

УДК 51-72, 531

© Г. Л. Бухбиндер, П. К. Галенко

**ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ И ТЕПЛОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ¹**

Для затвердевающего чистого расплава получены граничные условия на межфазной поверхности, рассматриваемой в рамках модели Гиббса. Они включают переменные каждой фазы, взятые на границе раздела, а также величины, характеризующие межфазную поверхность, такие как поверхностная температура и поверхностный тепловой поток. Введение поверхностной температуры, как независимой переменной, позволяет описать рассеяние энергии на межфазной поверхности. Для случая стационарного движения плоского фронта получено выражение для межфазного температурного разрыва. Рассмотрено влияние теплового сопротивления Капицы на скорость фронта. Показано, что учет теплового сопротивления приводит к нелинейному поведению скорости кристаллизации от переохлаждения. Найдены условия стационарного движения фронта.

Ключевые слова: кристаллизация, сопротивление Капицы, межфазная поверхность, граничные условия.

DOI: 10.20537/vm160205

Введение

Тепловые процессы, происходящие на межфазной поверхности затвердевающей жидкости, в значительной мере влияют на кристаллический рост и в конечном счете определяют структуру и свойства финального состояния материала. Хорошо известный пример — формирование дендритных структур в течении кристаллизации однокомпонентной жидкости [1]. Другим интересным примером является эффект захвата тепла фронтом кристаллизации, возникающий из-за отсутствия локального теплового равновесия на межфазной поверхности и проявляющийся в виде температурного разрыва через поверхность [2]. Этот эффект впервые был обнаружен на границе между жидким гелием и металлической подложкой и известен как поверхностное тепловое сопротивление, или сопротивление Капицы [3].

Существование теплового сопротивления означает, что энергетический обмен в системе включает не только перенос энергии перпендикулярно поверхности раздела, но и, вообще говоря, поток энергии вдоль межфазной границы. Именно такая картина была обнаружена в недавних экспериментах по испарению водяных капель с нагретой подложки Au (111). Было найдено, что большая доля энергии переносится параллельно водно-металлической границе через адсорбированный слой, приводя к измеримому межфазному температурному разрыву [4].

Исходя из описанных выше экспериментальных данных, Palmieri и др. предположили, что температурный разрыв может быть существенным и на движущейся фазовой границе, особенно при быстром затвердевании [5] (см. также [2]). В этой связи авторы рассмотрели влияние сопротивления Капицы на динамику плоского фронта в течение затвердевания переохлажденного чистого расплава. Для анализа было использовано кинетическое уравнение для скорости фазовых превращений, которое в условиях межфазного температурного разрыва фактически определяет температуру межфазной поверхности. Для системы с одинаковыми теплофизическими характеристиками в обеих фазах такая температура определялась как полусумма граничных температур каждой фазы.

Найденные в [5] граничные условия на межфазной поверхности в линейном по отношению к равновесному состоянию приближении представляют собой систему соотношений Онзагера, где потоками являются скорость кристаллизации и поток тепла через фазовую границу,

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-10282-офи-м.

а термодинамическими силами — межфазный температурный скачок и отклонение температуры межфазной поверхности от равновесной температуры затвердевания T_M . Следует отметить, что представление о межфазных граничных условиях, как о соотношениях Онзагера было высказано также и в работе Бренера и Темкина [6] (см. также [7]), хотя и без введения температуры фазовой поверхности (как отдельной переменной) и с другим выбором потоков и сопряженных им термодинамических сил.

С учетом сказанного выше представляет интерес в рамках термодинамики необратимых процессов дать общий вывод граничных условий на межфазной поверхности как соотношений Онзагера, вводя одновременно объемные и поверхностные независимые термодинамические величины.

Общий формализм вывода граничных условий на межфазной поверхности был разработан в работе Bedeaux, Albano и Mazur (ВАМ) [8,9] (см. также [10]). Термо-гидродинамические переменные были введены в духе концепции гиббсовской модели разделяющей поверхности, для которой экстенсивные поверхностные переменные определяются как поверхностные избытки соответствующих объемных величин [11].

Развитый метод [8,9] был применен к проблеме затвердевания расплава в работе Caroli и др. [12]. Граничные условия на межфазной поверхности, однако, были получены ими для бинарной системы в пренебрежении всеми вкладками от поверхностных переменных. В частном случае однокомпонентной системы и отсутствия конвекции в объемных фазах найденные граничные условия совпадают с граничными условиями из [6].

В настоящей работе общий метод развитый в [8,9] применяется для вывода граничных условий на межфазной поверхности затвердевающей чистой жидкости, учитывающих вклады от поверхностных переменных, включая и тепловой поток вдоль поверхности. Найденные граничные условия затем применяются к анализу влияния теплового сопротивления на динамику стационарного движения плоского фронта кристаллизации.

§ 1. Поверхностные переменные и производство энтропии

В равновесии в рамках капиллярной модели Гиббса межфазная граница рассматривается как бесконечно тонкая, разделяющая фазы поверхность, расположенная в диффузной зоне, на которой определены конечные плотности термодинамических переменных (избыточные плотности объемных величин [11]). В неравновесном состоянии, по аналогии с избытками экстенсивных переменных, вводятся поверхностные плотности диссипативных потоков [8,10]. Таким образом, если x есть плотность на единицу объема интересующей нас переменной (плотность массы, скорость, энергия, плотности потоков и т. д.), то в любой точке пространства она представляется в виде

$$x(\mathbf{rt}) = x^+(\mathbf{rt})\Theta^+(f) + x^s(\mathbf{rt})\delta^s(\mathbf{rt}) + x^-(\mathbf{rt})\Theta^-(f), \quad (1.1)$$

где уравнение $f(\mathbf{rt}) = 0$ определяет межфазную поверхность, $f(\mathbf{rt}) > 0$ соответствует области, занятой жидкостью, $f(\mathbf{rt}) < 0$ — твердым телом, $\Theta^\pm(f)$ — функции Хэвисайда:

$$\Theta^+(f) = \begin{cases} 1, & f > 0, \\ 0, & f \leq 0, \end{cases} \quad \Theta^-(f) = \begin{cases} 0, & f \geq 0, \\ 1, & f < 0, \end{cases}$$

x^\pm — объемные плотности переменной x в каждой фазе (знак плюс соответствует жидкости, знак минус соответствует твердому телу), x^s — конечная поверхностная плотность. Поверхностная δ -функция определяется в виде $\delta^s(\mathbf{rt}) = |\nabla f|\delta(f(\mathbf{rt}))$, где $\delta(f)$ — обычная δ -функция.

