

УДК 551.341

**КОПОСОВ Геннадий Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей физики института естественных наук и биомедицины Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 150 научных публикаций, в т. ч. двух монографий и двух учебных пособий

**ТЯГУНИН Анатолий Вячеславович**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры общей физики института естественных наук и биомедицины Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 25 научных публикаций, в т. ч. одной монографии

## **ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА В ГИДРОФИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Приведены результаты экспериментов по изучению поведения квазижидкого слоя на поверхности льда в области отрицательных температур. Обнаружен эффект гравитационного стекания квазижидкого слоя по вертикальной поверхности льда и проникновение квазижидкого слоя в гидрофильные слои. Обсуждены механизмы течения смачивающих пленок воды в гидрофильных средах, определяющие увлажнение этих сред при отрицательных температурах.

**Ключевые слова:** лед, квазижидкий слой, дисперсная система, песок, глубина проникновения.

Со времен великого Фарадея (1842) одной из актуальных проблем физики льда является существование квазижидкого слоя (КЖС) на его поверхности. Ряд исследований, проведенных в последние годы, подтвердили гипотезу о существовании этого слоя. К числу значимых экспериментов можно отнести: наблюдение ядерного магнитного резонанса [5], наблюдение затекания следов измерения микротвердости льда [1]. Фиксирование существования КЖС осуществлено в монографии по физике льда [6]. Вместе с тем остаются нерешенными ряд вопросов: энергия активации образования

пленки, проблема подвижности – стационарности пленки, толщина пленки, температурная зависимость толщины пленки, время восстановления пленки. Получение ответов на поставленные вопросы важно не только для физики льда. Образование КЖС можно рассматривать как поверхностное предплавление, которое может существовать и у других материалов, что важно для развития физики фазовых переходов первого рода.

Основной целью настоящей работы является описание экспериментальных результатов по наблюдению необычного явления – пере-

хода молекул льда в гидрофильные среды при отрицательных температурах. Осознавая, что скорость процесса относительно невелика, то для наблюдения решающими факторами выступают: площадь поверхности, время, гидрофильность материалов.

В первом эксперименте для увеличения площади поверхности льда был выбран гранулированный лед, а в качестве гидрофильного материала была выбрана промокательная бумага. Гранулированный лед пересыпался с одного листа промокательной бумаги на другой. При каждом акте пересыпания пленка КЖС переходила со льда на бумагу. В результате 70 актов масса гранулированного льда уменьшилась с 3,4 г до 1,9 г. При одном акте величина  $\Delta m/m$  в начале составила 0,014. В предположении сферичности гранул  $\frac{\Delta m}{m} = \frac{3 \cdot \rho_{\text{вд}} \cdot d}{\rho_{\text{л}} \cdot R}$ , где  $\rho_{\text{вд}}$ ,

$\rho_{\text{л}}$  – плотность воды и льда,  $d$  – толщина водной пленки,  $R$  – радиус гранул. При  $R=5 \div 45$  мкм получаем, что толщина пленки  $d=22 \div 200$  нм.

Сущность второго эксперимента заключалась в следующем. Наблюдался переход молекул льда с поверхности ледяного диска (диаметром 9 см) на промокательную бумагу (размер 25 см<sup>2</sup>). Для улучшения контакта льда с промокательной бумагой использовалась поролоновая подушка. Опыт проходил в термокамере при температуре  $-12$  °С. Перед опытом лед, промокательная бумага и поролон в течение 8 часов выдерживались в термокамере при отрицательной температуре. Эксперимент проводился в двух режимах:

а) с фиксированным временем (10 с) контакта льда и бумаги и нарастающим интервалом между контактами;

б) с фиксированным временем между контактами (240 с) и нарастающим временем контакта от 20 с до 600 с.

Результаты представлены на рис. 1.

Анализ результатов первого режима опыта позволил оценить время релаксации процесса восстановления КЖС ( $\tau = 85,4$  с), что близко к результату представленному в [1] (100 с).

