

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В.П. Воронов, Ю.Ф. Кияченко, Е.С. Пикина, В.Э. Поднек*
Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва
*e-mail: podnek77@gmail.com

Известно, что плавление льда в пористой среде осуществляется в широком температурном интервале, примыкающем снизу к нулю градусов Цельсия, т.е. к температуре плавления объемного льда $T_{bulk} = 273.15$ К [1–4]. При этом в крупнопористой среде с достаточно узким распределением пор по размерам указанное явление, обычно называемое предплавлением льда (ice premelting), можно рассматривать как последовательность двух значительно разнесенных по температуре процессов.

Первый процесс, называемый поверхностным плавлением (surface melting), доминирует при низких температурах, когда толщина квазижидкого слоя воды на границе льда с пористой средой много меньше характерного размера пор. При этом характерная толщина указанного слоя растет с приближением к температуре плавления объемного льда так же, как в случае предплавления льда на плоской границе. Соответственно, объем расплавленного льда при низких температурах пропорционален произведению толщины квазижидкого слоя воды на плоской границе на площадь поверхности пористой среды. Заметим, что поверхностное плавление ответственно, в частности, за невозможность перегрева объемного льда выше нуля градусов Цельсия.

Второй процесс, называемый кельвиновским плавлением, имеет место при более высоких температурах, при которых толщина квазижидкого слоя воды на плоской границе льда становится сравнимой с характерным размером пор, в результате чего характерная кривизна межфазной границы лед – вода в пористой среде становится существенной функцией температуры. При этом характер предплавления льда определяется текущей средней кривизной межфазной границы лед – вода и количеством подводимого к системе тепла. Движущей силой такого плавления является стремление системы уменьшить площадь и, соответственно, поверхностную энергию межфазной границы лед – вода за счет уменьшения объема льда. Здесь и далее под термином «поверхностное плавление» мы понимаем плавление льда как на свободной поверхности (на границе лед – воздух), так и на

границе льда с твердой поверхностью. Иными словами, мы не различаем поверхностное (surface) и интерфейсное (interfacial) плавления [1–3].

Если механизм кельвиновского плавления льда в пористой среде не вызывает сомнений, то природа низкотемпературного поверхностного плавления льда оказалась в последние годы предметом активного обсуждения. Как и в случае появления смачивающей жидкой пленки на границе паровой фазы, условием предплавления льда на плоской твердой поверхности (подложке) является выполнение критерия смачивания Юнга [1–4]:

$$\gamma_{S-W} + \gamma_{I-W} < \gamma_{S-I} , \quad (1)$$

где γ_{S-W} , γ_{I-W} и γ_{S-I} – удельные поверхностные энергии (натяжения) плоских границ подложка – вода, лед – вода и подложка – лед соответственно. Таким образом, как и в случае возникновения обычной смачивающей жидкой пленки на границе паровой фазы, поверхностное плавление льда на плоской твердой подложке (см. рис. 1) обусловлено чисто энергетическими причинами.

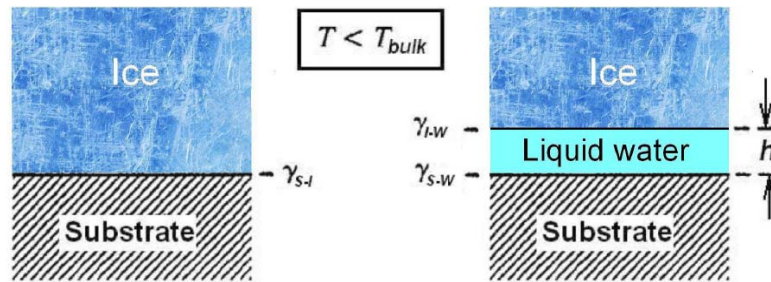


Рис. 1. Возникновение квазижидкого слоя воды толщиной h на плоской границе льда с подложкой при выполнении критерия смачивания Юнга

