

# POVRŠINSKO ŠIRJENJE ZMRZLIN

KEVIN JAKSETIČ

Fakulteta za matematiko in fiziko  
Univerza v Ljubljani

Zmrzovanje na površini je odvisno od njene temperature, temperature atmosfere, količine vode v sistemu, ter od površine same. Dovolj gosta porazdelitev kapljic, ki nastanejo na površini, lahko vodi v „veržne reakcije“. Takšen režim dosežemo z visoko vlažnostjo plina. V tem primeru širjenje zmrzline poteka hitreje kot v suhi atmosferi, ko to poteka izključno preko difuzije vodne pare iz okoliške atmosfere. Pri določenih pogojih, pri srednji vlažnosti atmosfere, širjenje poteka preko vmesnega načina, kjer so veržne reakcije omejene.

## SURFACE SPREADING OF FROST

Frost formation depends on the type of surface and its temperature, but also on humidity and temperature of the atmosphere. A dense enough distribution of water droplets that form on the surface can lead to “chain reactions”. We get this kind of regime by having a very humid atmosphere surrounding the surface. This way, frost spreading is faster than in a dry atmosphere where the spreading happens only due to the diffusion of water vapor from the surrounding gas. At certain conditions, at medium atmosphere humidity, the spreading happens in an intermediate mode, in which the chain reactions are limited.

### 1. Uvod

Slana ali zmrzal (angl. *frost*) je tanka plast ledu, ki nastane na trdni površini, katere temperatura je pod tališčem vode, in sicer iz vodne pare, katere temperatura je nad tališčem vode [1]. Uporabljal bom tudi izraz „zmrzlina“, čeprav bo ta izraz dostikrat uporabljen v smislu „celovit kos slane“, za katerega bi bil pravilnejši eden izmed izrazov „zakrpa slane“ ali „zaplata slane“ (angl. *frost patch*).

Kondenzacijsko zmrzovanje je proces tvorbe slane na vsaj delno omočljivih površinah [2]. Ker je vodna para v atmosferi vedno prisotna, je to pogost pojav. Njegovo razumevanje je pomembno, saj se s tem lahko izognemo mnogim problemom v tehničnih aplikacijah. Poteka v treh korakih in se začne s kondenzacijo podhlajene vodne pare. Sledi zmrzovanje osamelih kapljic in na koncu še širjenje zmrzline iz zmrznjenih kapljic.

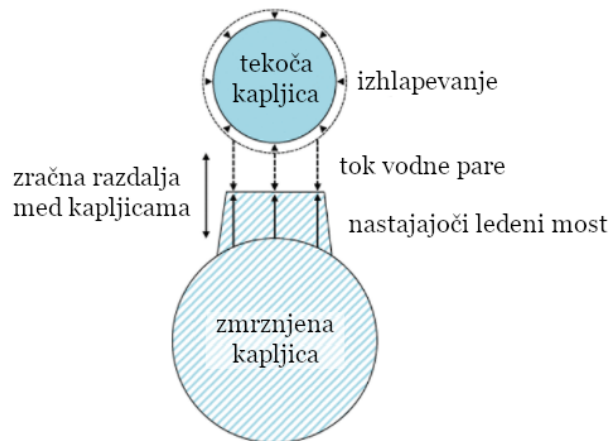
V tem članku, ki temelji na eksperimentih in ugotovitvah iz članka [2], bom pojasnil širjenje zmrzali v različnih okoliščinah. Avtorji [2] so se ukvarjali s širjenjem slane na površini, ki je bila zaprta v komoro za ustvarjanje zelene atmosfere. Tako so preučili tvorbo slane v odvisnosti od skupne količine vode v komori, ter v odvisnosti od nastavljene temperature površine.

### 2. Načini širjenja zmrzlin

Recimo, da se je na določeni površini tvorila zmrzlina. Njeno širjenje poteka s črpanjem vode iz okoliških kapljic in atmosfere [2]. Širjenje se lahko odvije na dva možna načina, pri čemer je ključno razmerje med premerom kapljic in medkapljično razdaljo.