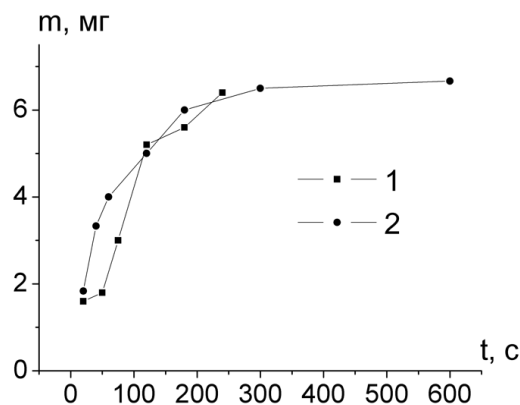


Рис. 1. Временная зависимость перехода молекул воды с поверхности льда на промокательную бумагу: 1 – первый режим, 2 – второй режим

Обработка результата по второму режиму, связанная с представлением зависимости  $m(t)$  в виде степенного ряда, позволила найти  $m_0=0,72$  мг и соответственно толщину пленки КЖС:  $d = \frac{m_0}{\rho \cdot S} = 288$  нм

Для практики более интересны вопросы о перемещении КЖС в грунтоподобные материалы, и какова роль предела гигроскопичности в этом процессе. Получение ответов на эти вопросы определяет содержание описанных ниже экспериментов.

Ледяной диск помещался на слой песка, и все размещалось в морозильной камере холодильника. Раз в сутки измерялась масса песка на электронных весах. Результат эксперимента представлен на рис. 2.

Песок – материал, имеющий низкий весовой предел перехода от связанной воды к свободной. В эксперименте наблюдается практически постоянная скорость влагопоглощения с поверхности льда ( $5,8 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·с)). В связи с этим можно предположить, что существует процесс, поддерживающий достаточно высокий уровень перехода молекул воды со льда на песок. В эксперименте с силикагелем (рис. 3), подобный эксперименту с песком, наблюдается излом в скорости перехода молекул воды

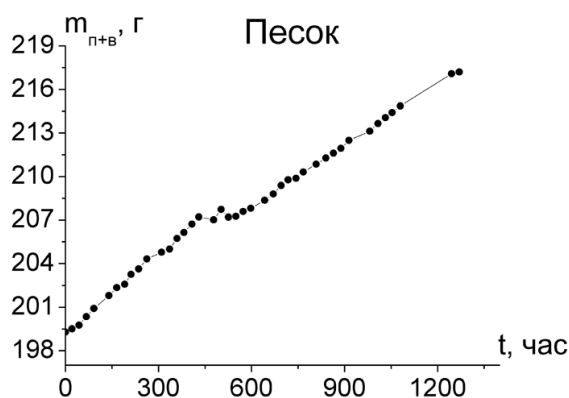


Рис. 2. Временная зависимость перехода квазижидкого слоя с поверхности льда в песок

со льда в силикагель. Скорость изменяется с  $5,5 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·с) в области связанной воды до  $9,8 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·с) в области свободной воды. По отношению ко льду приведенные выше значения скорости соответствуют ежесекундному

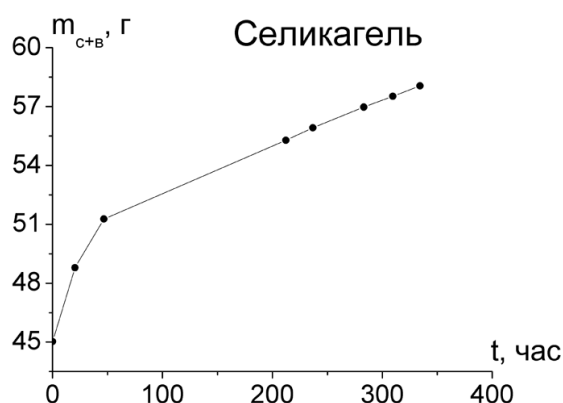


Рис. 3. Временная зависимость перехода квазижидкого слоя с поверхности льда в силикагель

