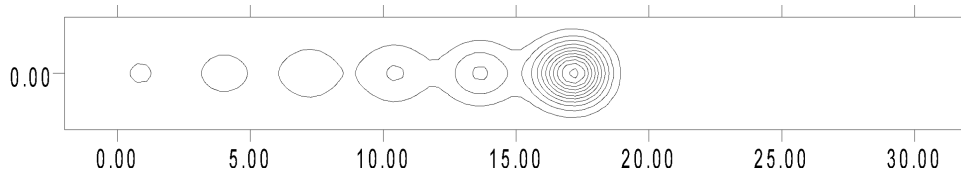
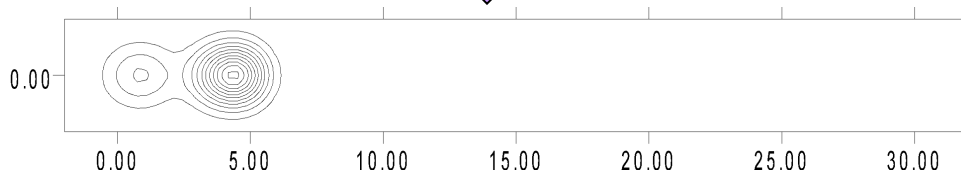
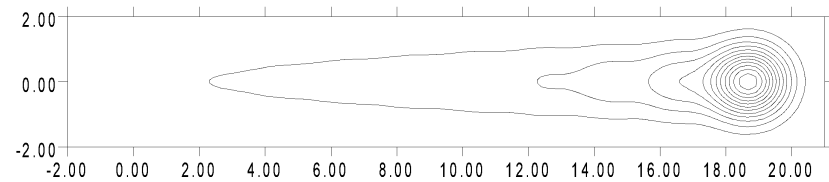
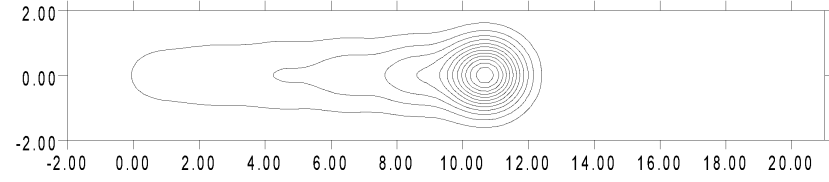
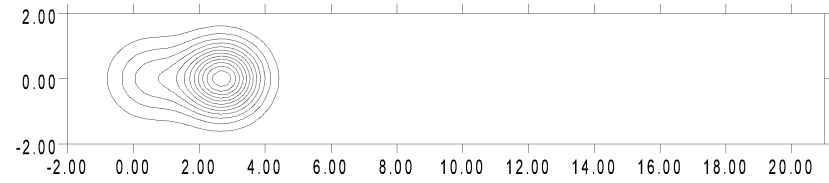
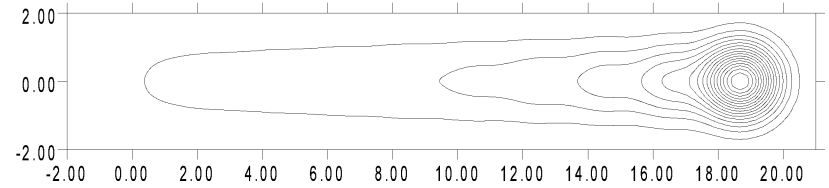
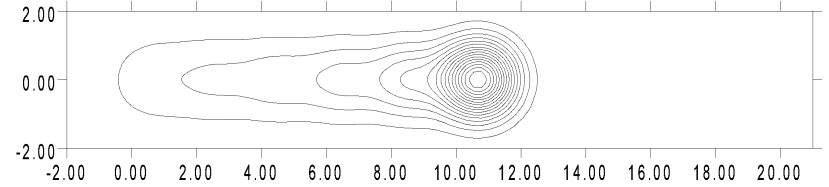
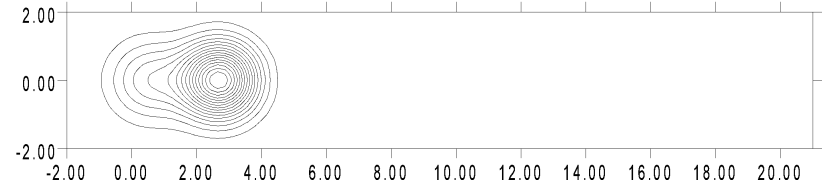
Материал - сталь

