
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

УДК 536.421.1; 539.211; 538.913

КАКОВА ТОЛЩИНА ФРОНТА ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА?

© 2025 г. И. С. Степанов^{а,*}, Л. И. Будаева^а, О. А. Разницын^а, М. В. Карпов^а, С. В. Степанов^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*E-mail: stepanov@itep.ru

Поступила в редакцию 14.04.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

На основе измерений кинетики плавления ледяных шаров на воздухе при комнатной температуре ($\approx 22^\circ\text{C}$) и в охлажденной ($\leq 1^\circ\text{C}$) воде с учетом измерений температуры как на поверхности шаров, так и внутри них, удалось оценить толщину фронта плавления льда. В обоих случаях входящий тепловой поток поглощается льдом в виде скрытой теплоты плавления внутри слоя, который мы называем фронтом плавления. Для описания кинетики таяния ледяных шаров построена модель этого процесса, учитывающая, что подвод тепла происходит через всю поверхность шара, причем площадь его поверхности уменьшается в ходе плавления. Измерения температуры на поверхности ледяных шаров и температуры внутри них дали ≈ 0.4 и 0°C соответственно. Модель имеет простое аналитическое решение. Рассмотрение кинетики плавления шаров на воздухе требует учета поправок, связанных с испарением воды. Измерение кинетики таяния в холодной воде производилось посредством измерения веса притопленного ледяного шара, внутрь которого вмогривался небольшой свинцовый шарик. Подгонка экспериментальных данных согласно предложенной модели позволила оценить толщину фронта плавления льда. В обоих случаях (таяние льда на воздухе и в воде) она оказалась равной примерно 3 мм.

Ключевые слова: плавление ледяных шаров, фронт плавления, талая вода, замораживание, таяние

DOI: 10.56304/S2079562924060411

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация воды и плавление льда (снега) представляют собой пример самого распространенного в природе фазового перехода. Он происходит вокруг нас повсюду: в водоемах, в атмосфере (в облаках), в биологических объектах в межклеточной среде. Тем не менее понять этот процесс на микроскопическом уровне оказывается весьма непросто [1]. Еще более сложно ответить на вопросы криобиологии о сохранении жизненно важных свойств клеток при замораживании [2].

Традиционная точка зрения на плавление (как на фазовый переход первого рода) состоит в следующем. По мере нагревания твердого тела в области температур ниже точки плавления, молекулы все больше и больше увеличивают амплитуду своих колебаний относительно равновесных положений. Поступление каждой новой порции тепла приводит к росту температуры тела. Однако, при приближении к точке плавления, T_m , приток тепла в большей степени расходуется уже не на увеличение амплитуды колебаний атомов, а на разрывы межмолекулярных связей и на разрушение кристаллической решетки. Упрощенная точка зрения состоит в том, что поглощение скрытой

теплоты плавления имеет место при постоянной температуре, равной T_m .

При этом подразумевается, что толщина слоя, в котором происходит фазовый переход (т.е. где в данный момент времени разрываются связи и поглощается скрытая теплота плавления), является “бесконечно тонкой”, точнее молекулярного масштаба. Именно такое приближение используется в классической задаче Стефана о фазовом переходе (phase change problem), которую также называют задачей с подвижной границей (free boundary condition) [3].

С другой стороны, известно, что при плавлении в решетке образуются и накапливаются структурные дефекты различных типов. Это отнюдь не только “точечные” дефекты атомарного масштаба (вакансии, междоузлия), но и более крупные нарушения (микротрещины, дислокации, локальные напряжения и деформации кристаллической решетки). При встрече друг с другом дефекты могут трансформироваться в новые, например, вакансии могут объединяться в кластеры, что ведет к образованию пор и т.д. [1, 4]. Тогда, естественно, встает вопрос о характерной толщине слоя, где протекают эти процессы. Для их реализации требуется подвод тепла. Поэтому внутри

этого слоя должен существовать градиент температуры (“перегрев”), простирающийся вглубь твердой фазы на некоторое расстояние d . Этую величину мы будем называть толщиной фронта плавления, а сам этот слой — фронтом плавления.

Очевидно, что в целом плавление — неравновесное явление, обеспечить его квазистатичность, как правило, не удается, поэтому в наших экспериментах (см. ниже) мы старались смоделировать наиболее типичные ситуации: плавление льда на воздухе при комнатной температуре [5] и таяние льда в охлажденной воде, температура которой была $\approx +0.5\ldots +0.6^\circ\text{C}$.

Вопрос о том, каким образом происходит разрушение молекулярного порядка на поверхности льда, как возникающий беспорядок проникает вглубь льда, как приповерхностный слой льда становится “снегоподобным”, а затем и квазижидким, остается нерешенным до сих пор, несмотря на большое число исследований на эту тему [6]. Вероятно, отправной точкой в вопросе о механизме плавления можно считать эксперименты, проделанные М. Фарадеем еще в 1850 г., а также его идею о существовании квазижидкого слоя (КЖС) на поверхности льда при температурах ниже точки его плавления [7].

Среди работ по теории КЖС следует отметить подход Флетчера [8], где рассматривалось взаимодействие дипольных и квадрупольных моментов молекул воды на ее поверхности, а также работы по так называемому предплавлению Е.М. Лифшица с сотрудниками [9], где с использованием теории дисперсионных (ван-дер-Ваальсовых) сил удалось построить выражение для свободной энергии пленки жидкой воды, находящейся между льдом и паровой фазой, а также выразить параметры этого переходного слоя в терминах комплексных Фурье-образов диэлектрических проницаемостей чистых льда и воды. Было показано, что при приближении к точке плавления толщина КЖС на поверхности льда резко возрастает, и когда он достигает микрометрового масштаба, его можно заметить по появлению цветов радуги.

Полезную информацию на молекулярном уровне о протекании процесса плавления предоставляет метод молекулярной динамики [10, 11]. Компьютерное моделирование показывает, что превращение упорядоченной твердой фазы в разупорядоченную жидкость, характеризующуюся высокой подвижностью молекул, происходит последовательно слой за слоем, т.е. посредством двумерного фазового перехода [12]. Однако, при этом следует учитывать, что объем расчетной ячейки, где разыгрывается процесс плавления, содержит примерно несколько тысяч молекул, расположенных упорядоченно. Этого недостаточно для воспроизведения реальной картины зернограницного плавления, учета присутствия микротрещин, дислокаций

и макроскопических полей деформаций, газовых пузырьков и других структурных дефектов. С другой стороны, именно эти особенности ответственны за первичную стадию плавления, — так называемое, предплавление.