В пренебрежение тепловыми капиллярными возмущениями границы лед – вода, предплавление льда на плоской твердой подложке качественно верно описывается простой интерфейсной моделью, аналогичной интерфейсной модели смачивания. В указанной модели размерную составляющую свободной энергии квазижидкого слоя воды, отделяющего лед от плоской твердой подложки, можно записать в следующем виде [10]:

$$\Delta F(h) = S \left[\lambda_{\text{melt}}^{(0)} \rho_{\text{ice}} t h + V(h) \right], \quad (2)$$

где $\lambda_{melt}^{(0)} \approx 332.4$ джоуль/г и $\rho_{ice} \approx 0.917$ г/см³ – соответственно удельная теплота плавления и удельная массовая плотность объемного льда при нуле градусов Цельсия, $t = (T_{bulk} - T)/T_{bulk}$ – приведенное отклонение температуры от нуля градусов Цельсия (здесь и далее $t > 0$), h – толщина квазижидкого слоя воды, S – площадь подложки. Произведение $\lambda_{melt}^{(0)} \rho_{ice} \approx 300$ джоуль/см³ имеет смысл теплоты плавления единицы объема льда при нуле градусов Цельсия.

Долгое время считалось, что поверхностное плавление льда определяется дальнедействующим отталкивательным Ван-дер-Ваальсовым интерфейсным взаимодействием электромагнитной природы [16, 17]

$$V_{LR}(h) = \frac{W_H}{12\pi h^2}, \quad (3)$$

где $W_H > 0$ – константа Гамакера незапаздывающего дисперсионного взаимодействия. При этом толщина квазижидкого слоя воды на плоской границе льда с подложкой степенным образом расходится с приближением к температуре плавления объемного льда с показателем степени – 1/3 [5]:

$$h(T) = h_0 \left(\frac{T_{bulk} - T}{T_{bulk}} \right)^{-1/3}, \quad (4)$$

где

$$h_0 = \left[\frac{W_H}{6\pi \lambda_{melt}^{(0)} \rho_{ice}} \right]^{1/3} -$$

некоторая микроскопическая длина.

Интерес к поверхностному плавлению льда возник в связи с тем, что указанное явление наблюдается как на свободной поверхности льда, так и на границе лед – подложка. Между тем, согласно критерию Липовского [9], в случае поверхностного плавления льда на свободной поверхности знак константы Гамакера должен быть отрицателен в силу того, что плотность расплава (жидкой воды) выше плотности твердой объемной фазы (льда). Соответственно, в этом случае дальнедействующее электромагнитное интерфейсное взаимодействие Ван-дер-Ваальса является притягательным и не может быть ответственно за рост толщины квазижидкого слоя воды на свободной поверхности льда [11, 12]. В то же

время для поверхностного плавления льда на твердой подложке такое ограничение отсутствует.

В этой связи авторы работы [6, 7] на основе изучения поверхностного плавления льда методом скользящего отражения рентгеновских лучей от плоской границы лед – стекло высказали мнение, что и в случае поверхностного (интерфейсного) плавления льда на границе с твердым телом указанное явление определяется иным (не электромагнитным) интерфейсным взаимодействием. Таким взаимодействием может быть короткодействующее структурное отталкивание, соответствующее интерфейсному потенциалу Марчелля – Радича [8]

$$V_{SR}(h) = A \exp(-h / \xi_{bulk}), \quad (5)$$

где ξ_{bulk} – микроскопическая длина, имеющая смысл характерной длины затухания возмущений плотности в квазижидком слое воды, A – положительная амплитуда. Взаимодействие (2) обеспечивает логарифмический рост толщины квазижидкого слоя воды с приближением к температуре плавления объемного льда:

$$h(T) = \xi_{bulk} \text{Ln} \left(\frac{T_{bulk} - T^*}{T_{bulk} - T} \right), \quad (6)$$

где T^* – кажущаяся условная температура появления квазижидкого слоя воды на плоской поверхности (границе) льда. В формуле (6) $T_{bulk} > T \geq T^*$.