Pri veliki površinski gostoti kapljic se slana širi hitro s tvorbo ledenih mostov, slika 1. Takšno širjenje karakterizira difuzija vodne pare po zraku, čemur sledi zmrzovanje povezanih kapljic. Difuzija vodnih molekul po zraku bomo podrobneje opisali v poglavju 4. Ključno je, da če ima zmrznjena kapljica še tekoče sosede, od njih prejema tok vodne pare. Vodne molekule se priključujejo zmrznjeni kapljici, zaradi česar na njej nastajajo izrastki. Zmrznjena kapljica se zato večja. Ko izrastki dosežejo okoliške tekoče kapljice, se te pridružijo zmrzlini. Zato izrastkom, ki povezujejo kapljice, rečemo ledeni mostovi.

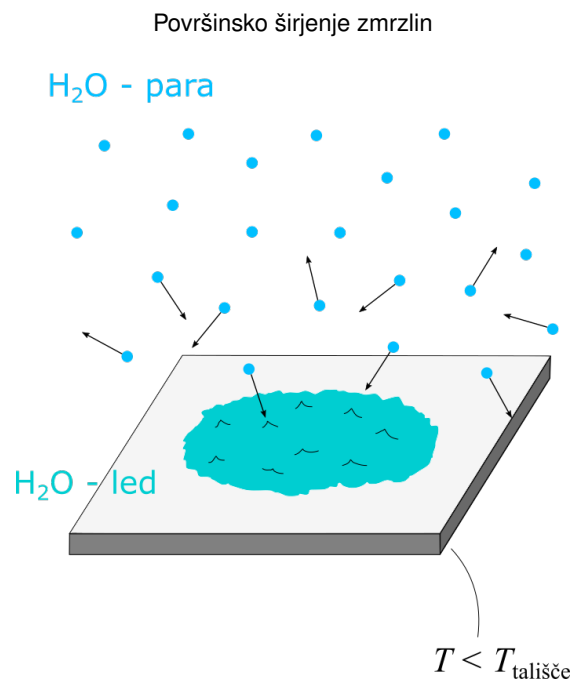
Drugi način prevladuje v primeru redko porazdeljenih kapljic. Okoliške vodne kapljice so preda-leč, da bi prispevale znaten tok vodne pare. Namesto tega zmrznjena kapljica prejema poglobitni del vodnih molekul neposredno iz atmosfere (na sliki 2 je prikazano takšno širjenje za večjo zmrzolino). Poleg tega, da zmrznjena kapljica prejema manjši tok vodne pare, je dodatno še smer rasti izrastkov bolj naključna. V prejšnjem načinu so se zaradi dodatnega pritoka vodne pare, prihajajočega od sosednjih tekočih kapljic, izrastki najhitreje tvorili v smeri proti bližnjim tekočim kapljicam. V tem načinu pa se mora zmrzlina najprej toliko razširiti, da tok iz okoliških kapljic postane relevanten in da začnejo izrastki rasti proti njim.



Slika 1. Tvorba ledenih mostov. Prirejeno po: [3].

V študiji [2], ki se ji bomo posvetili, so obravnavano površino (več o njej v naslednjem razdelku) zaprli v komoro za ustvarjanje zelene atmosfere. Z njo so nadzirali celotno količino vode v sistemu. To so storili tako, da so vanjo vnesli dušik z nastavljeno vsebnostjo vodne pare, zatem pa komoro izolirali. Če je temperatura površine nižja od temperature tališča vode, se del vodne pare iz plina na njej utekočini in kasneje zmrzne. Temperaturo površine so pri eksperimentu držali na konstantni vrednosti pod tališčem vode.