Число экспериментальных работ по исследованию предплавления и структуры КЖС заметно меньше, чем с использованием компьютерного моделирования. В первую очередь сюда следует отнести исследования, выполненные методом ЯМР [13, 14], где было показано, что в интервале температур от -20 до 0°C частоты вращений молекул H_2O в КЖС на 5 порядков больше, чем во льду и в 10–25 раз меньше, чем в жидкой воде при комнатной температуре. Коэффициент самодиффузии молекул H_2O в КЖС на 2 порядка больше, чем во льду. Это объясняет высокую способность кристаллитов (зерен) льда к сплавлению при отрицательных температурах. Последующие исследования (инфракрасная спектроскопия, рентгеновская дифракция) также подтвердили существование КЖС [15, 16].

Отметим, что постоянно ведущиеся дискуссии по поводу структуры свежеразмороженной (талой) воды также проливают свет на механизм кристаллизации и плавления. Некоторые исследователи настаивают на существовании в талой воде льдоподобных образований, другие отрицают их наличие. Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния [16] указывают на существование в воде подобных образований с размером порядка десятков ангстрем. Аналогичные результаты были получены и в позитронно-аннигиляционных экспериментах с охлажденной свежеразмороженной водой [17]. Было показано, что время существования таких “льдинок” составляет около нескольких часов после размораживания льда и выдержки талой воды при температуре чуть выше точки плавления ($1\text{--}2^\circ\text{C}$). Наиболее реалистичным объяснением полученных данных представляется гипотеза о наличии “структурной памяти” у свежеразмороженной талой воды. В ходе кристаллизации в воде сначала формируется дендритный скелет, а затем замораживается “аморфная” вода — молекулы H_2O в пространстве между ветвями дендритов. Процесс плавления, по-видимому, идет в обратном порядке: вначале скрытая теплота плавления расходуется на плавление междендритных областей. Это, в свою очередь, стимулирует “обламывание” ветвей дендритного скелета [18]. Поэтому, по началу, свежеразмороженная вода напоминает “бульон со льдинками”, которые “дотаивают” в талой воде в течение некоторого времени.

Настоящая работа нацелена на оценку толщины фронта плавления льда. Для этого мы проводим измерения кинетики накопления талой воды, $m(t)$, в ходе плавления ледяных шаров различного разме-

ра на воздухе при комнатной температуре, а также кинетики таяния шаров, погруженных в холодную воду ($\approx +0.5^{\circ}\text{C}$). Если лед контактирует с теплым воздухом продолжительное время, то на его поверхности образуется уже не нанометровый квазижидкий слой, а тонкая макроскопическая водяная пленка. С использованием модели, основанной на законе Фурье для теплопроводности, и с учетом поправок, связанных с испарением воды, по измеренным экспериментальным зависимостям $m(t)$, нам удалось оценить толщину d_i фронта плавления льда, т.е. толщину приповерхностного слоя твердой ледяной фазы, в котором подводимое тепло превращается в скрытую теплоту плавления.

Проделанная нами оценка толщины фронта плавления, вероятно, окажется полезной в технологических задачах производства конструкционных материалов (в т.ч. ядерной отрасли) методами порошковой металлургии, когда за счет подвода энергии извне производится разогрев и спекание различных изделий, а также при выращивании монокристаллов из жидкого расплава и очистке веществ методами зонной плавки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Бидистиллированная вода (проводимость 2–4 мкСм/см) замораживалась в полых пластиковых шарах в морозильном отделении холодильника при $T = -11\ldots -10^{\circ}\text{C}$. В результате чего получались ледяные шары объемом 0.5, 0.8 и 1.6 литра. Внутрь шаров вмогаживался термодатчик DS18B20 (в некоторых измерениях использовались нелинейные термисторы, поскольку они характеризуются меньшим локальным тепловыделением) для непрерывного измерения температуры. Калибровка этого и других использованных датчиков проводилась с использованием термостата Lauda Eco Gold.

Процесс кристаллизации обычно начинался при переохлаждении воды до $-3\ldots -5^{\circ}\text{C}$. Скорость кристаллизации составляла примерно 0.05 град/мин и определялась скоростью отвода выделяющейся скрытой теплоты плавления от водяного шара к морозильной камере. Температура внутри шара в течение процесса замораживания оставалась равной 0°C и начинала уменьшаться только после промораживания всего объема шара, рис. 1.

В ходе замораживания (в среднем оно продолжалось 30–40 ч) пластиковая форма, в которую заливалась вода, лопалась. После извлечения ледяного шара из морозильной камеры и отделения от него пластиковой формы, шар зачищался от неровностей и взвешивался (m_0). В течение последующих 8–15 мин (в зависимости от размера шара) шар прогревался до нуля градусов Цельсия (теп-

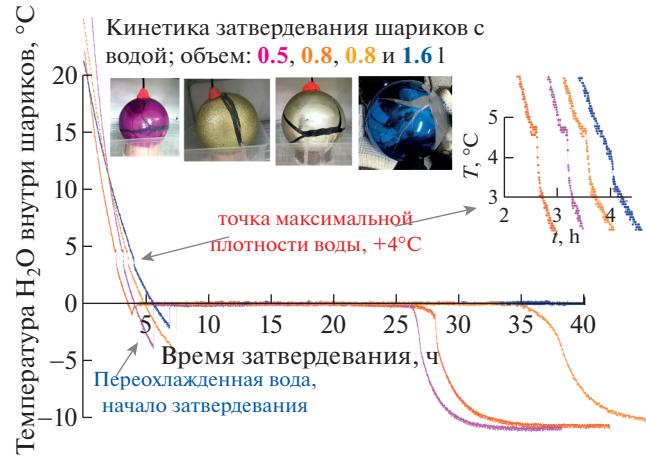


Рис. 1. Кинетики замораживания водяных шаров в морозильной камере (при -11°C). Начальная температура воды варьировалась от 20 до 55°C . Вблизи $+4^{\circ}\text{C}$ видна особенность в кинетике охлаждения воды, связанная с перестройкой ее структуры при достижении точки максимальной плотности воды.

лопроводность льда достаточно высока), и далее начиналось измерение кинетики его плавления.

В случае плавления шара на воздухе ($21\ldots 22^{\circ}\text{C}$) измерялась масса накопленной талой воды как функция времени. Для этого с помощью тонких проволочек и пластиковой сеточки шар закреплялся на штативе над стаканом, в который стекала талая вода. Сам стакан размещался на электронных весах, собранных на тензодатчике (CZL611, 3 кг). Показания тензодатчика, т.е. текущая масса талой воды, $m(t)$, через АЦП HX711 передавались в непрерывном режиме на Arduino Uno и далее через USB-порт в память компьютера, рис. 2. Аналогично записывались и показания датчика температуры, $T(t)$.

Для поддержания около поверхности шаров постоянной температуры шары обдувались слабым воздушным потоком от вентилятора системы климат-контроля, установленной в помещении лаборатории. Скорость воздушного потока около шаров составляла примерно 0.1 м/с. Она оценивалась по движению маленьких кусочков тонкой (10 мкм) полиэтиленовой пленки. В этом случае обтекание шара воздухом можно считать ламинарным (число Рейнольдса было менее 500, тогда как турбулентное обдувание начинается при значениях более нескольких тысяч).