Определение (1.1) означает, что объемные плотности x становятся сингулярными на поверхности. Величины x^s изменяются только вдоль межфазной поверхности и не меняются в направлении нормали к ней. Поэтому производные по нормали от этих величин равны нулю.

В соответствии с (1.1) плотность внутренней энергии u энтропии s и производство энтропии

σ записываются в виде

$$u = u^+ \Theta^+ + u^s \delta^s + u^- \Theta^-, \quad (1.2)$$

$$s = s^+ \Theta^+ + s^s \delta^s + s^- \Theta^-, \quad (1.3)$$

$$\sigma = \sigma^+ \Theta^+ + \sigma^s \delta^s + \sigma^- \Theta^-, \quad (1.4)$$

где u^s , σ^s , s^s — поверхностные плотности этих величин, а s^\pm , σ^\pm , u^\pm — соответствующие объемные плотности. Все величины в (1.2)–(1.4) являются функциями точки пространства и времени, при этом поверхностные плотности заданы только на поверхности.

В простейшем приближении считаем, что плотность вещества в обеих фазах постоянна. Кроме того, разделяющая поверхность может быть выбрана так, чтобы одна из избыточных плотностей обратилась бы в нуль [11]. В качестве такой плотности обычно выбирается поверхностная плотность ϱ^s . Далее также считаем, что течение вещества в фазах отсутствует, так что поле скоростей в среде имеет вид

$$\mathbf{v} = \begin{cases} 0, & f > 0, \\ \mathbf{v}^s, & f = 0, \\ 0, & f < 0, \end{cases}$$

где \mathbf{v}^s — скорость граничной поверхности (скорость фронта), которая меняется вдоль поверхности.

Определим теперь температуру межфазной поверхности. В модели Гиббса равновесная температура поверхности T^s вводится посредством равенства (при $\varrho^s = 0$)

$$ds^s = \frac{1}{T^s} du^s. \quad (1.5)$$

В равновесии $T^s = T^+ = T^-$, где T^\pm — температуры фаз. В отсутствие равновесия равенство (1.5) принимается за определение температуры элемента поверхности, внутренняя энергия и энтропия которого характеризуются значениями u^s и s^s [8]. Соотношение (1.5) означает, что вдоль поверхности существует локальное равновесие. Следует отметить, что гипотеза о локальном равновесии по отношению к объему системы означает в том числе, что любой физически малый элемент объема характеризуется некоторой температурой T . В этом смысле любой физически малый элемент объема, содержащий элемент межфазной поверхности, не находится в локальном равновесии, поскольку может характеризоваться одновременно тремя температурами: $T^- \neq T^s \neq T^+$, где теперь под T^\pm понимаются предельные значения объемных температур на границе раздела, т. е. температуры твердой и жидкой фаз на обеих сторонах межфазной поверхности.

Как было отмечено во введении, соотношения Онзагера на поверхности могут рассматриваться в качестве граничных условий. Стандартный вывод этих соотношений основан на принципе положительности производства энтропии [13]. Выражение для производства поверхностной энтропии σ^s может быть получено с использованием метода ВАМ. Простой, но достаточно длинный вывод дает

$$\begin{aligned} \sigma^s = & -\mathbf{J}_q^s \left(\frac{1}{T^s} \right)^2 \nabla_{\parallel} T^s + \left[\frac{\mu \varrho}{T} \right]_- v_n^s + [J_{qn} - h v_n^s]_+ \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + \\ & + [J_{qn} - h v_n^s]_- \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s} \right], \end{aligned} \quad (1.6)$$

где \mathbf{J}_q^s — поверхностная плотность теплового потока \mathbf{J}_q , определяемого в соответствии с (1.1). Здесь и далее: если объемные величины входят в уравнения, связанные с поверхностью (как, например, в (1.6)), то подразумеваются их предельные значения на межфазной поверхности, и для любых объемных величин x^\pm , взятых на границе, введены следующие обозначения: $[x]_- = x^+ - x^-$, представляющее скачок величины x через поверхность раздела, и

$[x]_+ = \frac{1}{2}(x^+ + x^-)$. Далее, μ — химический потенциал, ρ — плотность и h — энтальпия. Компонента теплового потока по нормали к поверхности раздела обозначена как $J_{qn}^\pm = \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_q^\pm$, где \mathbf{n} — единичный вектор нормали к межфазной поверхности, $v_n^s = \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}^s$ — нормальная к поверхности составляющая скорости границы. Поверхностный тепловой поток \mathbf{J}_q^s лежит в касательной плоскости, и его скалярное произведение с любым вектором, направленным вдоль нормали, равно нулю. Символ \parallel означает составляющую вектора вдоль касательной плоскости.

§ 2. Система граничных условий

Равенство (1.6) можно представлять как сумму произведений «потоков» на сопряженные им «силы» и записать линейные соотношения Онзагера, связывающие эти величины, с учетом изотропии системы и положительной определенности производства энтропии (1.6), т. е. $\sigma^s \geq 0$.