V takšnem izoliranem sistemu širjenje poteka še nekoliko drugače. Na zmrzlini se nabirajo vodne molekule iz plina, v katerem se zato pojavi primanjkljaj vodne pare. Tekoče kapljice zato hlapijo in predajajo vodo plinu. V primeru redko porazdeljenih kapljic te popolnoma izhlapijo, preden bi se lahko povezale z zmrzolino preko ledenih mostov. V tem načinu se zmrzlina očitno širi izključno preko vodne pare iz atmosfere. Primer gosto porazdeljenih kapljic poteka podobno kot prej v neizoliranem sistemu, saj se kapljice povezujejo hitreje, kot izhlapevajo. Vendar se je izkazalo, da za izoliran sistem opis z dvema možnima načinoma širjenja zmrzlin ni zadosten, razen v primeru 1D modela. Običajno imamo opravka z 2D problemom, torej površinami poljubnih oblik in razsežnosti. Tukaj je možen še vmesni način, mešanica obeh prej navedenih. Do tega pride zaradi večkapljičnih interakcij, saj si lahko predstavljamo, da ima kapljica v dveh dimenzijah večje število sosedov, s katerimi lahko interagira. V splošnem se nam lahko torej tvorijo zmrzline iz povezanih kapljic ter suha območja, kjer je voda izparela, preden bi se lahko povezala z zmrzolino. Obravnavali bomo študijo, v kateri sta bila glavna parametra celotna količina vode v sistemu in nastavljena temperatura površine [2].



**Slika 2.** Širjenje zmrzline s prejetjem vodnih molekul neposredno iz okoliške atmosfere. Ko pride vodna molekula iz pare v stik z zmrzlino, se ji lahko priključi. Tako se tvorijo naključno usmerjeni izrastki in zmrzlina se na ta način veča.

### 3. Širjenje zmrzlin na mikrostrukturiranih površinah

#### 3.1 Izvedba eksperimenta

Za nadzor nad porazdelitvijo kapljic je raziskovalna skupina iz [2] uporabila mikrostrukturirano površino. To je bilo 170  $\mu\text{m}$  debelo steklo prekrito z rigidno mikrostrukturno SU-8. To plast so ustvarili s fotolitografijo<sup>1</sup>. Sestavljena je iz valjastih stebričkov premera 30  $\mu\text{m}$  in višine 10  $\mu\text{m}$ , postavljenih v kvadratno mrežo. Najmanjša razdalja med posameznimi stebrički je 30  $\mu\text{m}$ .

Površino so postavili v komoro za ustvarjanje zelenih okoliščin. Vanjo so v 30 sekundah spustili plin dušik s točno nastavljenimi vsebnostjo vodne pare, torej nastavljenimi relativno vlažnostjo. Vhodni plin je imel temperaturo  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  za vse izvedene poskuse.

Da pride do zmrzovanja na površini, mora biti temperatura površine nižja od tališča vode. Nadzorovali so jo s Peltierjevim elementom. Z njim so vzdrževali konstantno temperaturo površine pod tališčem vode.

Nastajajoče kristalne vzorce so opazovali z lasersko-inducirano fluorescenčno mikroskopijo<sup>2</sup> (LIF). V ta namen so v mikrostrukturno vnesli silikonsko olje, prepojeno s fluoroforom. To vodnim molekulam ne prepreči, da bi prišle v stik s površino. Te se nabirajo pod silikonskim oljem na tak način, da na površini nastanejo kapljice, ki so prekrivane s tanko plastjo silikonskega olja (slika 3). Silikonsko olje prekrije vodne kapljice ne glede na to, če so te zmrznjene ali še vedno tekoče. To nam omogoča opazovanje zmrzlin.

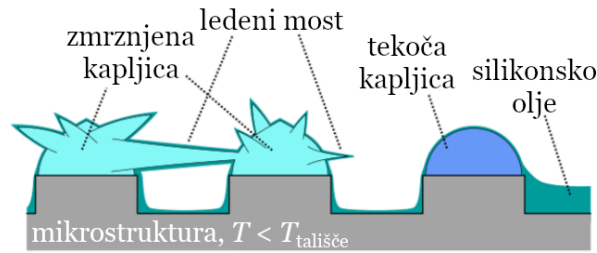
Po uvedbi plina v komoro so se kapljice tvorile na vrhovih stebričkov [2]. Posnet tloris površine lahko vidimo na sliki 4, shemo njenega prečnega prereza pa na sliki 3.