Для измерения температуры “поверхности” тающего льда использовались как хромель-алюминиевая термопара, так и термистор, заклеенный в тонкую пленку из каптона. Чувствительный элемент поджимался к поверхности ледяного шара маленьким кружочком, вырезанным из тонкого пластика. Значение температуры можно было наблюдать как визуально, так и записывать через

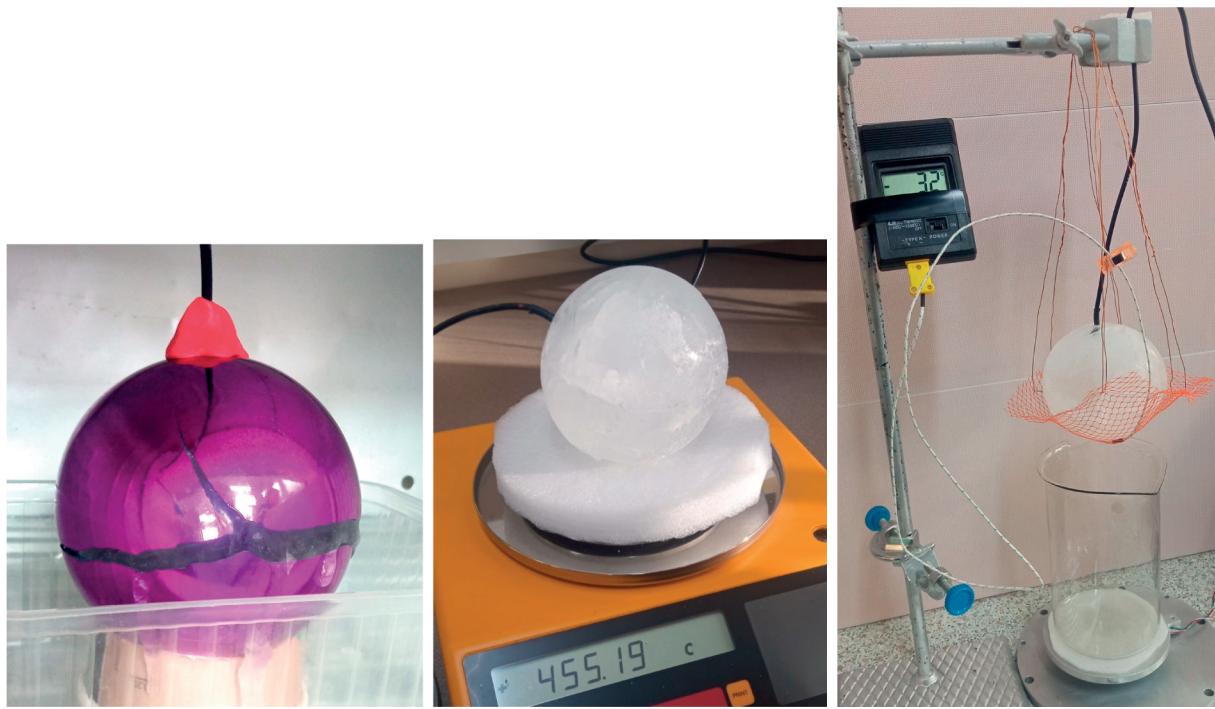


Рис. 2. Методика проведения эксперимента: замораживание воды в пластиковой форме вместе с термодатчиком в морозильной камере, взвешивание ледяного шара, его фиксация над стаканом для сбора талой воды, непрерывное измерение массы талой воды и температур как внутри, так и снаружи ледяного шара.

Arduino в память компьютера, рис. 3. В результате было получено, что перепад температур, ΔT , на поверхности льда составляет примерно $0.4(2)^\circ\text{C}$.

После окончания таяния каждого шара без изменения условий эксперимента производилось измерение скорости испарения λ талой воды из стакана, в котором она накапливалась. Эта скорость оказалась равной $\lambda \approx 0.03 \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$.

В экспериментах по изучению кинетики таяния ледяных шаров в охлажденной воде использовалась та же самая бидистиллированная вода, из которой изготавливались ледяные шары. Емкость с холодной водой была теплоизолирована от контакта с окружающим воздухом сантиметровым слоем мягкого пенополиуретана. Чтобы обеспечить полное погружение шара в воду, в него вмограживался маленький свинцовый шарик, с привязанной к нему тонкой проволокой. За нее шар подвешивался к штативу, который располагался на электронных весах. Весы непрерывно измеряли силу натяжения проволоки и через Arduino передавали показания в компьютер.

Помимо этого в шар вмограживался термодатчик для измерения температуры внутри него. Второй термодатчик для измерения температуры поверхности ледяного шара фиксировался на нем тонким резиновым колечком. Внутри емкости с водой (объемом 10 л) также производилось измерение температуры. Для охлаждения воды, где находился шар, использовался термостат, прокачивающий холодный теплоноситель через медный змеевик. Для выравнивания температуры по объему жидкости использовалась магнитная мешалка, обеспечивающая циркуляцию воды со скоростью порядка 1 см/с. Температура воды ($\approx +1^\circ\text{C}$) подбиралась из соображений достижения примерно такой же температуры поверхности ледяного шара,

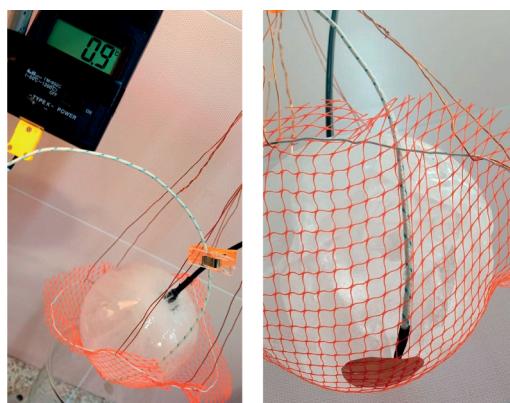


Рис. 3. Измерение температуры поверхности тающего ледяного шара. Отметим, что реальное значение температуры составляет $0.4(2)^\circ\text{C}$ (здесь необходимо учитывать калибровку данного термодатчика).