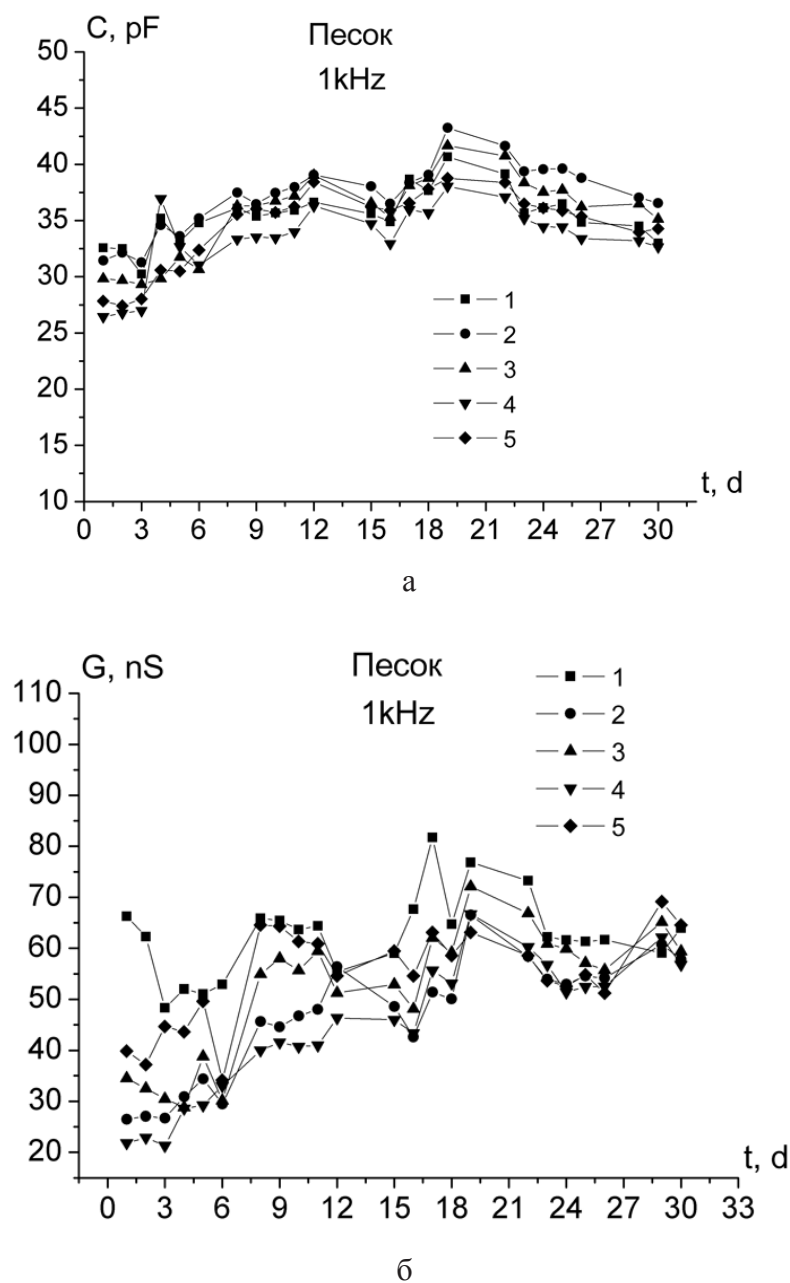
испарению с поверхности льда 2–3 слоев молекул воды при переходе в свободное состояние и 18 слоев в связанное состояние в силикагеле. Резюмируя результаты вышеописанных опытов, можно сделать вывод о существовании некоторого механизма переноса жидкого слоя со льда в дисперсную среду. Но в связи с этим возникает вопрос о глубине проникновения КЖС с поверхности льда в грунт. Для получения