Žal silikonsko olje nekoliko spremeni obnašanje zmrzlin, saj upočasni prenos vodne pare med kapljicami. V poglavju 4 bomo zasnovali model, ki opisuje takšen upočasnen prenos.

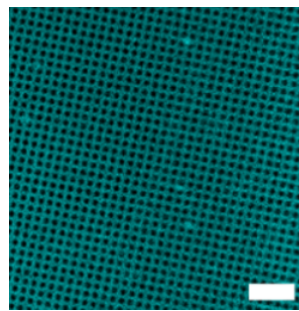
<sup>1</sup> Tehnika, pri kateri s svetlobo ustvarimo zelo fino strukturirane tanke sloje na podlagi [4].

<sup>2</sup> Lasersko inducirana fluorescenca (LIF) ali lasersko stimulirana fluorescenca (LSF) je spektroskopska metoda, pri kateri so atomi ali molekule vzbujeni v višje energijsko stanje z absorpcijo laserske svetlobe, čemur sledi spontana emisija svetlobe pri njihovi deekscitaciji [5].

Mikroskopija LIF ima dovolj dobro časovno resolucijo, da so z njo lahko opazovali celotno dinamiko tvorbe slane, ki jo bomo obravnavali pozneje (v podpoglavju 3.3).



**Slika 3.** Tvorba ledenih mostov na mikrostrukturi. Prikazano je tudi prekritje kapljic s silikonskim oljem. Prirejeno po: [2].



**Slika 4.** Tloris površine, uporabljene pri eksperimentu. Na vrhovih stebričkov se nahajajo kapljice, kar je na sliki označeno s črno barvo. Silikonsko olje (prikazano turkizne barve) je porazdeljeno med stebričke in prekriva kapljice. Označena razdalja je 200  $\mu\text{m}$ . Vir: [2].

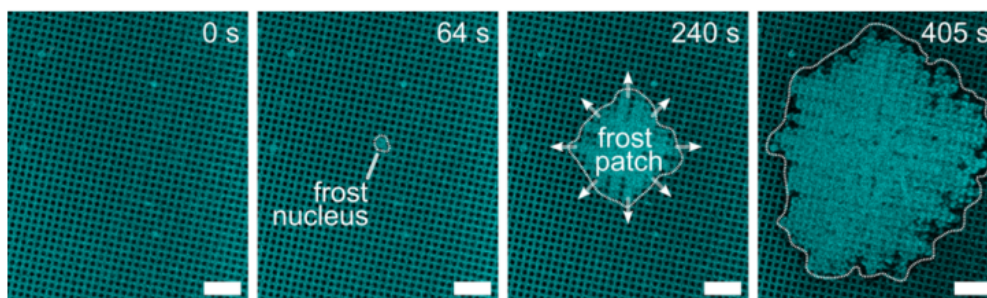
### 3.2 Tvorba zmrzlin in možnosti njihovega sledečega širjenja

Takoj ko je navlažen dušik uveden v komoro, se na vrhovih stebričkov začnejo nabirati podhlajene vodne kapljice [2]. Do tega pride, ker molekule vodne pare predajajo svojo kinetično energijo površini. Pri manjši kinetični energiji so te bolj vezane skupaj, tvori se tekoča voda v obliki kapljic. Kondenzacijo vodne pare spremlja upadanje relativne vlažnosti plina v komori. Iz prvotnega prenasičenega stanja plin preide v nasičen režim. Kot vemo, sistem v metastabilnem stanju hipoma doživi fazni prehod, če ga zmotimo. Tako podhlajena kapljica ostane tekoča, dokler je ne doleti dovolj velika motnja, nato pa hipoma zmrzne.