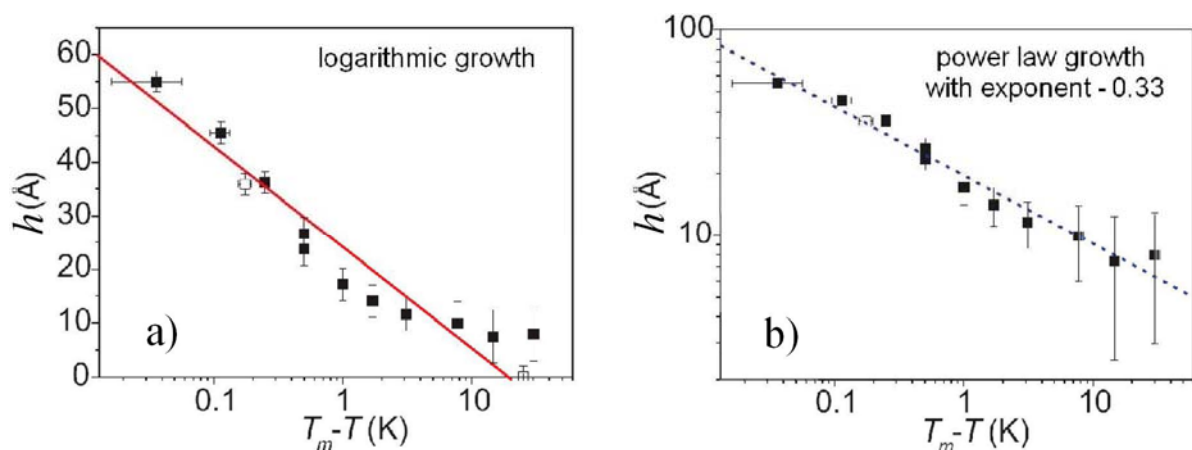


Рис. 2. Температурная зависимость толщины квазижидкого слоя воды в полулогарифмическом (а) и в двойном логарифмическом (б) масштабах [11, 12]. Прямые линии соответствуют логарифмическому и степенному росту толщины квазижидкого слоя с приближением к температуре плавления объемного льда

На рис. 2 показаны результаты измерения толщины квазижидкого слоя воды в полулогарифмическом и двойном логарифмическом масштабах для случая шероховатой границы лед – стекло [11, 12].

Обработка экспериментальных данных работы [11, 12] на логарифмическую зависимость (3) дает значения

$$\xi_{bulk} = (8.2 \pm 0.4) \text{ \AA} \text{ и } T^* = (-19 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C} , \quad (7)$$

в то время как обработка тех же экспериментальных данных на степенную зависимость (2) не накладывает ограничений на температуру начала предплавления и дает значение

$$h_0 \approx 0.3 \text{ нм} \quad (8)$$

или

$$W_H \approx (6.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-21} \text{ джоуль}, \quad (9)$$

что является типичным значением константы Гамакера [4, 6, 7].

Проведенное авторами настоящей работы калориметрическое изучение эффекта предплавления льда в пористой среде позволяет установить действительную природу низкотемпературного поверхностного плавления на твердой подложке. Цель работы состоит в нахождении температурной зависимости разности кажущейся теплоемкости льда в пористой среде и теплоемкости объемного льда, обусловленной тепловым эффектом предплавления на твердой поверхности. Для этого авторами было проведено измерение теплоемкости объемного льда и кажущейся теплоемкости порового льда в пористом стекле CPG-500 производства фирмы Millipore (США) [13] со следующими паспортными данными:

Средний диаметр пор (в ангстремах):	548
Удельная поверхность (м ² /г):	49.5
Удельный поровый объем (м ³ /г):	1.18
Распределение пор по размерам:	2.5%

Все измерения проводились на адиабатическом сканирующем калориметре, подробно описанном в [14].