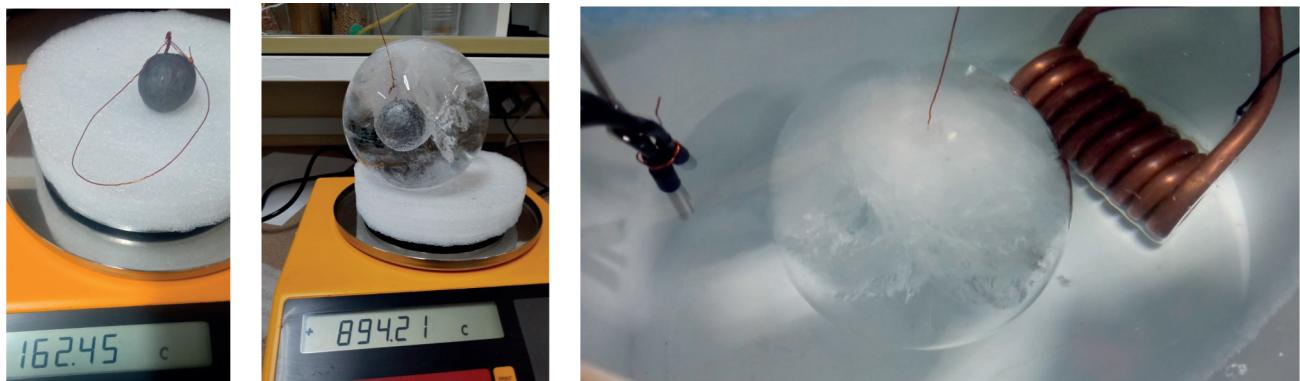


Рис. 4. Ледяной шар с вмороенным в него свинцовым шариком погружен в емкость с холодной водой, $\approx 1^{\circ}\text{C}$.

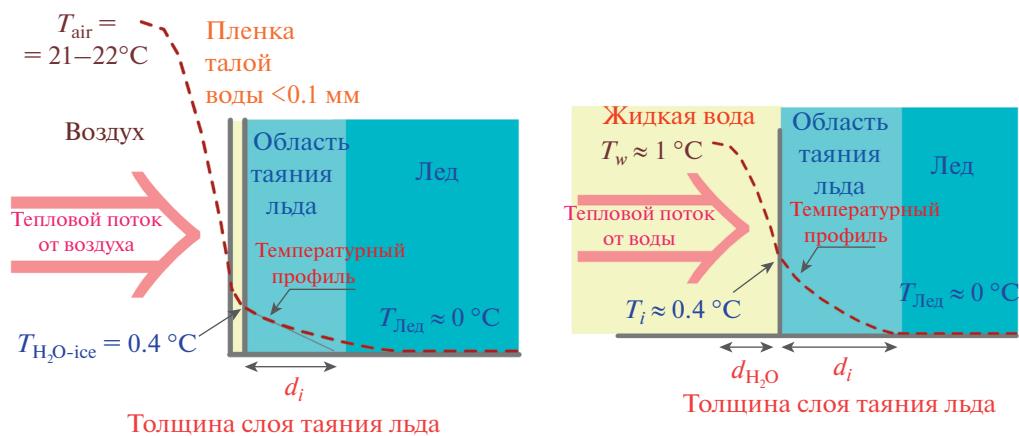


Рис. 5. Схематичное изображение распределения температуры на границе тающего шара. Слева: воздух–вода–лед, справа: вода–лед.

как и в экспериментах по таянию шаров на воздухе ($+0.4^{\circ}\text{C}$).

В наших экспериментах тепло подводилось к ледяному шару снаружи (от воздуха или от воды), и процесс плавления начинался в приповерхностном слое льда, внутри фронта плавления. В случае таяния на воздухе на поверхности льда образовывалась водяная пленка, толщина которой оказалась равной $d_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.07\ldots 0.1 \text{ мм}$. Эта величина была получена следующим образом. В середине промежутка времени между двумя последовательными падениями водяных капель в стакан, шар быстро вытирался/промакивался бумажными салфетками. После чего они быстро комкались и взвешивались. Прирост массы салфеток давал значение массы талой воды, присутствующей в данный момент на шаре. Эта масса оказалась равной примерно 2 г (опыт проводился с шаром массой 440–420 г). Разделив прирост массы салфеток на плотность воды и на площадь поверхности шара, можно оценить характерную толщину водяной пленки.

Эта пленка является своего рода “шубой”, отделяющей воздух от непосредственного контакта с поверхностью льда. Основной перепад температур (от комнатной почти до 0°C) реализуется снаружи этой пленки со стороны воздуха. Схематично распределение температуры на границах воздух–вода–лед показано на рис. 5 (здесь следует учесть, что теплопроводность воздуха в 24 раза меньше теплопроводности воды, а теплопроводность льда в четыре раза большее, чем у воды). Поток тепла от воздуха проходит без существенных потерь через тонкую пленку талой воды и далее проникает внутрь кристаллической решетки льда, где и расходуется на его плавление.

Если при таянии ледяных шаров на воздухе мы фактически имели дело с трехфазной системой – воздух, водяная пленка, лед, то в случае плавления шаров в воде ситуация сводится к двухфазной. Тогда можно полагать, что градиент температуры на поверхности тающего льда будет измерен более точно, а, следовательно, и более точно будет определена толщина фронта плавления

льда. Также отметим, что в отличие от измерений кинетики таяния шаров на воздухе, в данном случае не требуется введения поправок, связанных с испарением воды.

3. ТАЯНИЕ ШАРОВ НА ВОЗДУХЕ

В 1889 г. австрийский физик Йозеф Стефан через 10 лет после того, как завершил исследования по излучению абсолютно черного тела (закон Стефана–Больцмана) занялся вопросами плавления/намораживания льда. Он записал два уравнения теплопроводности для твердой (лед) и жидкой (вода) фаз, причем положение межфазной границы не фиксировалось в пространстве. С течением времени граница могла смещаться. В дальнейшем эта задача (задача о фазовом переходе) стала классической и вошла во многие учебники по уравнениям математической физики [3].

На границе фаз вода–лед предполагалось выполнение так называемого “условия Стефана”, выражающего закон сохранения энергии при переходе среды из одного состояния в другое с учетом скрытой теплоты (например, тепловой поток, приходящий к границе вода–лед со стороны воды, равен потоку тепла в объем льда за вычетом скрытой теплоты плавления). Температура воды и льда на их “границе замерзания/таяния” принималась равной 0°C. По-существу, это условие подразумевает, что и толщина самой границы равна нулю. Другими словами, фронт плавления (во льду) в задаче Стефана считается бесконечно тонким. В одномерном плоском случае аналитическое решение задачи Стефана выражается через интеграл ошибок. Для наших целей будет достаточно воспользоваться только условием баланса потока тепла и поглощаемой энергии.

После извлечения ледяного шара из морозильной камеры, поток тепла от воздуха начинает проникать внутрь льда через внешнюю поверхность шара. После прогрева основной массы шара до $\approx 0^\circ\text{C}$ и начала плавления этот поток можно записать в виде:

$$\frac{\kappa_i S(t) T_i}{d_i}, \quad (1)$$

где $\kappa_i = 2.25 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ – удельная теплопроводность льда, d_i – толщина фронта плавления льда, внутри которого имеет место перепад температур $T_i \approx 0.4^\circ\text{C}$, а $S(t) = 4\pi R^2(t)$ – площадь поверхности шара в момент времени t . По мере таяния льда площадь поверхности шара уменьшается, но его форма с хорошей точностью остается сферической.