Ko kapljica zmrzne, na njej zmrzuje vodna para iz okoliškega plina, zaradi česar se zmrzlina večja. Posledica je zmanjšanje vlažnosti okoliškega plina. Še vedno tekoče kapljice izhlapevajo vodno paro, da bi sistem prišel v ravnovesje. Velikost zmrzline še vedno narašča. Če sosednje kapljice niso predaleč, jih lahko zmrzlina doseže in s tem zmoti, tako da v trenutku zmrznejo. Na novo zmrznjena kapljica je zdaj pridružena zmrzlini in se lahko tudi sama širi na isti način kot prvotna. Tako lahko pride do „veržne reakcije“. V nasprotnem primeru, če so kapljice predaleč od zmrzline, te izhlapijo prej, kot bi jih lahko zmrzlina dosegla. Posamezna zmrzlina se v tem primeru širi izključno z vodnimi molekulami, ki jih dobi iz plina.

Olje zakrije utekočinjeno vodo s približno  $\delta = 10^{-8}$  m debelo plastjo in tako spremeni obnašanje širjenja zmrzlin. Ta efekt bomo opisali v poglavju 4. Ključno je, da si kapljice lahko izmenjujejo vodne molekule kljub temu, da so zakrite s silikonskim oljem. Transport vodnih molekul je zaradi silikonskega olja upočasjen, ne ustavljen, smo pa tako zmožni opazovanja nastajajočih zmrzlin na površini [2].

Eno samo zmrznjeno kapljico imenujemo jedro. Zmrzlina (angl. *frost patch*) raste iz jedra navzven. K tej rasti prispeva tudi tok vodne pare iz tekočih vodnih kapljic. Zmrzlina nase posrka silikonsko olje. Zato pride okrog zmrzline do manjše vsebnosti olja v mreži in s tem tudi manjše vsebnosti fluoroformnega praška. Zaradi tega zmrzlino z mikroskopijo LIF vidimo svetlejšo od njene okolice in njen rob zlahka razpoznaven. Proces zmrzovanja se konča, ko se vsa prej tekoča voda priključi k zmrzlini, ali pa se kot para vrne v atmosfero. Prikaz opisane časovne evolucije vidimo na sliki 5.



**Slika 5.** Časovni potek zmrzovanja. Jedro (angl. *frost nucleus*) se je tukaj uspešno širilo s povezovanjem kapljic z ledenimi mostovi. Relativna vlažnost vhodnega plina je bila 34%, nastavljena temperatura na površini pa  $-35^{\circ}\text{C}$ . Označena razdalja je 200  $\mu\text{m}$ . Prirejeno po: [2].

Pri danem tlaku sta relativna vlažnost plina in temperatura ključni količini, ki določata obnašanje sistema. V nadaljevanju zato preučimo njun vpliv.

### 3.3 Širjenje pri različnih vlažnostih

Relativna vlažnost je bila nastavljena za plin dušika pri temperaturi  $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ . Obravnavali bomo tri režime zmrzovanja, pri katerih so bile vhodne vlažnosti plina 14%, 24% in 34%. Maksimalna možna vlažnost plina v komori je enaka vhodni vlažnosti plina, saj se del vodne pare iz plina porabi za tvorbo kapljic in slane. Označimo to količino z  $\eta$ . Tukaj bomo obravnavali končna stanja zmrzlin (slika 6), v naslednjem razdelku pa tudi časovni potek njihovega širjenja. Pri vseh treh vlažnostih so opazovali isti del površine velikosti  $3220 \mu\text{m} \times 3220 \mu\text{m}$ .

Za najmanjšo obravnavano vhodno vlažnost,  $\eta = 14\%$ , se je tvorila samo ena zmrzlina, slika 6a. Kapljice so izhlapele, preden bi se lahko povezale z zmrzlino preko ledenih mostov. Še vedno pa se je vodna para iz plina in kapljic počasi nabirala na zmrzlini in tvorila naključno usmerjene izrastke.