В интервале температур 210–273.15 К найденная нами теплоемкость объемного льда (рис. 3) хорошо описывается регулярной зависимостью:

$$C_p^{(ice)}(T) = -1.10647 + 1.80329 \cdot 10^{-2} T - 0.23055 \cdot 10^{-4} T^2 \text{ джоуль/(г}\cdot\text{К)}, \quad (10)$$

близкой к классическим экспериментальным данным, полученным на монокристалле объемного льда [15].

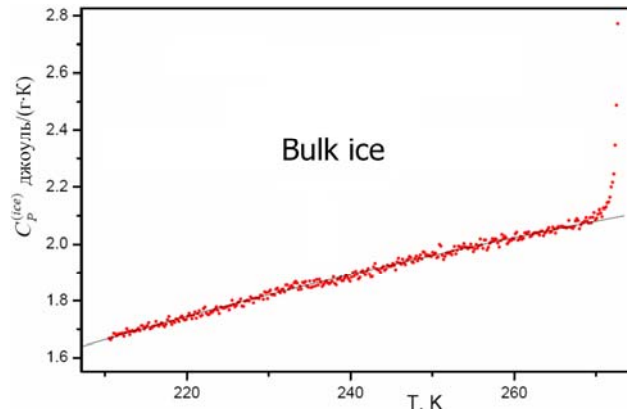


Рис. 3. Теплоемкость объемного льда. Сплошная линия – зависимость (10). Подрастание теплоемкости в непосредственной окрестности нуля градусов Цельсия обусловлено поликристаллическостью льда и для эффекта низкотемпературного поверхностного плавления не существенно

На рис. 4 приведена разность теплоемкости порового льда в CPG-500 и теплоемкости объемного льда, т.е. избыточная теплоемкость порового льда в CPG-500, отнесенная к одному грамму воды (льда) в пористой среде. Чуть ниже температуры плавления объемного льда явно выделяется пик, соответствующий кельвиновскому плавлению льда в цилиндрических порах CPG-500. При этом приведенная температурная позиция указанного пика $t_K \approx 0.0037$ (см. рис. 4) и радиус цилиндрических пор $R_{pore} \approx 25$ нм находятся в согласии с классической формулой Кельвина для сдвига температуры плавления малых цилиндрических частиц [2–4]:

$$t_K = \frac{\gamma_{I-W}}{\rho_{ice} \lambda_{melt}^{(0)} R_{pore}} \approx \frac{0.095}{R_{pore}[\text{nm}]}, \quad (11)$$

где $\gamma_{I-W} \approx 29$ эрг/см² – натяжение плоской границы лед – вода при нуле градусов Цельсия.

Низкотемпературный участок избыточной теплоемкости порового льда в CPG-500, отнесенной к одному грамму воды (льда) в пористой среде, занимает почти декаду изменения приведенной температуры t и следует степенной зависимости

$$\delta C_p^{(ice)}(T) \approx 2.25 \cdot 10^{-3} t^{-1.33} \text{ джоуль/(г·К)}. \quad (12)$$