Возьмем в качестве термодинамических сил следующие величины: $\nabla_{\parallel} T^s$, $[\mu\rho/T]_-$, $[1/T]_-$ и

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s},$$

а в качестве потоков — \mathbf{J}_q^s , v_n^s , $[J_{qn} - hv_n^s]_+$ и $[J_{qn} - hv_n^s]_-$, где $J_E = J_{qn} - hv_n^s$ — объемный поток энергии, нормальный к границе. Тогда имеется одна векторная пара «поток–сила» и три скалярных. Линейные соотношения Онзагера в этом случае записываются в виде

$$\mathbf{J}_q^s = -\lambda^s \nabla_{\parallel} T^s \quad (2.1)$$

и

$$v_n^s = L_{00} \left[\frac{\mu\rho}{T} \right]_- + L_{01} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + L_{02} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s} \right], \quad (2.2)$$

$$[J_{qn} - hv_n^s]_+ = L_{10} \left[\frac{\mu\rho}{T} \right]_- + L_{11} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + L_{12} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s} \right], \quad (2.3)$$

$$[J_{qn} - hv_n^s]_- = L_{20} \left[\frac{\mu\rho}{T} \right]_- + L_{21} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + L_{22} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s} \right], \quad (2.4)$$

где λ^s имеет смысл коэффициента поверхностной теплопроводности и L_{ij} — кинетические коэффициенты, удовлетворяющие соотношениям взаимности Онзагера, $L_{ij} = L_{ji}$.

Равенство (2.1) связывает поверхностный поток тепла \mathbf{J}_q^s с температурой T^s и аналогично закону Фурье в объеме. Соотношения (2.2)–(2.4) есть искомые граничные условия для объемных величин. Соотношение (2.2) дает скорость роста новой фазы, равенство (2.4) определяет разность потоков энергии на жидкой и твердой сторонах границы, а (2.3) — их полусумму.

Следует отметить, что согласно равенству (2.2) термодинамические условия, вызывающие кристаллизацию (появление ненулевой скорости межфазной границы), обусловлены не только разностью химических потенциалов и межфазным температурным прыжком, но также отличием температур в разных фазах от температуры межфазной поверхности T^s .

Соотношения (2.2)–(2.4) должны быть дополнены еще уравнением для поверхностной температуры T^s , которое также может быть получено методом ВАМ. Простой, но громоздкий вывод дает

$$c^s \frac{d^s T^s}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_q^s + T^s s^s \operatorname{div} \mathbf{v}^s = [hv_n^s - J_{qn}]_-, \quad (2.5)$$

где c^s — поверхностная теплоемкость. Справа в уравнении (2.5) стоит скачок потока энергии при переходе через границу раздела, которая рассеивается на поверхности, изменяя поверхностную температуру. Такая ситуация существенно будет иметь место при нестационарном

движении, например в начальной и конечной стадиях затвердевания. При установившемся движении с постоянной скоростью левая часть (2.5) равна нулю, что приводит к сохранению потока энергии через границу.

Уравнения (2.1)–(2.4), (2.5) представляют полную систему искомым граничным условий на межфазной поверхности. Эти граничные условия, после исключения потока (2.1), можно рассматривать как замкнутую систему четырех уравнений для определения четырех неизвестных: двух граничных температур T^\pm , скорости роста v_n^s и поверхностной температуры T^s . В следующих параграфах мы рассмотрим применение этой системы к установившемуся движению плоского фронта кристаллизации.

§ 3. Установившееся движение границы раздела

Пусть межфазная поверхность однородна, стационарно движется и рассеяние энергии вдоль поверхности отсутствует. В последнем случае уравнение (2.5) дает равенство потоков энергии на разных сторонах фазовой границы:

$$[J_{qn} - hv_n^s]_- = 0 \quad (3.1)$$

Из (2.4) тогда следует равенство

$$L_{20} \left[\frac{\mu\varrho}{T} \right]_- + L_{21} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + L_{22} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T^s} \right] = 0,$$

определяющее поверхностную температуру:

$$\frac{1}{T^s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) + \frac{L_{20}}{L_{22}} \left[\frac{\mu\varrho}{T} \right]_- + \frac{L_{21}}{L_{22}} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right), \quad (3.2)$$

или, с точностью до малых термодинамических сил $[\mu\varrho/T]_-$ и $[1/T]_-$, получим из (3.2)

$$\frac{1}{T^s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right). \quad (3.3)$$

Тогда из соотношения (2.2) следует, что скорость роста определяется двумя функциями: $[\mu\varrho/T]_-$ и $[1/T]_-$. Так как v_n^s должна обращаться в нуль при $T^s = T^+ = T^- = T_M$, то при этих же условиях и $[\mu\varrho/T]_-$ также должна обращаться в нуль. Тогда можно записать разложение

$$\left[\frac{\mu\varrho}{T} \right]_- = \mathcal{A} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_M} \right) + \mathcal{B} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right) + \dots, \quad (3.4)$$

где \mathcal{A} и \mathcal{B} — некоторые константы. Подставляя первые два слагаемых (3.4) в (2.2)–(2.4) и учитывая (3.3), получим после переобозначения кинетических коэффициентов ($L \rightarrow L'$)

$$v_n^s = L'_{00} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_M} \right) + L'_{01} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right), \quad (3.5)$$

$$[J_{qn} - hv_n^s]_+ = L'_{10} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_M} \right) + L'_{11} \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right), \quad (3.6)$$

$$[J_{qn}]_- = L^s v_n^s + c_p [T]_- v_n^s. \quad (3.7)$$

В силу равенства (3.1) левая сторона соотношения (3.6) определяет поток энергии J_E через фазовую границу. Следует также заметить, что коэффициенты L'_{ij} уже не удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера, т. е. $L'_{ij} \neq L'_{ji}$.