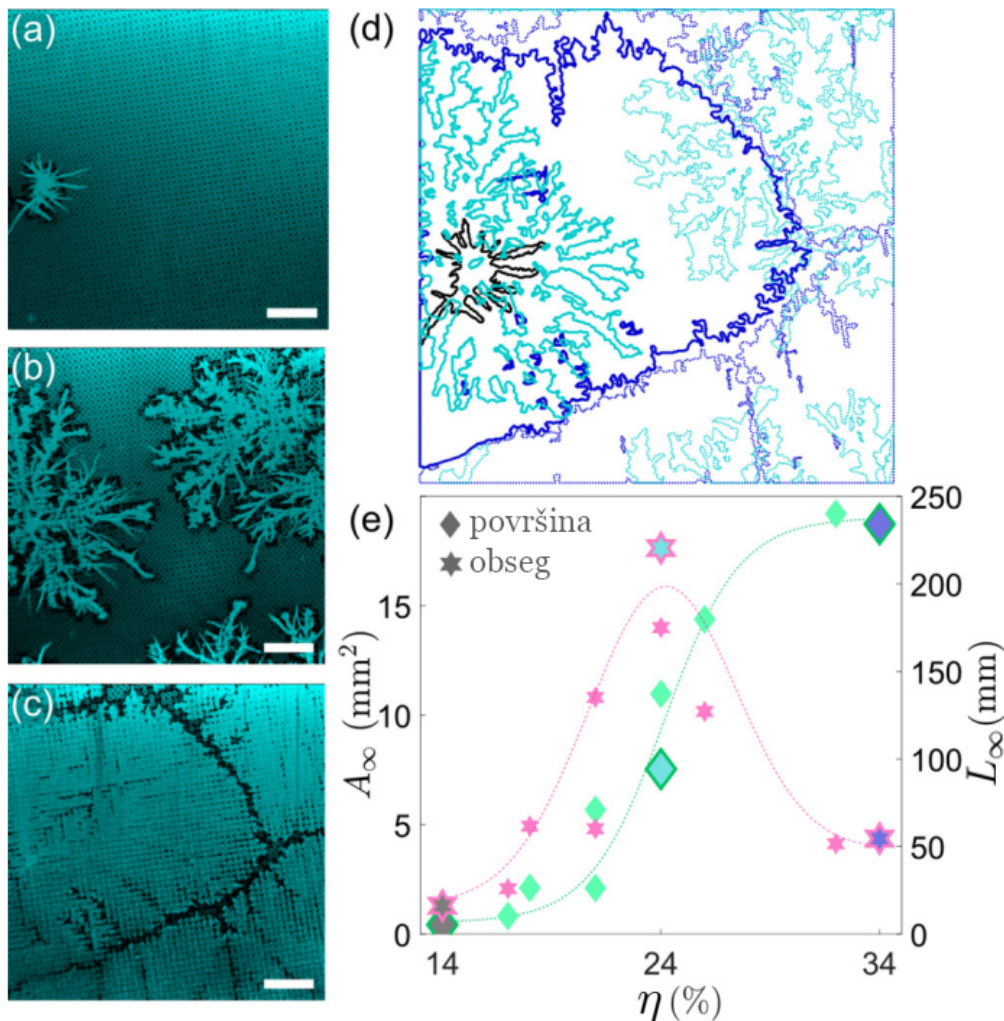
Za večjo vlažnost,  $\eta = 24\%$ , so v opazovanem območju nastale tri zmrzline fraktalne strukture<sup>3</sup>, slika 6b. Vse od treh opaženih zmrzlin so bile večje kot tista, ki se je tvorila v bolj suhi atmosferi. Tvorba ledenih mostov je bila pri teh pogojih delno uspešna, ker je del kapljic izparel, preden bi se lahko neposredno povezale z zmrzlino. Zato so nastala suha področja, ki niso pokrita ne s slano ne s kapljicami. Na sliki 6b jih vidimo kot temna področja med vejami zmrzline.

Za največjo obravnavano vhodno vlažnost,  $\eta = 34\%$ , so zmrzline povezale skoraj vse kapljice na površini. Rast dveh zmrzlin se zaustavi, ko se približata ena drugi. Med njima ostane suh jarek, slika 6c. To je razumljivo, saj med zmrzlinama ni več tekočih kapljic ki bi prispevale dodaten tok vodnih molekul, zaradi katerega sta se širili ena proti drugi.