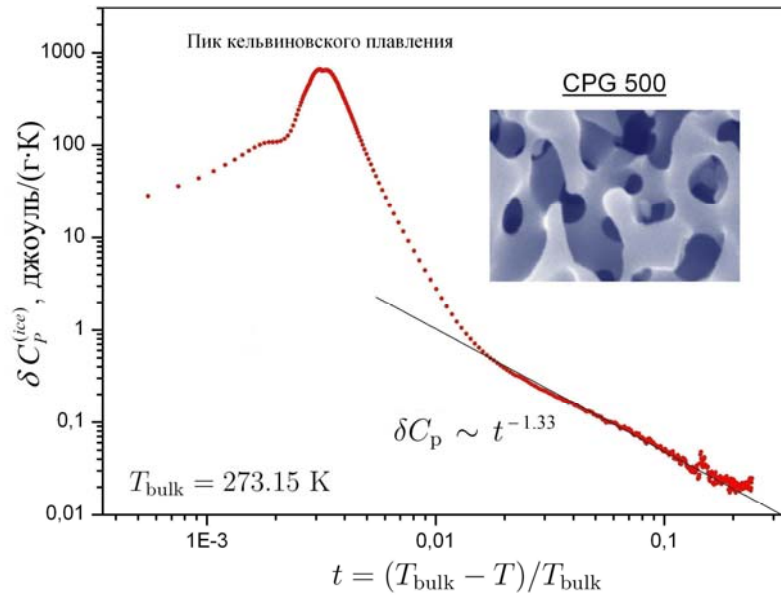


Рис. 4. Избыточная теплоемкость порового льда в стекле CPG-500, приходящаяся на один грамм воды в пористой среде, обусловленная тепловым эффектом предплавления. Обращают на себя внимание пик кельвиновского плавления порового льда при приведенной температуре $t_K \approx 0.0037$ и линейный (в двойном логарифмическом масштабе) низкотемпературный участок, соответствующий поверхностному плавлению. На вставке показана структура порового пространства стекла CPG-500 [13]

В предположение температурной независимости теплоты плавления порового льда наблюдаемая низкотемпературная степенная зависимость (12) качественно согласуется с Ван-дер-Ваальсовым механизмом поверхностного плавления и с определенной в рентгеновском эксперименте [11, 12] температурной зависимостью толщины квазижидкого слоя воды на шероховатой границе лед – стекло. В самом деле, из приведенных выше паспортных данных пористого стекла CPG-500 следует, что на 1 см^3 порового объема CPG-500, т.е., грубо, на один грамм воды (льда) в пористой среде, приходится площадь поверхности пористой среды (контакта лед – подложка)

$$S_0 = \frac{49.5 \cdot 10^4}{1.18} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г}, \quad (13)$$

что порядка значения, ожидаемого для идеальных моноразмерных цилиндрических пор диаметром 50 нм. Соответственно, в предположение температурной независимости теплоты плавления порового льда количество тепла, израсходованного на поверхностное плавление льда в CPG-500 в расчете на 1 см^3 порового объема, заполненного водой (льдом), т.е., грубо, на один грамм воды (льда), определяется по формуле:

$$\delta Q_{melt}(T) \approx \lambda_{melt}^{(0)} \rho_{ice} S_0 h(T) . \quad (14)$$

Соответственно, кажущаяся низкотемпературная избыточная теплоемкость порового льда, из расчета на один грамм воды (льда) в CPG-500, обусловленная тепловым эффектом поверхностного плавления, равна

$$\delta C_p(T) \approx \lambda_{melt}^{(0)} \rho_{melt} S_0 \frac{dh}{dT} , \quad (15)$$

что, применительно к степенной зависимости (4), дает

$$\delta C_p(T) \approx \frac{1}{3} \lambda_{melt}^{(0)} \rho_{melt} S_0 h_0 t^{-4/3} \quad (16)$$

В частности, с учетом приведенных выше значений величин $\lambda_{melt}^{(0)}$, ρ_{melt} , S_0 и h_0

$$\delta C_p(T) \approx 4 \cdot 10^{-2} t^{-4/3} \text{ джоуль/(г·К)} , \quad (17)$$

что качественно согласуется с наблюдаемой экспериментальной зависимостью (12), с учетом того, что теплота плавления порового льда при низких температурах может быть заметно ниже значения $\lambda_{melt}^{(0)}$ [20]. Таким образом, наши результаты свидетельствуют в пользу классического механизма поверхностного плавления льда на плоской твердой подложке, контролируемого дальнедействующим интерфейсным взаимодействием Ван-дер-Ваальса.

Если в свете зависимости (12) принять для роста толщины квазижидкого слоя воды логарифмический закон (6), то придется признать, что теплота плавления порового льда степенным образом уменьшается с удалением от нуля градусов Цельсия с показателем, близким к 1/3, для чего в настоящее время нет экспериментальных оснований.