Последнее равенство представляет собой модифицированное граничное условие Стефана и может быть получено из закона сохранения энергии (3.1), переписанном в виде

$$J_{qn}^+ - J_{qn}^- = (h^+ - h^-) v_n^s, \quad (3.8)$$

где $h^+ - h^- = h^+(T^+) - h^-(T^-)$ и

$$h^\pm(T^\pm) = h^\pm(T^s + T^\pm - T^s) \approx h^\pm(T^s) + \left(\frac{\partial h^\pm}{\partial T^\pm} \right)_{T^s} (T^\pm - T^s) \dots, \quad (3.9)$$

Но производная от энтальпии по температуре (при $p = \text{const}$) есть теплоемкость при постоянном давлении. Если считать, что она постоянна в обеих фазах, $\left(\partial h^\pm / \partial T^\pm\right)_{T^s} = c_p$, то

$$h^+ - h^- = h^+(T^s) - h^-(T^s) + c_p(T^+ - T^-) = L^s + c_p(T^+ - T^-), \quad (3.10)$$

где $L^s = h^+(T^s) - h^-(T^s)$ может быть интерпретирована как скрытая теплота. Подстановка последнего равенства в (3.8) дает (3.7).

§ 4. Температурный прыжок и скорость фронта

Граничные условия, выведенные в предыдущих параграфах, не ограничены какой-либо специфической моделью теплопереноса в объеме системы, а носят общий характер. Используя граничные условия (3.5)–(3.7), вычислим температурный прыжок $\Delta T = T^+ - T^-$ на фазовой границе и скорость фронта в рамках параболической модели теплопереноса.

Рассмотрим кристаллизацию переохлажденной жидкости. Пусть плоская граница раздела фаз движется с постоянной скоростью $v_n^s = V$ в направлении своей нормали, вдоль которой изменяется координата z . В этом случае температура и тепловой поток в объеме удовлетворяют одномерному диффузионному уравнению

$$\frac{\partial T^\pm(zt)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T^\pm(zt)}{\partial z^2}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial J_q^\pm(zt)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 J_q^\pm(zt)}{\partial z^2}, \quad (4.2)$$

где κ — коэффициент температуропроводности, принятый одинаковым внутри фаз. Далее примем, что диффузия тепла в твердой фазе отсутствует. Уравнения (4.1)–(4.2) в этом случае допускают решения в виде бегущей волны. В области жидкой фазы, $Z = z - Vt > 0$,

$$T^+(zt) = T_0 + A_1 e^{-VZ/\kappa}, \quad (4.3)$$

$$J_q^+(zt) = A_2 e^{-VZ/\kappa}, \quad (4.4)$$

в области твердой фазы, $Z < 0$,

$$T^-(zt) = A_3, \quad J_q^-(zt) = 0, \quad (4.5)$$

где T_0 — начальная температура расплава и A_i — константы. Тогда на межфазной поверхности, $Z = 0$ имеем следующие значения температуры и теплового потока для обеих фаз (граничные значения объемных переменных будут записываться без аргументов zt):

$$T^+ = T_0 + A_1, \quad J_q^+ \equiv J_{qn}^+ = c_p V A_1, \quad (4.6)$$

где было использовано равенство $A_2 = c_p V A_1$, вытекающее из закона сохранения $c_p \partial T / \partial t = -\partial J_q / \partial z$, и

$$T^- = A_3, \quad J_q^- \equiv J_{qn}^- = 0. \quad (4.7)$$

Таким образом, имеются три независимые константы A_1, A_3, V , входящие в (4.3)–(4.5), которые могут быть определены из трех граничных условий (3.5)–(3.7). Для определения этих констант перепишем равенства (3.5)–(3.7) при $T^\pm \simeq T_M$, используя приближения

$$\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_M} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^+} + \frac{1}{T^-} \right) - \frac{1}{T_M} \simeq \frac{1}{2T_M^2} (T^+ + T^- - 2T_M), \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \simeq \frac{1}{T_M^2} (T^- - T^+). \quad (4.9)$$

Далее, учитывая соотношение (3.9), можно записать

$$[h]_+ = \frac{1}{2}(h^+ + h^-) = \frac{1}{2}[h^+(T^s) + h^-(T^s)] + \frac{1}{2}c_p(T^+ + T^- - 2T^s) + \dots \simeq \frac{H^s}{2} + O(\Delta T^2), \quad (4.10)$$

где $H^s/2 = [h^+(T^s) + h^-(T^s)]/2$ можно интерпретировать как поверхностную энтальпию.

В результате, вместо (3.5)–(3.7) будем иметь

$$V = \frac{L_1}{2}(T^+ + T^- - 2T_M) + L_2(T^- - T^+), \quad (4.11)$$

$$J_E = [J_{qn}]_+ - \frac{1}{2}H^sV = \frac{L_3}{2}(T^+ + T^- - 2T_M) + L_4(T^- - T^+), \quad (4.12)$$

$$[J_{qn}]_- = L^sV + c_pV(T^+ - T^-), \quad (4.13)$$

где были введены обозначения

$$L_1 = \frac{L'_{00}}{T_M^2}, \quad L_2 = \frac{L'_{01}}{T_M^2}, \quad L_3 = \frac{L'_{10}}{T_M^2}, \quad L_4 = \frac{L'_{11}}{T_M^2},$$

а коэффициент $R = L_4^{-1}$ имеет смысл коэффициента Капицы.