Когда талая вода начинает капать в стакан, расположенный под шаром на весах, кинетику накопления талой воды можно получить, приравняв скорость плавления льда, умноженную на

скрытую теплоту его плавления ($h = 32,4 \text{ Дж}/\text{г}$), потоку тепла, входящему в шар из воздуха:

$$-h \frac{dm_i(t)}{dt} = \frac{\kappa_i S(t) T_i}{d_i}, \quad (2)$$

где $m_i(t) = \frac{4\pi}{3} R^3(t) \rho_i$ – масса ледяного шара в момент времени t , а ρ_i – плотность льда. Это уравнение легко решается, если перейти к переменной $R(t)$, имеющей смысл радиуса ледяного шара:

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\frac{\kappa_i T_i}{h \rho_i d_i} \rightarrow R(t) = R_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right), \quad (3)$$

$$t_0^{-1} = \frac{\kappa_i T_i}{h \rho_i R_0 d_i}.$$

Здесь R_0 – радиус исходного шара до начала его плавления, а величина t_0 имеет смысл времени плавления шара. Отсюда для кинетики накопления талой воды,

$$m(t) = m_0 - m_i(t) = m_0 - \frac{4\pi}{3} R^3(t) \rho_i,$$

получаем следующее выражение:

$$\frac{m(t < t_0)}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^3 - \frac{\lambda S_g t}{m_0}, \quad (4)$$

$$\frac{m(t > t_0)}{m_0} = 1 - \frac{\lambda S_g t}{m_0},$$

где $m_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3 \rho_i$. Последний член в этих выражениях учитывает эффект испарения талой воды из стакана, где она накапливалась, S_g – площадь поверхности воды в стакане, $\lambda \approx 0.03 \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$ – удельная скорость испарения. Она легко определяется из графиков зависимостей массы талой воды от времени (рис. 6) на участках, где $t > t_0$, т.е. после того, когда плавление шаров закончилось, максимально возможное количество талой воды уже находится в стакане, и в дальнейшем ее масса только уменьшается линейно по t вследствие испарения.

Мы также пытались учесть процесс испарения/конденсации воды с поверхности (на поверхность) ледяного шара. Для этого в выражение (4) для фитирования кинетики талой воды $m(t < t_0)$ добавлялся член вида $\lambda_c \int_0^t S(t) dt$ с произвольной скоростью λ_c испарения/конденсации. Отметим, что при этом скорость испарения талой воды из стакана, где она накапливалась, была зафиксирована на значении $\lambda \approx 0.03 \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ ч})$. Оказалось, что во всех случаях в пределах статистической погрешности величина λ_c обращалась в ноль. Это говорит о том, что на по-

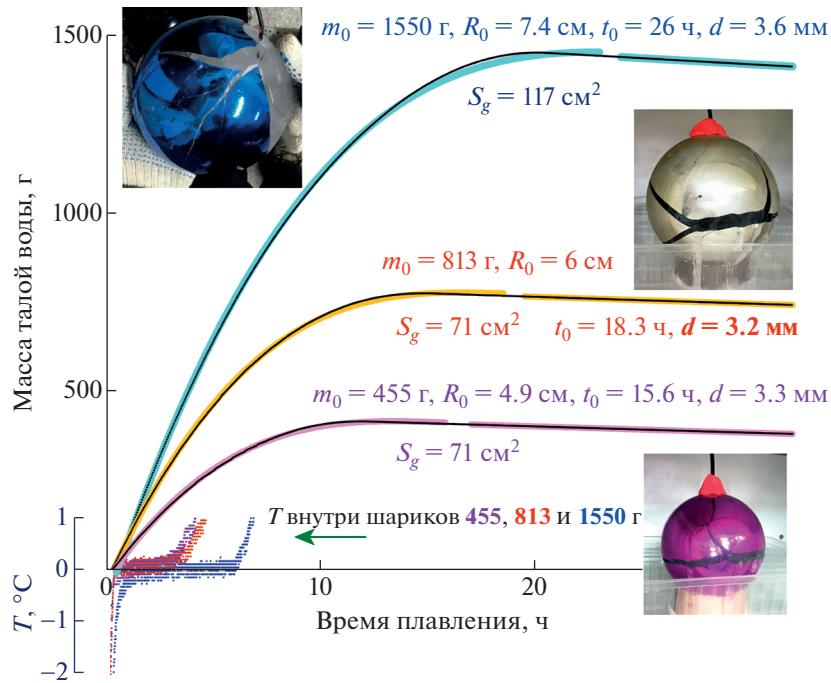


Рис. 6. Кинетики накопления талой воды в ходе таяния ледяных шаров разной начальной массы. Цветные жирные кривые показывают фитирование экспериментальных данных с использованием выражений (4). Также производился небольшой сдвиг по времени, $t \rightarrow t - t_1$, учитывающий, что в первые 8–15 мин лед прогревался от температуры морозильной камеры до температуры плавления. При этом образование талой воды еще не начиналось. Внизу показаны зависимости температуры внутри ледяных шаров (примерно в их центрах), измеренные датчиком DS18B20. Видно, что в ходе плавления температура внутри шаров равнялась 0°C. Последующий ее рост связан с выходом термодатчика из объема шара на его поверхность и контактированием датчика с теплым воздухом.

верхности холодного шара происходит взаимная компенсация испарения талой воды и обратного процесса – конденсации влаги из воздуха. Другими словами, максимальная масса накопленной талой воды во всех случаях оказалась равной исходной массе льда за вычетом массы воды, испарившейся из стакана за время таяния шара.

На рис. 6 приведены кинетики накопления талой воды в ходе таяния трех ледяных шаров (455, 813 и 1550 г). Для фитирования этих зависимостей использовались выражения (4). По сути в нем присутствует единственный подгоночный параметр – t_0 . Значения t_0 , полученные для трех шаров, приведены непосредственно на рис. 6. Погрешность в определении t_0 составляет 2–3%.

На рис. 6 приведены кинетики накопления талой воды в ходе таяния трех ледяных шаров (455, 813 и 1550 г). Для фитирования этих зависимостей использовались выражения (4). По сути в нем присутствует единственный подгоночный параметр – t_0 . Значения t_0 , полученные для трех шаров, приведены непосредственно на рис. 6. Погрешность в определении t_0 составляет 2–3%.