Впервые проведенное авторами прямое калориметрическое исследование эффекта поверхностного плавления льда на твердой подложке дало возможность установить истинную природу данного явления. Результативность исследования была обусловлена выбором в качестве пористой среды матрицы CPG-500 с достаточно большими значениями удельной поверхности и радиуса цилиндрических пор. Первое обеспечивает значительный суммарный тепловой эффект поверхностного плавления, необходимый для его надежной калориметрической фиксации, тогда как второе обеспечивает положение кельвиновского пика плавления вблизи нуля градусов Цельсия, позволяющее наблюдать неискаженное

кривизной цилиндрических пор поверхностное плавление на достаточно широком температурном интервале (почти 40 градусов), составляющем более декады изменения приведенной температуры t (см. рис. 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 15-08-08867А).

ЛИТЕРАТУРА

1. Premelting. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Premelting>.
2. Dash J.G., Fu Haiying, Wettlaufer J.S. The premelting of ice and its environmental consequences // Rep. Progr. Phys. **58**, 115 (1995). Режим доступа: <http://www.phys.boun.edu.tr/~phys48w/papers/premelting.pdf>
3. Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences // Rev. Mod. Phys. **78**, 695 (2006). Режим доступа: http://darkwing.uoregon.edu/~rempel/12_RMP06re.pdf
4. Cahn J.W., Dash J.G., Fu Haiying. Theory of ice premelting in monosized powders // J. Crystal Growth **123**, 101 (1992).
5. Hansen-Goos H., Wettlaufer J.S. Theory of ice premelting in porous media // Phys. Rev. E **81**, 031604 (2010).
6. Elbaum M., Schick M. Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice // Phys. Rev. Lett. **66**, 1713 (1991).
7. Wilen L.A., Wettlaufer J.S., Elbaum M., Schick M. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice // Phys. Rev. B **52**, 12426 (1995).
8. Marčelja S., Radič N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. **42**, 129 (1976). Режим доступа: http://www.damtp.cam.ac.uk/user/gold/pdfs/teaching/marcelja_radic76.pdf.
9. Lipowsky R. Surface critical phenomena at first-order phase transitions // Ferroelectrics **73**, 69 (1987).
10. Lipowsky R. Melting at grain boundaries and surfaces // Phys. Rev. Lett. **57**, 2876 (1986). Режим доступа: www.mpikg.mpg.de/rl/P/archive/034.pdf.

11. Engemann S., Reichert H., Dosch H., Bilgram J., Honkimäki V., Snigirev A. Interfacial melting of ice in contact with SiO₂ // Phys. Rev. Lett. **92**, 205701 (2004). Режим доступа: https://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/ws0607_ue06a.pdf .
12. Engemann S. Premelting at the ice – SiO₂ interface, a high-energy x-ray microbeam diffraction study // PhD Thesis, Stuttgart (2005). Режим доступа: <http://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/6614/1/DissEngemann.pdf> .
13. Controlled pore glass (CPG) media. Data sheet. Режим доступа: <http://atromitostriadiou.gr/wp-content/uploads/2014/09/CPG-Data-Sheet.pdf>.
14. Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S. Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder // J. Phys. Chem. B **111**, 11486 (2007).
15. Giauque W.F., Stout J.W. The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273 K // J. Am. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936).
16. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 160 с.
17. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces, second edition Academic Press, London, 1991, 450 p.
18. Gilpin R.R. Wire regelation at low temperatures // J. Colloid Interface Sci. **77**, 435 (1980).
19. Van Miltenburg J.C., van der Eerden J.P. Very large melting point depression of water in silica // J. Cryst. Growth **128**, 1143 (1993).
20. Handa Y., Zakrzewski M., Fairbridge C. Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice // J. Phys. Chem. **96**, 8594 (1992).