Используя равенства (4.6)–(4.7), из уравнений (4.12)–(4.13) получим для температурного прыжка и граничных температур

$$\Delta T = R \frac{Vh^- + L_3(T_0 + L^s/c_p - T_M)}{1 - R(L_3 - c_pV)/2}, \quad (4.14)$$

$$T^+ = T_0 + L^s/c_p + \Delta T, \quad (4.15)$$

$$T^- = T_0 + L^s/c_p. \quad (4.16)$$

В соотношении (4.14) $h^- = h^-(T^s)$. Чтобы упростить вычисления, приближенно положим для оценки энтальпии в (4.14)

$$h^- = h^-(T^s) \approx c_pT^s. \quad (4.17)$$

Температура поверхности T^s с учетом (4.15)–(4.16) есть

$$T^s = \frac{2T^+T^-}{T^+ + T^-} = \frac{2(T_0 + L^s/c_p + \Delta T)(T_0 + L^s/c_p)}{2T_0 + 2L^s/c_p + \Delta T}, \quad (4.18)$$

откуда с точностью членов первого порядка по ΔT получим

$$T^s = T_0 + \frac{L^s}{c_p} + \frac{\Delta T}{2} + \dots. \quad (4.19)$$

Учитывая равенства (4.17) и (4.19), из (4.14) найдем окончательно для скачка температуры

$$\Delta T = \frac{Rc_pV(T_0 + L^s/c_p)}{1 - RL_3/2} \left\{ 1 - \frac{L_3}{c_pV} \left(\frac{T_M}{T_0 + L^s/c_p} - 1 \right) \right\}. \quad (4.20)$$

Соотношение (4.20) обобщает выражение для температурного прыжка, найденное в работе [5], которое получается, если в последнем равенстве положить $L_3 = 0$:

$$\Delta T = Rc_pV \left(T_0 + \frac{L^s}{c_p} \right). \quad (4.21)$$

Равенство (4.20) совместно с (4.15)–(4.16) позволяет получить выражение для скорости границы V . Рассмотрим для этого граничное условие (4.11). Используя (4.15) и (4.16), получим

$$V = -L_1 \left(T_M - T_0 - \frac{L^s}{c_p} \right) + \left(\frac{L_1}{2} - L_2 \right) \Delta T. \quad (4.22)$$

В отсутствие скачка температур, $\Delta T = 0$, получаем обычное выражение для скорости, линейно зависящее от переохлаждения $\theta = T_M - T_0 - L^s/c_p$, с $L_1 = L'_{00}/T_M^2 < 0$, имеющим смысл кинетического коэффициента роста кристалла.

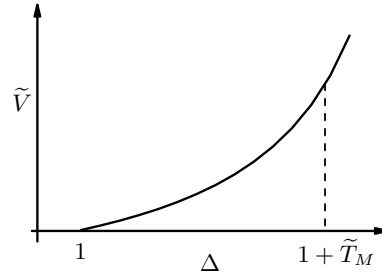


Рис. 1. Зависимость безразмерной скорости \tilde{V} от переохлаждения Δ ; $a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|) > 0$

Чтобы упростить дальнейший анализ, воспользуемся для температурного прыжка соотношением (4.21), т. е. примем $L_3 = 0$. Тогда, подставляя в (4.22) соотношение (4.21), получим для скорости фронта

$$V = \frac{|L_1|(T_M - T_0 - L^s/c_p)}{1 + Rc_p(|L_1|/2) + L_2(T_0 + L^s/c_p)}. \tag{4.23}$$

При принятых приближениях равенства (4.15)–(4.16), (4.21) и (4.23) полностью решают задачу о нахождении граничных значений температуры и скорости фронта.

Соотношение (4.23) позволяет проанализировать поведение скорости фронта в зависимости от переохлаждения. Для этого удобно переписать (4.23) в безразмерном виде:

$$\tilde{V} = \frac{\Delta - 1}{1 - \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|)(\Delta - 1 - \tilde{T}_M)}, \tag{4.24}$$

где $\tilde{V} = c_p V/L^s|L_1|$ – безразмерная скорость фронта, $\tilde{R} = RL^s|L_1|$ – безразмерный коэффициент Капицы, $\tilde{T}_M = c_p T_M/L^s$ и $\Delta = (c_p/L^s)(T_M - T_0)$ – безразмерное переохлаждение. Отметим, что (так как $\Delta - 1 - \tilde{T}_M = -(c_p/L^s)(T_0 + L^s/c_p) < 0$) $\Delta < 1 + \tilde{T}_M$.

Выражение (4.24) дает возможность рассмотреть различные режимы движения границы с постоянной скоростью в зависимости от переохлаждения Δ и значений параметра

$$a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|), \tag{4.25}$$

пропорционального коэффициенту сопротивления Капицы R .

Качественное поведение \tilde{V} представлено на рис. 1–3 (на рисунках показаны только ветви кривых, имеющих физический смысл). В зависимости от значения параметра a , определяемого выражением (4.25), можно рассмотреть три случая.

1. Рис. 1 учитывает условие $a > 0$. Скорость фронта определена на интервале $1 < \Delta < 1 + \tilde{T}_M$. Как видно из рисунка, максимальное значение скорости принимает на правой границе, оно равно $\tilde{V} = \tilde{T}_M$, или (в размерном виде) $V_{\max} = |L_1|T_M$.