Далее не составляет труда пересчитать значения t_0 на соответствующие толщины d_i фронта

плавления льда для каждого шара. Это делалось с использованием соотношения (3). При этом нужно принять во внимание значения начальных масс шаров, m_0 , и их начальных радиусов, R_0 . Для самого крупного шара использовался большой стакан для сбора талой воды с $S_g = 117 \text{ cm}^2$, а для шаров меньшего размера использовался маленький стакан, для которого $S_g = 71 \text{ cm}^2$. Полученные значения толщины фронта плавления также приведены на рис. 6. Несмотря на большую вариацию размера шаров и времен их плавления, видно, что полученные значения толщин d_i достаточно близки и лежат в интервале от 3.2 до 3.6 мм.

Проделаем несколько оценок, иллюстрирующих перераспределение потока тепла, подводимого к шару. Рассмотрим для определенности начало таяния большого (1.55 кг) шара. Его начальная скорость плавления составляет $3m_0/t_0 \approx 0.05 \text{ г/с}$. Для обеспечения такой скорости требуется приток тепла около $0.05 \text{ г/с} \cdot 332 \text{ Дж/г} = 17 \text{ Вт}$.¹ Помимо этого мы измерили температуру талой воды,

¹ Как мы уже отмечали, испарение талой воды с поверхности шара практически отсутствует, поскольку этот процесс компенсируется конденсацией водяного пара из охлажденного прилегающего слоя воздуха.

стекающей в стакан в месте, где формируется капля. Она оказалась равной $1.1\text{--}1.4^\circ\text{C}$. Поэтому, можно полагать, что за время стекания с поверхности шара талая вода успевает нагреться примерно на 1 градус. На это расходуется пренебрежимо малая доля подводимой тепловой мощности: $0.05\text{ г/с} \cdot 4.2\text{ Дж/г} \approx 2\text{ Вт}$.

Тогда условие непрерывности теплового потока, поступающего от воздуха к шару (на единицу площади), можно записать в следующем виде:

$$\kappa_{\text{air}} \frac{\Delta T_{\text{air}}}{d_{\text{air}}} \approx \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = \kappa_i \frac{T_i}{d_i} \approx \frac{17\text{ Вт}}{S}, \quad (5)$$

где $\kappa_{\text{air}} = 0.023\text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ – теплопроводность воздуха, а $\Delta T_{\text{air}} \approx 20^\circ\text{C}$ – перепад температур на границе воздух–шар. Поскольку толщина водяной пленки на поверхности шара ($d_{\text{H}_2\text{O}} \lesssim 0.1\text{ мм}$, см. раздел 2) существенно меньше толщины фронта плавления льда $d_i \approx 3.2\text{--}3.6\text{ мм}$, то из равенства теплового потока (5) через пленку талой воды и через границу вода–лед можно заключить, что перепад температуры внутри водяной пленки, $\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$, должен быть гораздо меньше, чем перепад температуры $T_i \approx 0.4^\circ\text{C}$ внутри толщины фронта плавления льда (напомним, что теплопроводность воды в четыре раза меньше теплопроводности льда). Это означает, что температура водяной пленки фактически совпадает с температурой поверхности льда (и лишь в самом низу шара, там, где формируется капля талой воды, ее температура оказывается несколько выше, около 1°C). Это обстоятельство оправдывает наш подход к оценке температуры на поверхности льда посредством прижима спая термопары к поверхности шара тонким пластиковым диском (см. п. 2, рис. 3).

Смысл последнего равенства в ((5)) состоит в приравнивании входящего теплового потока мощности, затрачиваемой на плавление шара (17 Вт). Тогда отсюда можно оценить толщину пограничного слоя воздуха d_{air} , в котором реализуется перепад температур ΔT_{air} . Отсюда получаем, что толщина “воздушной шубы” вблизи ледяного шара оказывается равной: $d_{\text{air}} \approx 2\text{ мм}$.

4. ПЛАВЛЕНИЕ ЛЕДЯНЫХ ШАРОВ В ВОДЕ

Теперь рассмотрим таяние ледяного шара, притопленного в охлажденной воде посредством вмороженного в него маленького свинцового шарика, рис. 4. В этом случае измеряемой величиной является сила натяжения проволоки, на которой подвешен шар. Штатив с шаром, погруженным в воду, размещается на электронных весах, непрерывно измеряющих силу натяжения проволоки. Эта сила равна разности силы тяжести шара и силы Архимеда. После деления всех сил на

ускорение свободного падения, экспериментально измеряемую величину можно записать следующим образом:

$$m_{\text{Pb}} + \rho_i V_i(t) - \rho_w (V_i(t) + V_{\text{Pb}}) m_{\text{Pb}} - \\ - (\rho_w - \rho_i) V_i(t) - \rho_w V_{\text{Pb}}. \quad (6)$$

Здесь m_{Pb} и V_{Pb} – масса и объем свинцового шарика, вмороженного в центр ледяного шара, $V_i(t)$ – объем льда (он равен объему всего шара за вычетом на объема свинцового шарика), ρ_i и ρ_w – плотности льда и жидкой воды.

Сразу после погружения шара в воду показания весов обнулялись, т.е. величина $m_{\text{Pb}} - (\rho_w - \rho_i) \times V_i(0) - \rho_w V_{\text{Pb}}$ принималась за начало отсчета. По мере таяния льда его объем, $V_i(t)$, уменьшался, сила Архимеда также уменьшалась, а сила натяжения проволоки увеличивалась, соответственно возрастали и показания весов. По сути, весы показывали разность выражений (6) в момент времени t и в начальный момент $t = 0$, а именно:

$$M(t) = (\rho_w - \rho_i) [V_i(0) - V_i(t)] = \\ = \left(\frac{\rho_w}{\rho_i} - 1 \right) [m_i(0) - m_i(t)], \quad (7)$$

где $m_i(0)$ и $m_i(t)$ – масса льда сразу после погружения шара в воду и в момент времени t .

Уравнения теплового баланса для случая плавления ледяного шара в воде можно записать следующим образом:

$$\kappa_w \frac{T_w - T_i}{d_w} S(t) = \kappa_i \frac{T_i}{d_i} S(t) = -h \frac{dm_i(t)}{dt}, \quad (8)$$

где κ_w и κ_i – теплопроводности воды и льда, T_w – температура воды вдали от поверхности шара, T_i – температура поверхности ледяного шара (на границе вода–лед), d_w – характерное расстояние, на котором реализуется перепад температур $T_w - T_i$ в жидкой воде, d_i – толщина фронта плавления льда, где температура уменьшается от T_i до 0°C , $S(t) = 4\pi R^2(t)$ – площадь поверхности ледяного шара, $R(t)$ – его текущий радиус, а $m_i(t)$ – масса льда в шаре в момент времени t . В (8) величина, стоящая слева, есть тепловая мощность (поток), подводимая к поверхности шара со стороны воды, в середине записана та же мощность, распространяющаяся вглубь ледяного шара, а справа – мощность, которая поглощается в виде скрытой теплоты плавления льда.