ответа на этот вопрос был проведен эксперимент по наблюдениям изменения электрофизических свойств. Измерительные ячейки в виде плоского конденсатора высотой 5 см, разделенного на 5 частей по высоте. Расстояние между обкладками конденсатора 5 мм. После засыпки ячеек: одной песком, а другой порошком болотного мха, они в течение суток выдерживались при температуре  $-17$  °С в морозильной камере холодильника. Через сутки сверху на песок и порошок мха помещались ледяные стержни объемом  $0,6$  см<sup>3</sup> и обе ячейки помещались в герметично закрывающиеся сосуды. В дальнейшем ежедневно измерялась электрическая проводимость (G) и электрическая емкость (C) для каждой из пяти пар электродов на частотах 0,1; 1 и 10 кГц с помощью измерителя иммитанса Е7-14. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Возрастание электрических характеристик свидетельствует о появлении воды в дисперсной среде. Появление насыщения в изменении электрических свойств явилось результатом полного таяния ледяных стержней. Обращает на себя внимание тот факт, что резкого различия в показаниях соответствующих пар электродов, расположенных на разной глубине, не наблюдается. Этот факт свидетельствует об одинаковости влагопоглощения на разных глубинах в пределах 5 см.

В конце эксперимента определялась влажность материала на 5 уровнях. Она оказалась практически одинаковой, т.е. различия по глубине проникновения воды не наблюдалось.

Обсудим вопрос о механизме проникновения влаги в объем дисперсной среды с поверхности льда. Отсутствие распределения количества влаги с глубиной проникновения позволяет утверждать о недиффузионном механизме проникновения. Следуя [2] обсудим причины течения жидкости в капиллярах дисперсных систем. Градиент по высоте расклинивающего давления  $grad(\Pi) = f(h) \cdot grad(h)$  мал по причине того, что  $grad(h) = 0$ , где  $h$  – толщина смачивающей пленки, вследствие отсутствия различий влагосодержания по высоте.



**Рис. 4.** Временная зависимость электрической емкости песка на частоте 1 кГц. Цифрами обозначены порядковые номера пар измерительных электродов (а). Временная зависимость электрической проводимости песка на частоте 1 кГц. Цифрами обозначены порядковые номера пар измерительных электродов (б)

Лапласовское давление на разных высотах  $\sigma \cdot k$ , где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $k$  – кривизна поверхности, не зависит от глубины по той же причине. Основными причинами течения смачивающей жидкости могут быть гравитационное действие и температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  (термокапиллярный эффект). Скорость стационарного пленочного потока при термокапиллярном эффекте [2] определяется:

$$q_{mk} = \frac{\rho h}{2\eta} \left( \frac{\delta\sigma}{\delta T} \right) \frac{dT}{dx} \left( \frac{\Gamma}{\text{см}^2 \text{ Ч с}} \right),$$

а при гравитационном стекании:

$$q_{mk} = \frac{\rho^2 h^2 g}{3\eta}.$$

Для большинства жидкостей  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$  и поэтому поток в термокапиллярном эффекте направлен в сторону холодного конца. Возникновение градиента температуры связано с тем фактом, что при переходе молекул в жидкость выделяется энергия, равная  $\frac{\sigma \cdot \pi d^2}{4}$ , где  $d$  – диаметр молекул. По этой причине температура воды вблизи границы со льдом выше, чем на глубинах.

В начальный момент, в период становления пленки связанной воды, движущими силами кроме вышеуказанных в соответствии с анализом, сделанным в работе [2], является градиент расклинивающего давления  $grad(\Pi(x)) = \sigma \cdot dk$  и градиент давления пара по незаполненным капиллярам [2]:

$$\frac{d\rho}{dx} = -\frac{\rho_s \cdot v_m}{RT} \exp\left(-\frac{v_m \cdot \Pi}{RT}\right) \cdot \frac{d\Pi}{dx},$$

где  $\rho_s$  – давление насыщенного пара;  $v_m$  – молярный объем жидкости;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Сначала движение пленки обусловлено градиентом давления насыщенного пара с последующей конденсацией на стенках капилляров. Когда давление пара достигает  $\rho/\rho_s \approx 0,75$  основную роль начинает играть градиент расклинивающего давления по причине изменения давления в пленке по мере удаления от границы лед – среда.