Импульсный источник

$$t_1 = t_p = 0,2 \text{ с}, \quad q_0 = 2 \cdot 10^4 \text{ Дж / (см} \cdot \text{с)}, \quad v = 5 \text{ см / с} \quad \longrightarrow$$

$$t_1 = t_p = 0,2 \text{ с}, \quad q_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ Дж / (см} \cdot \text{с)}, \quad v = 5 \text{ см / с}$$

$$t_1 = t_p = 0,2 \text{ с}, \quad q_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ Дж / (см} \cdot \text{с)}, \quad v = 8 \text{ см / с}$$



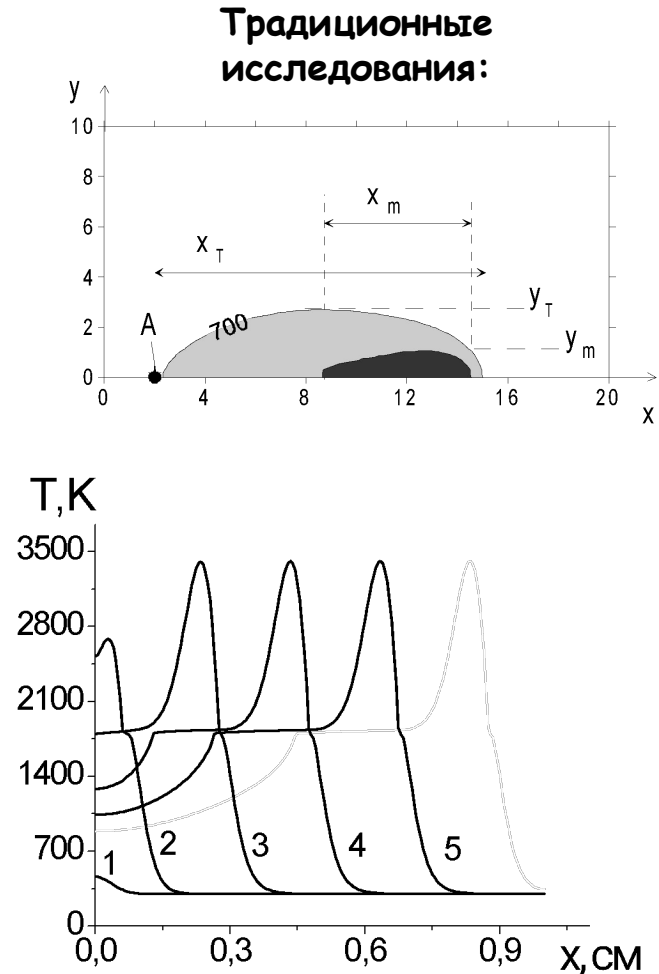
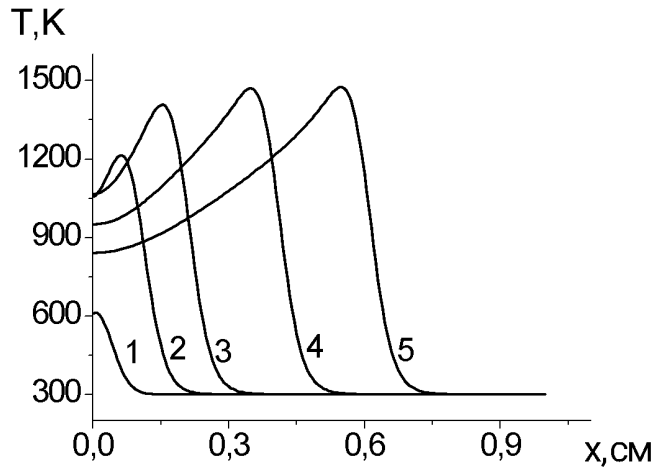
Роль плавления

В уравнении (1):

$$(c\rho) = (c\rho)_{eff} + L_{ph}\rho_s\delta(T - T_{ph}), \quad (3)$$

$$(c\rho)_{eff} = \begin{cases} c_s\rho_s, & T < T_{ph}; \\ c_L\rho_L, & T \geq T_{ph}, \end{cases} \quad (4)$$

$$\delta(y) = \begin{cases} \infty, & y = 0; \\ 0, & y \neq 0. \end{cases} \quad (5)$$



Подобные модели нашли применение в проблемах **сварки, наплавки, резки, термической обработки**. Отличия имеются лишь в форме деталей, виде эффективного источника и т.д.