2. Рис. 2 отвечает случаю $a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|) < 0$ и $\tilde{T}_M + 1 - 1/|a| < 1$. В размерном виде последнее неравенство записывается как

$$\frac{2}{c_p R T_M |2L_2 - L_1|} \sim \frac{2}{c_p R T_M |L_1|} > 1 \quad (L_2 \sim L_1). \tag{4.26}$$

Этот случай соответствует малому значению теплового сопротивления. Положительному значению скорости отвечает участок кривой на интервале $1 < \Delta < \tilde{T}_M + 1$, при этом предельное значение для скорости при $L_2 \sim L_1$ порядка

$$\frac{1}{|a|} \sim \frac{2}{RL^s|L_1|}. \tag{4.27}$$

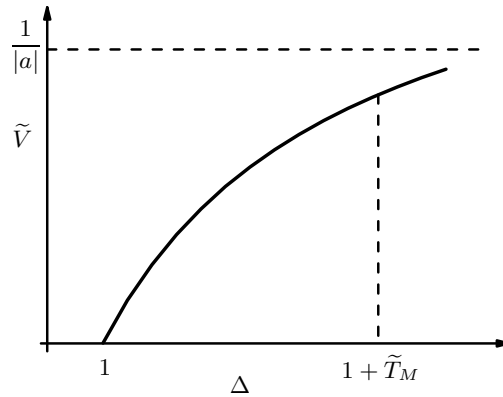


Рис. 2. Зависимость безразмерной скорости \tilde{V} от переохлаждения Δ ; $a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|) < 0$, $\tilde{T}_M + 1 - 1/|a| < 1$

3. На рис. 3 представлен график для случая $a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|) < 0$ и $\tilde{T}_M + 1 - 1/|a| > 1$ или (в размерном виде)

$$\frac{2}{c_p R T_M |L_1|} < 1 \quad (L_2 \sim L_1). \quad (4.28)$$

Неравенство (4.28) должно быть справедливо, если тепловое сопротивление на границе раздела достаточно велико. Скорость определена на интервале $0 < \Delta < 1$. Из неравенства $\Delta < 1$ и соотношения (4.16) следует, что граничная температура на стороне твердой фазы оказывается выше равновесной температуры плавления, $T^- = T_0 + L^s/c_p > T_M$ (перегретый граничный слой твердой фазы), а фронт кристаллизации перемещается в сторону жидкой фазы, $V > 0$, как это видно из графика. Такой эффект теплового захвата был описан в работах [14,15]. При понижении T_0 температура твердой фазы может стать равной T_M ($\Delta = 1$), при этом $V = 0$. Температура жидкой фазы в этом случае также равна T_M (см. (4.15) и (4.21)).

Следует отметить, что поведение скорости на рис. 3 в области, прилегающей к значению $\Delta = 0$, физически не реализуемо из-за конечности скорости в этой точке. Однако движение фронта со скоростью, определяемой кривой вблизи правой границы, т. е. вблизи $\Delta = 1$, может иметь место. Движение плоской границы с постоянной скоростью в области $1 - \Delta \ll 1$ и $\Delta < 1$ было также найдено и в других работах (см., например, [16,17]). Однако в них, в отличие от данной работы, тепловое сопротивление не рассматривалось. Мы вернемся к этому вопросу в следующем, заключительном параграфе.

Как видно, рис. 1–3 показывают нелинейное поведение скорости от переохлаждения, причем нелинейность связана исключительно с тепловым сопротивлением. При $R = 0$ из (4.24) следует линейная зависимость $\tilde{V} = \Delta - 1$.

§ 5. Заключение

В представленной работе были получены граничные условия на фронте кристаллизации чистого (химически однокомпонентного) расплава, учитывающие температурный разрыв через межфазную поверхность. Последняя рассматривалась в рамках концепции гиббсовской модели разделяющей поверхности, для которой вводились поверхностные термодинамические и гидродинамические переменные, независимые от объемных. Граничные условия (2.1)–(2.4) представляют собой соотношения Онзагера на межфазной поверхности и совместно с уравнением (2.5) для поверхностной температуры образуют замкнутую систему для определения граничных температур объемных фаз T^\pm , температуры поверхности T^s и скорости роста твердой фазы v_n^s . Уравнение (2.5) описывает изменение температуры поверхности, обусловленное рассеянием энергии на фронте кристаллизации.

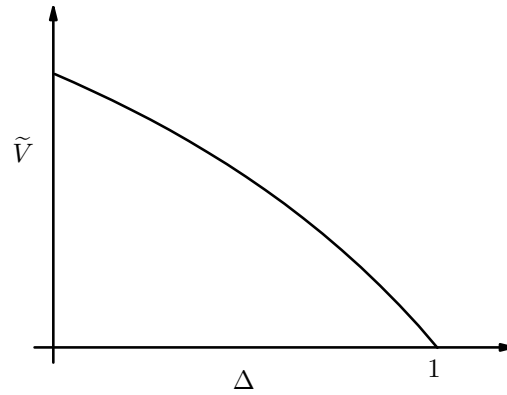


Рис. 3. Зависимость безразмерной скорости \tilde{V} от переохлаждения Δ ; $a = \frac{1}{2}\tilde{R}(1 + 2L_2/|L_1|) < 0$, $\tilde{T}_M + 1 - 1/|a| > 1$.

Система граничных условий (2.1)–(2.4) была применена к случаю установившегося движения плоского фронта. При отсутствии рассеяния энергии на межфазной поверхности и в линейном приближении по отклонению от состояния равновесия фаз мы вывели выражение для величины межфазного температурного разрыва (равенство (4.20)), обобщающее результат работы Palmieri и др. [5]. Найденное выражение пропорционально не только коэффициенту Капицы R , как было установлено в [5], но и включает еще один дополнительный кинетический коэффициент L_3 , учитывающий зависимость потока энергии через поверхность от отклонения поверхностной температуры от равновесной температуры затвердевания T_M (см. равенство (4.12)).