Теперь обсудим вопрос о проникновении КЖС в грунт с вертикально расположенной ледяной поверхности. Естественно предположить, что скорость движения в грунте определяется скоростью стекания с поверхности льда пленки КЖС. С целью исследования процесса гравитационного стекания КЖС с вертикально расположенной поверхности был проведен эксперимент следующего содержания. В герметично закрываемом сосуде наморозили небольшой слой льда и в просверленные в нем отверстия вморозили три ледяных стержня. Вся конструкция была помещена в морозильную камеру, температура в которой составляла  $-25 \div -20$  °С. В ходе эксперимента периодически осуществлялась фотосъемка (рис. 5).

Как видно из рисунка, наблюдается укорочение стержней. Можно высказать две гипотезы о механизме происходящего: стекание КЖС по причине предплавления льда; сублимация льда с выступов. Вероятность молекулярного перехода в процессе предплавления  $\omega = Ae^{-\frac{\Delta E_{ml}}{kT}}$

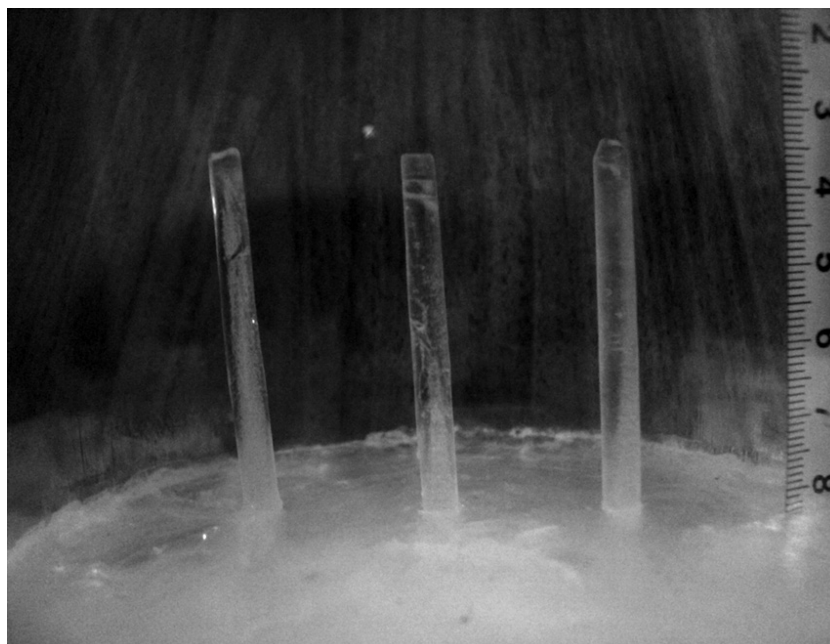
с  $\Delta E = 0,16 \text{ эВ}$  [3], а вероятность перехода молекулы в газовое состояние  $\omega = Ae^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}$  с

$\Delta E_0 = 0,51 \text{ эВ}$ . Это однозначно свидетельствует о приоритете первого из названных механизмов.

Анализ результатов показал, что:

– средняя скорость стекания соответствует 1,08 слоя льда [4];

– модель стекания как послойное ламинарное течение вязкой жидкости с коэффициентом вязкости  $\eta$  равным вязкости воды при температуре эксперимента дает завышенное значение толщины КЖС в 8  $\mu\text{m}$ ;



а



б

**Рис. 5.** Вид ледяных стержней в первый день эксперимента (а). Вид ледяных стержней в 86 день эксперимента (б)

– стекание КЖС скорее всего представляет процесс соскальзывания КЖС по поверхности льда.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов 1–2, подтвердивших существование КЖС на поверхности льда, экспериментов 1–4, обнаруживающих переход КЖС в гидрофильные слои, и эксперимент 5, обнаруживающий гравитационное стекание КЖС по вертикальной поверхности льда. Обсуждены механизмы течения смачивающих пленок воды в гидрофильных средах, определяющие увлажнение этих сред при отрицательных температурах.

В заключении хотелось бы обратить внимание на проблемы требующие продолжения экспериментальных исследований. Во-первых, необходимы эксперименты по разделению гравитационного и термокапиллярного течения. Во-вторых, необходимы прямые экспериментальные подтверждения существования градиента температуры при термокапиллярном течении. В-третьих, обнаружился эффект отсутствия замерзания свободной воды как в песке, так и в силикагеле при температурах ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что возможно связано с переохлаждением воды.