Если во втором равенстве в (8) воспользоваться тем, что $S(t) = 4\pi R^2(t)$ и $m_i(t) = \rho_i (V_R(t) - V_{\text{Pb}})$, где $V_R(t) = 4\pi R^3(t)/3 = V_i + V_{\text{Pb}}$ – текущий объем шара, который складывается из объема льда и свинцового шарика, то мы приходим к выражению,

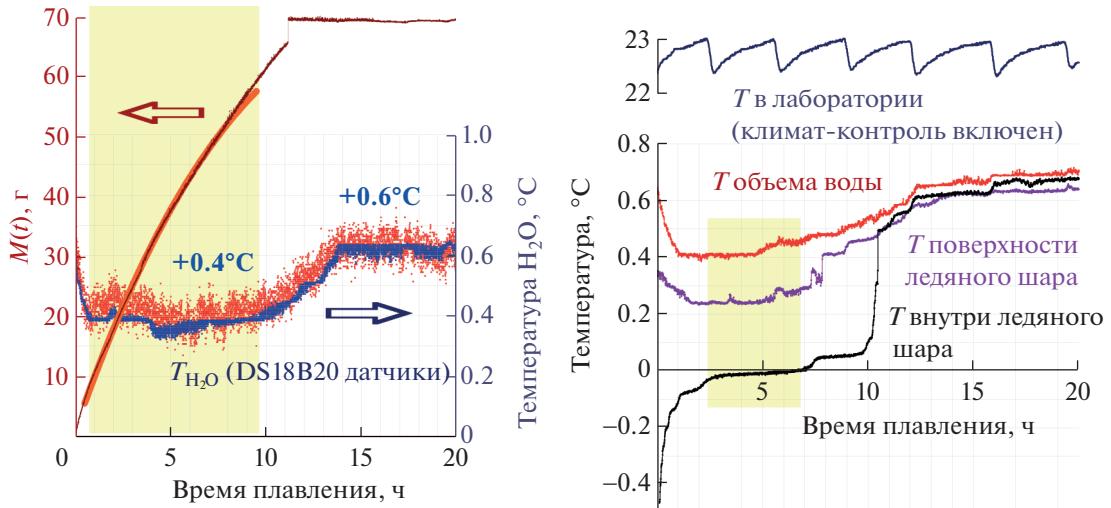


Рис. 7. Слева — кинетика таяния, $M(t)$, ледяного шара (с вмороженным в него Pb-шариком) в охлажденной воде. Красные и синие точки — температура воды, в которой происходило плавление шара, измеренная двумя датчиками DS18B20, а также датчиком ETS-D4 IKA (его показания приведены на рисунке синим цветом). Справа — вариации температур в процессе плавления: в объеме ледяного шара, на его поверхности T_i , и в объеме воды T_w . Желтым фоном показан интервал времени, когда имел место стационарный режим плавления, т.е. когда $T_w \approx 0.4^\circ\text{C}$, $T_i \approx 0.25^\circ\text{C}$, $T_{\text{ice}}^{\text{bulk}} \approx 0^\circ\text{C}$. Эти температуры использовались для оценки толщины фронта плавления согласно ((9)). Чтобы не ухудшать точность результатов по измерению Архимедовой силы, это измерение было проведено отдельно от взвешивания, но в аналогичных условиях.

похожему на (3), описывающему кинетику плавления шара в воздухе, разница в том, что в данном случае $R(t)$ — радиус шара с учетом вмороженного внутрь него свинцового шарика:

$$-\frac{R(t)}{dt} = \frac{\kappa_i T_i}{h\rho_i d_i} \rightarrow \frac{R(t)}{R(0)} = 1 - \frac{t}{t_0}, \quad \frac{1}{t_0} = \frac{\kappa_i T_i}{h\rho_i d_i R(0)}. \quad (9)$$

Здесь следует уточнить, что такая кинетика справедлива только в “стационарном” режиме таяния, т.е. в интервале времен, когда температура воды вдали от шара и температура поверхности шара остаются постоянными. Как видно из рис. 7 такой режим ($T_w \approx +0.4^\circ\text{C}$, $T_i \approx 0.22\text{--}0.25^\circ\text{C}$) устанавливается спустя время 0.3–0.5 ч после погружения шара в емкость с водой, и заканчивается через 10 ч, когда часть свинцового шарика уже начинает непосредственно контактировать с водой, теряется сферическая симметрия и происходит отрыв остатка льда от свинцового шарика (в этот момент показания весов скачком увеличиваются до своего максимального значения). На рис. 7 этот интервал времени выделен светло-желтым фоном. В этом интервале фитирируем наблюдаемую кинетику плавления шара (показания весов) с помощью выражения (7):

$$M(t) = \tilde{\rho}[m_i(0) - m_i(t)], \quad \text{где} \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho_w}{\rho_i} - 1, \quad (10)$$

$$m_i(t) = \rho_i \left(\frac{4\pi}{3} R^3(t) - V_{\text{Pb}} \right).$$

Подставляя сюда выражение (9) для $R(t)$, получаем:

$$M(t) = \tilde{\rho} \rho_i \frac{4\pi}{3} \left[R^3(0) - R^3(t) \right] = \tilde{\rho} \rho_i \frac{4\pi}{3} R^3(0) \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^3 \right]. \quad (11)$$

Здесь начальный объем шара $4\pi R^3(0)/3$ включает в себя и объем свинцового шарика. Его находим, измерив массу шара $m_R(0)$ непосредственно перед погружением в емкость с водой:

$$\frac{4\pi}{3} R^3(0) = \frac{m_i(0)}{\rho_i} + V_{\text{Pb}} = \frac{m_R(0) - m_{\text{Pb}}}{\rho_i} + \frac{m_{\text{Pb}}}{\rho_{\text{Pb}}}. \quad (12)$$

Плотность воды, в которой происходило плавление шаров, была измерена с помощью погружных поплавковых плотномеров: $\rho_w = 0.996(1) \text{ г/см}^3$ при 0.6°C . Плотность льда немного отличалась от стандартных значений в меньшую сторону, поскольку в нем осталась часть растворенных газов (когда происходило замораживание воды в морозильной камере, растворенные в воде газы не могли выйти наружу). В нашем эксперименте величину ρ_i можно уточнить, основываясь на показаниях весов после отрыва остатков льда от свинцового шарика. Эти показания отображают величину $\tilde{\rho} m_i(0) = \tilde{\rho} (m_R(0) - m_{\text{Pb}})$. Принимая во внимание, что в этом измерении, рис. 7, бы-

ло $m_R(0) = 907.6$ г и $m_{\text{Pb}} = 162.45$ г, получаем, что $\tilde{\rho} \approx 0.0945$, $\rho_i \approx 0.91$ г/см³ и $R(0) = 5.84$ см.

Выше уже говорилось, что в рассматриваемом случае $T_w \approx 0.4^\circ\text{C}$, а температура поверхности льда составляла $T_i \approx 0.25^\circ\text{C}$. Таким образом, все величины, входящие в (11), определены за исключением параметра t_0 – времени плавления шара. Фитируя экспериментальную кинетику плавления шара, изображенную на рис. 7 слева, с помощью выражения (11), находим, что $t_0 = 23$ ч.

Подставляя этот и другие параметры в (9), вычисляем d_i – толщину фронта плавления льда в воде, охлажденной до 0.6°C . В результате оказывается, что в хорошем согласии с тем, что было получено ранее в опытах с таянием ледяных шаров на воздухе, $d_i \approx 3$ мм.

5. ВЫВОДЫ

В данной работе мы показали, что температура поверхности льда, тающего как на воздухе при комнатной температуре, так и в воде (при температуре вблизи 0°C), не равна строго температуре плавления как это предполагается, например, в классической задаче Стефана, а оказывается “перегретой” на несколько десятых градуса. Тем самым на границе льда присутствует градиент температуры, обеспечивающий проникновение теплового потока внутрь приповерхностной области кристаллической решетки (ее мы называем фронтом плавления). Этот поток приводит не только к разрыву молекулярных связей, но и к накоплению в решетке структурных дефектов, в том числе “макроскопических”, таких как дислокации, микротрешины, напряжения и деформации решетки, поры, вакансационные кластеры. Это значит, что толщина фронта плавления не может быть слишком малой (молекулярного масштаба), а должна быть гораздо больше. Именно в этом приповерхностном слое (фронте плавления) и происходит поглощение скрытой теплоты фазового перехода в процессе таяния льда.

Для оценки толщины d_i фронта плавления мы применили достаточно простой подход, основанный на измерении кинетики плавления ледяных шаров как на воздухе при комнатной температуре, так и в охлажденной воде. С одной стороны, скорость плавления, умноженная на энтальпию плавления, представляет собой тепловую мощность, подводимую к ледяному шару из внешней среды. С другой стороны, поскольку нам удалось измерить температуру “поверхности” шара в процессе его таяния и температуру в объеме шара (0°C), появилась возможность записать ту же самую величину, исходя из закона теплопроводности Фурье. Приравняв два этих выражения для тепловой мощности, мы оценили d_i .

Количественно это было сделано посредством фитирования кинетик плавления, откуда были определены времена плавления шаров, t_0 , а они затем были пересчитаны на значения толщин фронта плавления. Во всех измерениях (как на воздухе, так и в холодной воде) величины d_i оказалась близки между собой (равны примерно 3 мм, что гораздо больше молекулярных размеров!), несмотря на то, что исследованные шары имели существенно разные массы и размеры. Толщина фронта плавления может меняться в зависимости от того, с какой скоростью в процессе таяния шар обдувается воздухом, какова температура окружающего воздуха (тоже самое относится и к таянию льда в воде).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Экспериментальная часть работы осуществлена при поддержке и с использованием оборудования Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>; НИЦ “Курчатовский институт”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Ubbelohde A.R.* Melting and Crystal structure. 1965. London: Oxford Univ. Press.
2. *Mazur P.* “Life in the Frozen State” Principles of Cryobiology. *Fuller B.J., N. Lane, Benson E.E. (Eds.)*. 2004. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203647073>
3. *Tikhonov A.N., Samarskii A.A.* Equations of Mathematical Physics. 1963. New York: Pergamon Press.
4. *Dash J.G., Rempel A.W., Wetzlaufer J.S.* // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 695. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.695>
5. *Stepanov I.S., Budaeva L.I., Stepanov S.V.* // Colloid J. 2024. V. 86 (3). P. 488.
6. *Bartels-Rausch T.* // Nature. 2013. V. 494. P. 27. <https://doi.org/10.1038/494027a>
7. *Maeno N.* The Science of Ice. 1981. Sapporo: Hokkaido Univ. Press.
8. *Fletcher N.H.* // Philos. Mag. 1968. V. 18 (156). P. 1287. <https://doi.org/10.1080/14786436808227758>
9. *Dzyaloshinskii I.E., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P.* // Adv. Phys. 1961. V. 10. P. 165. <https://doi.org/10.1080/00018736100101281>
10. *Wei W., Xiao S., Ni J.* // Mol. Simul. 2010. V. 36 (11). P. 823. <https://doi.org/10.1080/08927021003774287>
11. *Fitzner M., Sosso G.C., Cox S.J., Michaelides A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2019. V. 116 (6). P. 2009. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1817135116
12. *Mukherjee S., Bagchi B.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 7334. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c02030>

13. Mizuno Y., Hanafusa N. // *Le J. Phys. Colloq.* 1987. V. 48. P. C1-511. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1987170>
14. Kvividze VI., Kiselev V.F., Kurzaev A.B., Ushakova L.A. // *Surf. Sci.* 1974. V. 44. P. 60.
15. Asay D.B., Kim S.H. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109 (35). P. 16760. <https://doi.org/10.1021/jp053042o>
16. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T.M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M.P., Takahashi O., Lenz A., Ojamae L., Lyubartsev A.P., Shin S., Pettersson L.G.M., Nilsson A. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2009. V. 106 (36). P. 15214. [www.pnas.org/cgi-doi10.1073/pnas.0904743106](https://doi.org/10.1073/pnas.0904743106).
17. Zemskaya L.I., Ilyukhina O.V., Karpov M.V., Stepanov S.V. // *Phys. Wave Phenom.* 2023. V. 31. P. 105. <https://doi.org/10.3103/s1541308x23020115>
18. Monserrat B., Brandenburg J.G., Engel E.A., Cheng B. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 5757. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19606-y>

What is the Thickness of the Ice Melting Front?

I. S. Stepanov¹, *, L. I. Budaeva¹, O. A. Raznitsyn¹, M. V. Karpov¹, and S. V. Stepanov¹

¹*National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: stepanov@itep.ru

Received April 14, 2024; revised June 6, 2024; accepted July 15, 2024

Abstract—the melting front thickness of ice has been estimated from the measured kinetics of the melting of ice balls in air at room temperature ($\approx 22^\circ\text{C}$) and in cooled water ($\leq 1^\circ\text{C}$) taking into account the temperature of the ice ball surface and the bulk temperature inside the balls. In both cases, the input heat is absorbed by ice in the form of the latent melting heat within the layer called the melting front. To describe the kinetics of the ice ball melting, we have developed a model with allowance for the heat transfer through the entire surface of the ice ball, which decreases during melting. The measured temperatures of the ice surface and the temperature inside the balls are approximately 0.4 and 0°C , respectively. The ice melting kinetics in cold water has been determined by means of the continuous measurement of the weight of the submerged ice ball (containing a lead ball frozen inside) as a function of time. In both cases (melting in air and water), the thickness of the ice melting front estimated from the fit the proposed model of experimental data is approximately 3 mm.

Keywords: ice melting, melting front, meltwater, freezing, melting, thawing