На основе граничных условий (4.11)–(4.13) были проанализированы возможные режимы движения фронта кристаллизации в зависимости от переохлаждения расплава Δ и теплового сопротивления R . Различные случаи приведены на рис. 1–3 для $L_3 = 0$. При $\Delta > 1$ движение плоского фронта с постоянной скоростью возможно в двух случаях: а) если $|L_1| > 2|L_2|$, где L_1 — коэффициент роста новой фазы, а L_2 — кинетический коэффициент, определяющий зависимость скорости фронта от температурного прыжка ΔT (см. равенство (4.11)). Предельная скорость в этом случае равна $V_{\max} = |L_1|T_M$; б) при $|L_1| < 2|L_2|$ и относительно малом тепловом сопротивлении R , определяемом неравенством (4.26); предельная скорость дается соотношением (4.27), $V_{\max} \sim 2/RL^s|L_1|$.

При достаточно большом тепловом сопротивлении R (неравенство (4.28)) стационарное движение фронта с постоянной скоростью возможно также при $\Delta < 1$ в области $1 - \Delta \ll 1$. В этом случае реализуется режим движения фазовой поверхности с перегретым граничным слоем твердой фазы, когда его температура выше равновесной температуры плавления T_M . Теоретически такой эффект был предсказан в работах [15–17] на основе фазово-полевого метода. Следует заметить, что вопрос об устойчивости такого решения остается открытым. Так, в работе [16] отмечается, что подобное движение фронта неустойчиво. Однако в [17] было показано, что при относительно больших скоростях границы такой режим может быть устойчив. Стоит также отметить, увеличение теплового сопротивления приводит к повышению устойчивости плоского фронта относительно длинноволновых возмущений [5].

Сделаем еще одно дополнение. В данной работе коэффициент сопротивления Капицы рассматривался постоянным, не зависящим от температуры среды. Между тем, измерения, выполненные для различных систем как в низкотемпературной [18], так и в высокотемпературной [19] областях, показывают, что тепловое сопротивление растет при убывании температуры по степенному закону. В кристаллизационных экспериментах, таким образом, возможна зависимость коэффициента Капицы от начальной температуры расплава или от переохлаждения, которая качественно может описываться соотношением $R = R_0 + R_1\Delta^\beta$ при $\beta > 0$ с положительными

константами R_0 и R_1 . При $R_1 \ll R_0$ коэффициент Капицы практически постоянен, $R \approx R_0$. В этом случае, в зависимости от соотношения между кинетическими коэффициентами, поведение скорости границы будет таким же, как на рис. 1 и 2.

В жидкости, для которой $R_1 \gtrsim R_0$, граничное тепловое сопротивление может оказаться достаточно большим при $\Delta \sim 1$, $R \sim R_0 + R_1$, чтобы был реализован режим движения фронта с постоянной скоростью, как на рис. 3, вблизи $\Delta = 1$. По-видимому, если такое движение и реализуется, то обнаружить его можно по косвенным признакам. Например, как видно из рис. 3, скорость фронта с ростом Δ уменьшается. Возможно, именно большое тепловое сопротивление при больших переохлаждениях и является причиной замедления, а иногда и убывания скорости границы, как это наблюдается в ряде экспериментов [20–22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langer J.S. Instabilities and pattern formation in crystal growth // *Review of Modern Physics*. 1980. Vol. 52. P. 1–28.
2. Galenko P.K., Danilov D.A. Hyperbolic self-consistent problem of heat transfer in rapid solidification of supercooled liquid // *Physics Letters A*. 2000. Vol. 278. Issue 3. P. 129–138.
3. Капица П.Л. Исследование механизма теплопередачи в гелии II // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1941. Т. 11. № 1. С. 1–31.
4. Ghasemi H., Ward C.A. Mechanism of sessile water droplet evaporation: Kapitza resistance at the solid-liquid interface // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 115. P. 21311–21319.
5. Palmieri B., Ward C.A., Dejmek M. Effects of nonlinear interfacial kinetics and interfacial thermal resistance in planar solidification // *Physical Review E*. 2012. Vol. 86. 051605 (14 p).
6. Brener E.A., Temkin D.E. Onsager approach to the one-dimensional solidification problem and its relation to the phase-field description // *Physical Review E*. 2012. Vol. 85. 031601 (5 p).
7. Castaing B., Nozieres P. Transmission of sound at the liquid-solid interface of helium: a new probe of melting kinetics // *Journal de Physique*. 1980. Vol. 41. P. 701–706.
8. Bedeaux D., Albano A.M., Mazur P. Boundary conditions and non-equilibrium thermodynamics // *Physica A*. 1976. Vol. 82. P. 438–462.
9. Zielinska B.J.A., Bedeaux D.A. Hydrodynamic theory for fluctuations around equilibrium of a liquid-vapour interface // *Physica A*. 1982. Vol. 112. P. 265–286.
10. Waldmann L. Non-equilibrium thermodynamics of boundary conditions // *Z. Naturforschung*. 1967. Vol. 22 a. P. 1269–1280.
11. Kjelstrup S., Bedeaux D. Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous system / *Series on Advances in Statistical Mechanics*. Vol. 16. Singapore: World Scientific Publ., 2008. 425 p.
12. Caroli B., Caroli C., Roulet B. Non-equilibrium thermodynamics of the solidification problem // *Journal of Crystal Growth*. 1984. Vol. 66. P. 575–585.
13. De Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1969. 510 p.
14. Umantsev A. Thermal effects of phase transformations: A review // *Physica D*. 2007. Vol. 235. P. 1–14.
15. Umantsev A.R., Roytburd A.L. Nonisothermal relaxation in a nonlocal medium // *Sov. Phys. Solid State*. 1988. Vol. 30. P. 651–655.
16. Karma A., Rappel W.J. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions // *Physical Review E*. 1998. Vol. 57. P. 4323–4349.
17. Паташинский А.З., Чертков М.В. Движение фронта фазового перехода при большом переохлаждении // *Физика твердого тела*. 1990. Т. 32. С. 509–513.
18. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal boundary resistance // *Review of Modern Physics*. 1989. Vol. 61. P. 605–668.
19. Chen J., Zhang G., Li B. Thermal contact resistance across nanoscale silicon dioxide and silicon interface // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. 064319 (5 p).
20. Bassler B.T., Hofmeister W.H., Bayuzick R.J. The solidification velocity of pure nickel // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 342. P. 80–92.
21. Chan W.-L., Averback R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. 095701 (4 p).
22. Herlach D.M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts // *Metals*. 2014. Vol. 102. P. 196–234.

Бухбиндер Геннадий Львович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра общей физики, Омский государственный университет, 644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55 а,
E-mail: glb@omsu.ru

Галенко Пётр Константинович, д. ф.-м. н., профессор, физико-астрономический факультет, Университет Фридриха Шиллера, 07743, Германия, г. Йена, Лёбдерграбен штрассе, 32.
E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de

G. L. Buchbinder, P. K. Galenko

Boundary conditions and heat resistance at the moving solid-liquid interface

Keywords: crystallization, Kapitza resistance, interface, boundary conditions.

MSC: 74A50

Boundary conditions for the solid-liquid interface of the solidifying pure melt have been derived. In the derivation the model of Gibbs interface is used. The boundary conditions include both the state quantities of bulk phases taken at the interface and the quantities characterizing the interfacial surface such as surface temperature and surface heat flux. Introduction of the surface temperature as an independent variable, allows us to describe the scattering energy at the interface. For the steady-state motion of the planar interface the expression for the temperature discontinuity across the phase boundary has been obtained. Effect of Kapitza resistance on interface velocity is considered. It is shown that the thermal resistance leads to non-linearity in solidification kinetics, namely, in “velocity-undercooling” relation. The conditions of the steady-state motion of the planar interface are found.

REFERENCES

1. Langer J.S. Instabilities and pattern formation in crystal growth, *Review of Modern Physics*, 1980, vol. 52, pp. 1–28.
2. Galenko P.K., Danilov D.A. Hyperbolic self-consistent problem of heat transfer in rapid solidification of supercooled liquid, *Physics Letters A*, 2000, vol. 278, issue 3, pp. 129–138.
3. Kapitza P.L. Investigation of the mechanism of heat transfer in helium II, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1941, vol. 11, no. 1, pp. 1–31 (in Russian).
4. Ghasemi H., Ward C.A. Mechanism of sessile water droplet evaporation: Kapitza resistance at the solid-liquid interface, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 15, pp. 21311–21319.
5. Palmieri B., Ward C.A., Dejmek M. Effects of nonlinear interfacial kinetics and interfacial thermal resistance in planar solidification, *Physical Review E*, 2012, vol. 86, 051605 (14 p).
6. Brener E.A., Temkin D.E. Onsager approach to the one-dimensional solidification problem and its relation to the phase-field description, *Physical Review E*, 2012, vol. 85, 031601 (5 p).
7. Castaing B., Nozieres P. Transmission of sound at the liquid-solid interface of helium: a new probe of melting kinetics, *Journal de Physique*, 1980, vol. 41, pp. 701–706.
8. Bedeaux D., Albano A.M., Mazur P. Boundary conditions and non-equilibrium thermodynamics, *Physica A*, 1976, vol. 82, pp. 438–462.
9. Zielinska B.J.A., Bedeaux D.A. Hydrodynamic theory for fluctuations around equilibrium of a liquid-vapour interface, *Physica A*, 1982, vol. 112, pp. 265–286.
10. Waldmann L. Non-equilibrium thermodynamics of boundary conditions, *Z. Naturforschung*, 1967, vol. 22 a, pp. 1269–1280.
11. Kjelstrup S., Bedeaux D. *Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous system*, Series on Advances in Statistical Mechanics, vol. 16, Singapore: World Scientific Publ., 2008, 425 p.
12. Caroli B., Caroli C., Roulet B. Non-equilibrium thermodynamics of the solidification problem, *Journal of Crystal Growth*, 1984, vol. 66, pp. 575–585.
13. De Groot S.R., Mazur P. *Non-equilibrium thermodynamics*, Amsterdam: North-Holland, 1969, 510 p.
14. Umantsev A. Thermal effects of phase transformations: A review, *Physica D*, 2007, vol. 235, pp. 1–14.
15. Umantsev A.R., Roytburd A.L. Nonisothermal relaxation in a nonlocal medium, *Sov. Phys. Solid State*, 1988, vol. 30, pp. 651–655.

16. Karma A., Rappel W.J. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions, *Phys. Rev. E*, 1998, vol. 57, pp. 4323–4349.
17. Patashinskii A.Z., Chertkov M.V. The movement of the phase transition front with large undercooling, *Fiz. Tverd. Tela*, 1990, vol. 32, pp. 509–513 (in Russian).
18. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal boundary resistance, *Review of Modern Physics*, 1989, vol. 61, pp. 605–668.
19. Chen J., Zhang G., Li B. Thermal contact resistance across nanoscale silicon dioxide and silicon interface, *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, 064319 (5 p).
20. Bassler B.T., Hofmeister W.H., Bayuzick R.J. The solidification velocity of pure nickel, *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 342, pp. 80–92.
21. Chan W.-L., Averbach R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, 095701 (4 p).
22. Herlach D.M., Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts, *Metals*, 2014, vol. 102, pp. 196–234.

Received 23.05.2016

Buchbinder Gennady L'vovich, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of General Physics, Omsk State University, pr. Mira, 55 a, Omsk, 644077, Russia.

E-mail: glb@omsu.ru

Galenko Petr Konstantinovich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Faculty of Physics and Astronomy, Friedrich Schiller University, Jena, 07743, Germany.

E-mail: Peter.Galenko@uni-jena.de