### Список литературы

1. Головин Ю.И., Шибков А.А., Шишкина О.В. Эффект полного восстановления поверхности льда после индентирования льда в температурном интервале 243–268 К // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 7. С. 1250–1252.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М., 1985.
3. Копосов Г.Д., Тягунин А.В. Калориметрические исследования квазижидкого слоя на поверхности гранул льда // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 5. С. 406–409.
4. Копосов Г.Д., Суровцев А.Н., Тягунин А.В. Стеkanie квазижидкого слоя на поверхности льда в гравитационном поле // Вестн. физического факультета Помор. ун-та. Сб. научн. тр. 2010. Вып. 9. С. 59–65.
5. Mizuno Y., Hanafusa N. Studies of Surface Properties of Ice Using Nuclear Magnetic Resonance // Journal de Physique. 1987. № 48. P. 511–517.
6. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. NY: Oxford University Press. 2006.

### References

1. Golovin Yu.I., Shibkov A.A., Shishkina O.V. Effekt polnogo vosstanovleniya poverkhnosti l'da posle indentirovaniya l'da v temperaturnom intervale 243–268 K [Effect of Complete Restoration of the Ice Surface After Indentation in the Temperature Range 243–268 K]. *Fizika tverdogo tela*, 2000, vol. 42, iss. 7, pp. 1250–1252.
2. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. *Poverkhnostnye sily* [Surface Forces]. Moscow, 1985.
3. Kopusov G.D., Tyagunin A.V. Kalorimetricheskie issledovaniya kvazizhidkogo sloya na poverkhnosti granul l'da [Calorimetric Studies of a Quasi-Liquid Layer on the Surfaces of Ice Granules]. *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 2011, vol. 94, iss. 5, pp. 406–409.
4. Kopusov G.D., Surovtsev A.N., Tyagunin A.V. Stekanie kvazizhidkogo sloya na poverkhnosti l'da v gravitatsionnom pole [Draining of the Quasi-Liquid Layer over the Ice Surface in the Gravitational Field]. *Vestnik fizicheskogo fakul'teta Pomorskogo universiteta. Sb. nauchn. tr.* [Bulletin of the Physics Department of Pomor State University: Collected Papers]. 2010, iss. 9, pp. 59–65.
5. Mizuno Y., Hanafusa N. Studies of Surface Properties of Ice Using Nuclear Magnetic Resonance. *Journal de Physique*, 1987, 48, pp. 511–517.
6. Petrenko V.F., Whitworth R.W. *Physics of Ice*. New York, 2006.

***Koposov Gennady Dmitrievich***

Institute of Natural Sciences and Biomedicine, Northern (Arctic)  
Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

***Tyagunin Anatoly Vyacheslavovich***

Institute of Natural Sciences and Biomedicine, Northern (Arctic)  
Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

### TRANSITION OF WATER MOLECULES FROM THE ICE SURFACE TO HYDROPHILIC MATERIALS

The paper focuses on the results of experiments studying the behaviour of the quasi-liquid layer on the ice surface in the negative temperature range. An effect of gravitational draining of the quasi-liquid layer over the vertical ice surface and penetration of the quasi-liquid layer into hydrophilic layers was found. Flow mechanisms of moistening water films in hydrophilic media, which define moistening of these media at negative temperatures, are discussed.

**Keywords:** *ice, quasi-liquid layer, disperse system, sand, penetration depth.*

*Контактная информация:*

Копосов Геннадий Дмитриевич

Адрес: 163002, г. Архангельск, просп. Ломоносова, д. 4

e-mail: [fc.genphys@pomorsu.ru](mailto:fc.genphys@pomorsu.ru)

Тягунин Анатолий Вячеславович

Адрес: 163002, г. Архангельск, просп. Ломоносова, д. 4

e-mail: [av.tyagunin@yandex.ru](mailto:av.tyagunin@yandex.ru)

Рецензент – Попов В.Н., доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой математики института математики, информационных и космических технологий Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова