

УДК 519.642.6:519.688+53.07:535:53.088:53.087.

И.А. Амелюшкин, В.А. Жбанов, А.Л. Стасенко

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского», Россия, 140180, Московская область, г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1, E-mail: Amelyushkin\_Ivan@mail.ru

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

### АННОТАЦИЯ

Приведены результаты визуализации, тепловизионной съемки и измерений физико-химических параметров, характеризующих особенности кристаллизацию метастабильной жидкости. Предложено выражение для зависимости скорости фронта кристаллизации метастабильной переохлажденной жидкости от её физических свойств и температуры. Получены численные оценки температурной зависимости энергетического барьера переохлажденной воды и «порядка реакции» соответствующего фазового перехода. На основании экспериментальных данных приведены результаты расчета интенсивности излучения на фронте кристаллизации в зависимости от температуры переохлаждения. Предложены математические модели исследуемых физических явлений.

**ФРОНТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ, ВОДНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СМЕСЬ, ИЗЛУЧЕНИЕ**

Физико-математическое моделирование и результаты экспериментального исследования кристаллизации переохлажденной жидкости представляют большой практический интерес[1,2]. На рис. 1 показаны результаты тепловизионной съемки распространения фронта кристаллизации в открытом сосуде в криостате при температуре  $-4^{\circ}\text{C}$ . Из рисунка виден резкий скачок температуры на межфазной границе лед-вода, а также несимметричность распространения фронта относительно источника возмущения – места помещения в переохлажденную воду кристалла льда, размером порядка 1 мм.

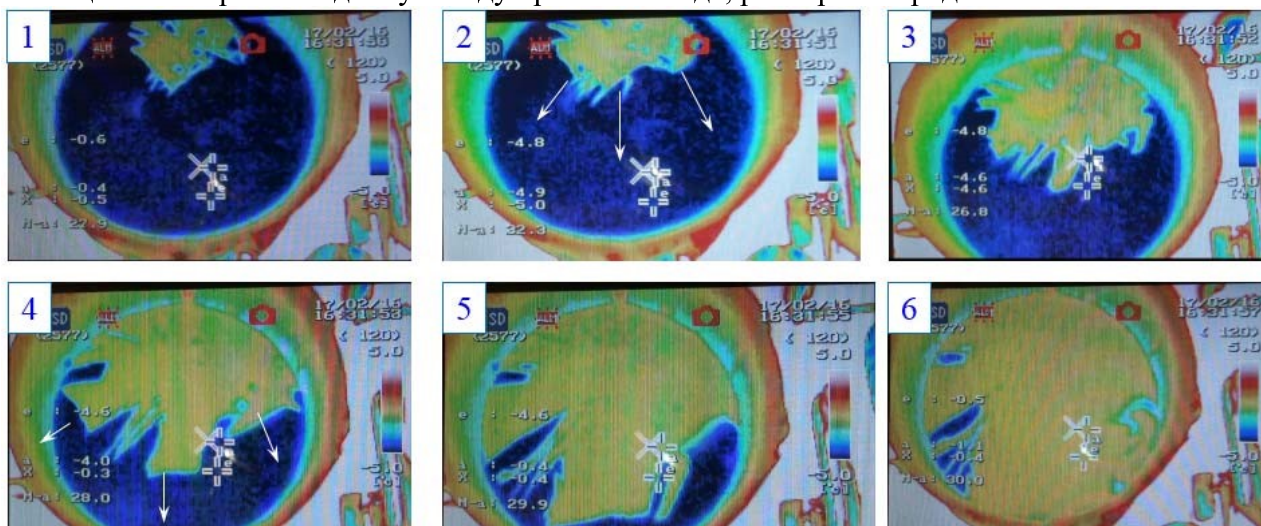


Рис. 1. Тепловизионная съемка фронта кристаллизации.

Сосуды с дистиллированной водой, объемом 5 мл ронялись с высоты ( $h = 0.01-0.15$  м) на металлическую пластину. Потенциальная гравитационная энергия в результате ударных сотрясений переходила в энергию преодоления потенциального барьера, необходимого для кристаллизации переохлажденной воды, которая предварительно выдерживалась в криостате в течение десятка часов.

Скорость соударения сосуда, падающего с высоты  $h$ , равна  $V_C = \sqrt{2gh}$ . Определялась наименьшая высота  $h_{\min}$ , при которой зарождалась кристаллизация, фронт которой затем распространился снизу вверх. Отсюда значение удельной теплоты преодоления барьера, «запускающего» механизм его преодоления и приводящего к возникновению перемещающегося фронта кристаллизации, равно  $L_b(T) = \sqrt{gh_{\min}(T)}$ . В качестве дополнительного соотношения рассмотрена температурная зависимость  $L_b(T)$ , основанная на следующих соображениях. Во-первых, при нулевой (по Цельсию) температуре имеем  $u = 0$ . Во-вторых, согласно литературным данным [3], в облаках обнаружены метастабильные капли вплоть до температур  $T_{\min} = -40$  °С; в лабораторных условиях [4] удалось достичь переохлаждения воды до  $-72$  °С. Таким образом, можно положить  $L_b \rightarrow 0$  при  $t < -40$  °С. В результате предложено следующее выражение:

$$L_b(T) = \frac{10}{(T_f - T)^{7/5}} = L_b^0 \left( \frac{T_f}{T_f - T} \right)^5 = L_b^0 (1 - T/T_f)^{-7/5}, \text{ где } L_b^0 \cong 4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/кг.}$$

Стремление  $L_b$  к бесконечности при температуре замерзания объясняется тем, что при данной температуре вода может не превратиться в лед даже при колоссальных механических воздействиях. Поскольку исследуемый фронт кристаллизации является фракталом, его «толщина» значительно больше характерного размера молекул. В описываемых экспериментах скорость перемещения границы между жидкостью и образующимся льдом измерялась по полученным кадрам с точностью  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  м/с. Зависимость скорости фронта кристаллизации переохлажденной воды от температуры получена ранее и аппроксимируется следующим выражением, зависящим от температуры  $u = \beta(T_f - T)^2$ , в котором  $\beta = (3.75 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$  м/с·К<sup>2</sup> – коэффициент, найденный экспериментально. Вводя масштаб скорости  $u_0$ , предыдущую формулу для скорости кристаллизации можно переписать в следующем виде

$$\frac{u}{u_0} = \frac{\beta}{u_0} (T_f - T)^2 = \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right)^2, \text{ где } u_0 = \beta T_f^2 = 280 \pm 30 \text{ м/с.}$$

При прохождении фронта кристаллизации не вся вода превращается в лед [5, 6]: образуется рыхлая шуга – смесь кристаллов льда с водой. Ранее был получен следующий закон роста массовой доли кристаллов льда в зависимости от степени переохлаждения  $T_f - T$ :  $\alpha_m(T) \cong \zeta \sqrt{T_f - T}$ . Здесь  $\zeta = (0.12 \pm 0.03)$  °К<sup>-1/2</sup>.

После прохождения фронта кристаллизации образуется рыхлая масса, содержащая кристаллы льда. Оценим массовую долю этих кристаллов. Запишем уравнение теплового баланса  $Cm_s(T_f - T) = Lm_l$ . Здесь  $C$  – удельная теплоемкость воды в жидком состоянии,  $L$  – удельная теплота плавления льда,  $m_l$ ,  $m_s$  – массы воды и льда (из нее образовавшегося) соответственно,  $t_0 = 0$  °С,  $t$  – температура переохлажденной воды. После кристаллизации воды практически мгновенно (время изменения температуры порядка времени поворота отдельной молекулы) приобретает температуру, равную температуре её замерзания

Таким образом, выражение для массовой доли образовавшегося льда  $\alpha_m$  имеет следующий вид:  $\alpha_m = m_s / m_l = C(T_f - T) / L$

Несложно получить, что для того, чтобы вся жидкая вода превратилась в лед после «встряхивания» ( $m_l = m_s$ ) нужно её переохладить до температуры  $t \approx -80$  °С.

Следует отметить, что при дальнейшем понижении температуры массовая доля кристаллов льда в образовавшейся шуге должна стремиться к 1:  $\alpha_m \rightarrow 1$  при  $T \rightarrow 0$ .

Последняя формула не согласуется с данными эксперимента, которые аппроксимировались корневой зависимостью. Расхождение можно объяснить наличием инфракрасного характеристического излучения, обнаруженного при кристаллизации расплавов различных веществ и переохлажденных капель в облаках [7,8]. Оценим плотность потока излучения  $q$  при кристаллизации переохлажденной воды:

$$q\Delta S\Delta t = C\Delta m(T_f - T) - L\Delta m\alpha_m = (C(T_f - T) - L\alpha_m)\rho_l\Delta S u\Delta t$$

$$\text{Или } q = \rho_l u (C(T_f - T) - L\alpha_m)$$

Здесь  $\Delta m$  – элемент массы,  $\Delta S$  – элемент площади,  $\Delta t$  – малый промежуток времени.

Другой подход [5,6] к расчету излучения при фазовом переходе дает следующее выражение типа граничного условия Стефана [9]:

$$\frac{\iint_S q dS_n}{\iint_S dS} + \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial n} - \lambda_{ls} \frac{\partial T_{ls}}{\partial n} = L_{ls} \rho_l \alpha_m u$$

Здесь  $\frac{\lambda_{ls}}{\lambda_l} = \left(1 + \alpha_m \frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^m$  – отношение коэффициентов теплопроводности водно-

кристаллической смеси и воды. Индексы  $l$  и  $s$  означают liquid и solid соответственно. Первое слагаемое в формуле (7) представляет собой отвод энергии фазового тепла на излучение и/или электризацию. Если рассматривать задачу о распространении фронта кристаллизации в одномерном приближении, то выражение (7) примет следующий вид:

$$q(T) = q_{\text{Radiation}} + q_{\text{Electrization}} = L_{ls} \rho_l \alpha_m u - \lambda_l \left[ \left(1 + \alpha_m \frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^n - 1 \right] \frac{T_f - T}{\delta}$$

Здесь  $\delta \cong \Delta X = a_s - a_l = \sqrt[3]{\frac{\mu_m}{N_A} \left( \sqrt[3]{\frac{2}{\rho_s}} - \sqrt[3]{\frac{1}{\rho_l}} \right)} \cong 0.92 \text{ \AA}$ ;  $n = 4$ .  $\tau \cong \frac{\Delta X}{u} \cong 1.3 \text{ нс}$  – характерное

время поворота молекулы при фазовом переходе. Оценим длину волны инфракрасного излучения из уравнения баланса энергии:  $hc/\lambda = L\mu/N_A$ , откуда  $\lambda = hcN_A/L\mu = 20 \text{ мкм}$ .

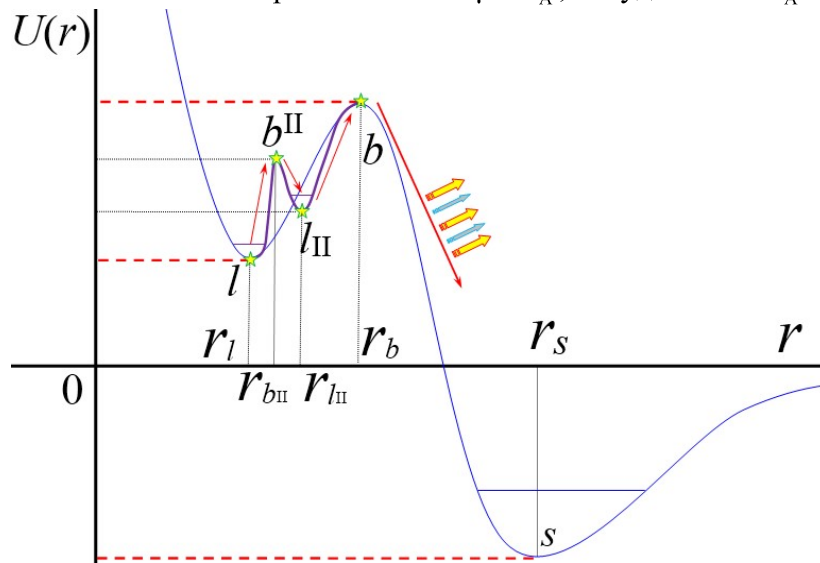


Рис. 2: Схема локальных минимумы в потенциале межмолекулярного взаимодействия молекул воды.

Метастабильность переохлажденной воды и её кристаллизация после механического воздействия могут быть объяснены наличием локального минимума в потенциале межмолекулярного взаимодействия [5,6,10]. На рис. 3 качественно показан вид потенциала

межмолекулярного взаимодействия с минимумами потенциальной энергии. Состояние  $l$  (liquid) – вода жидкая метастабильная, состояние  $s$  (solid) – вода твердая – закристаллизовавшаяся. При этом характерные значения межмолекулярного расстояния в этих состояниях могут быть оценены исходя из значений плотности воды (индекс  $l$ ) и льда (индекс  $s$ )  $r_l = 3.104 \text{ \AA}$ ;  $r_s = 4.025 \text{ \AA}$ ;  $r_b = r_l + \delta r$  – межмолекулярное расстояние, которое определяет положение барьера;  $\delta r \ll r_l$  – малая величина.

При падении ампул с дистиллированной водой с фиксированных высот был обнаружен эффект накопления кинетической энергии внешнего воздействия на переохлажденную жидкость. Этот эффект объясняется существованием потенциальных барьеров энергии межмолекулярного взаимодействия, которые можно преодолеть многократным механическим воздействием (рис. 2). Индекс II – означает второе потенциальный барьер или второй потенциальный минимум энергии. На рис. 2 показаны штриховые изолинии потенциала парного межмолекулярного взаимодействия двух молекул воды. Таким образом, кристаллизация может зародиться и при многократных воздействиях, каждого отдельного из которых было бы недостаточно для возникновения реакции превращения жидкости в лед.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования особенностей кристаллизации метастабильной переохлажденной воды оптическими методами. На основании полученных ранее результатов математического моделирования движения фронта кристаллизации и образования за ним кристаллов получены оценки выделяющейся энергии на межфазной границе. Предложены математические модели физических процессов.

Исследования выполнены за счет проекта Российского научного фонда (грант 16–19–10472).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Tom C. Currie, Dan Fuleki, Ali Mahallati** Experimental Studies of Mixed-Phase Sticking Efficiency for Ice Crystal Accretion in Jet Engines // 6th AIAA Atmospheric and Space Environments Conference 16-20 June 2014, Atlanta, GA. – AIAA 2014-3049
2. **Jung S., Tiwari M.K., Doan N.V., Poulidakos D.** Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces // Macmillan. – Nature Communications. 2012. P. 1.
3. **Хргиан А.Х.** Физика атмосферы / М.: Физматлит. 1958. 476 с.
4. **Скрипов В.П.** Метастабильная жидкость / Наука. 1972. 312 с.
5. **Amelyushkin I.A.** Visualization and simulation of physical phenomena in aircraft icing process // Proceedings from the 10<sup>th</sup> Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing (PSFVIP10) – 15<sup>th</sup>–18<sup>th</sup> June 2015. Naples, Italy. On flash card: Multiphase Flow/Droplets. Paper ID-187.
6. **Amelyushkin I.A.** Supercooled water crystallization in a problem of ice accretion // Journal of Visualization of Mechanical Processes. Online Journal. 2016. Vol. 4, Issue 1. 18 P.
7. **Татарченко В.А.** Инфракрасное характеристическое излучение фазовых переходов первого рода и его связь с оптикой атмосферы // Оптика атмосферы и океана. – 2010
8. **Шавлов А.В.** Электрический потенциал на фронте кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов // Журн. физ. химии. – 2005
9. **Stefan J. Über die** Theory der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung in Polarmeere // Sitzangberight Acad. Wiss. Wien. Math. – Naturwiss (Ber.). – 1989.
10. **Amelyushkin I.A., Stasenko A.L.** Dynamics of molecules in a supercooled water nanoparticle during the ice accretion on the aircraft surface // Progress in flight physics. – V. 7. – М.: TORUS PRESS. – 2015. – P. 3–20.

I.A. Amelyushkin, V.A. Zhbanov, A.L. Stasenko

*Federal State Unitary Enterprise "Central Aerohydrodynamic Institute. Prof. NOT. Zhukovsky ",  
Russia, 140180, Moscow region, city of Zhukovsky, st. Zhukovsky, 1, E-mail:  
Amelyushkin\_Ivan@mail.ru*

**PHYSICAL PROCESSES AT THE INTERPHASE BORDER IN THE  
CRYSTALLIZATION OF THE METASTABLE LIQUID**

**ANNOTATION**

*The results of visualization, thermal imaging and measurements of physicochemical parameters characterizing the crystallization of a metastable liquid are presented. An expression is proposed for the dependence of the crystallization front velocity of a metastable supercooled liquid on its physical properties and temperature. Numerical estimates of the temperature dependence of the energy barrier of supercooled water and the "reaction order" of the corresponding phase transition are obtained. On the basis of experimental data, the results of calculating the radiation intensity at the crystallization front as a function of the supercooling temperature are presented. Mathematical models of the investigated physical phenomena are offered.*

FRONT OF CRYSTALLIZATION, OVERCUMBED LIQUID, WATER-CRYSTALLINE  
MIXTURE, RADIATION