Tvorbo zmrzline pri vlažnosti 14% iz slike 6a je sprožil površinski defekt. Isti defekt je sprožil tvorbo slane pri ostalih dveh zmrzovalnih režimih, kar je razvidno iz slike 6d, kjer so označeni robovi nastalih zmrzlin. Končna površina pokrita s slano,  $A_{\infty}$ , monotono narašča z večanjem vlažnosti

<sup>3</sup> Neformalno fraktal razumemo kot množico, katere podmnožice so enake ali vsaj podobne celoti (samopodobnost), ni nikjer diferenciable (če jo gledamo kot graf neke funkcije), in je enako zapletena na poljubno manjših skalah [6]. Primera takšnih krivulj sta rob Kochove snežinke in rob Mandelbrotove množice.

atmosfere, medtem ko skupna končna dolžina roba zmrzlin,  $L_\infty$ , nekje med suho in zelo vlažno atmosfero doseže maksimum (slika 6e). To nakazuje, da se v vlažnejši atmosferi tvorijo zmrzline z gladkejšimi robovi kot v bolj suhi atmosferi.



**Slika 6.** Končne tvorjene zmrzline za različne maksimalne relativne vlažnosti ( $\eta$ ) plina v komori in pri  $T_n = -30^\circ\text{C}$ . Označena razdalja na prikazih 6a-6c je  $500\ \mu\text{m}$ . (a)  $\eta = 14\%$ . Tvorila se je samo ena zmrzlina z naključno usmerjenimi izrastki. (b)  $\eta = 24\%$ . Tvorjenih je bilo več fraktalnih zmrzlin. (c)  $\eta = 34\%$ . Slana je prekrila skoraj celotno opazovano območje. (d) Robovi nastalih zmrzlin. Za tiste označene z živimi barvami vidimo, kje je nastalo jedro iz katerega so se razvile. (e) Zmrznjena površina in skupna dolžina njenega roba v končnem stanju ( $A_\infty$  in  $L_\infty$ ) v odvisnosti od  $\eta$ . Prirejeno po: [2].

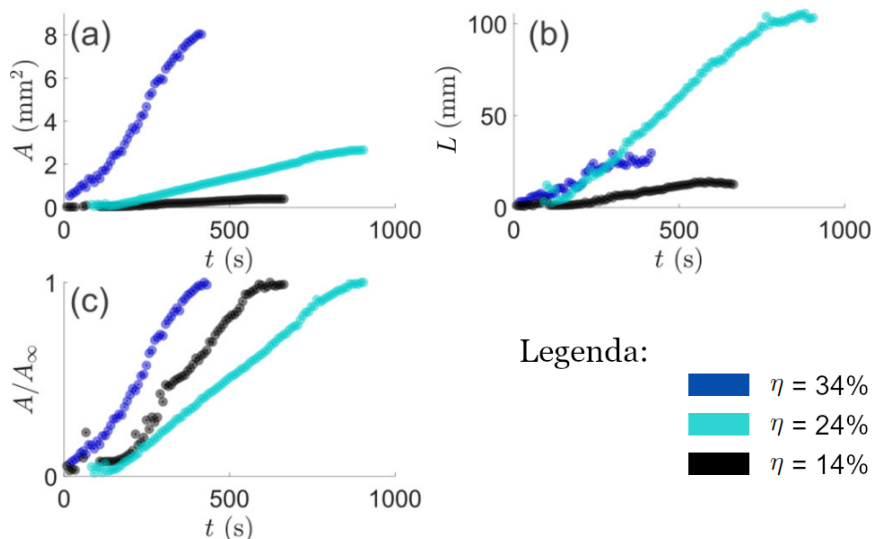
### 3.3.1 Dinamika širjenja zmrzlin: meritve

V tem razdelku spremljamo časovni razvoj slane. Zanimata nas s slano prekrita površina v vidnem polju,  $A(t)$ , in skupna dolžina robov zmrzlin v vidnem polju,  $L(t)$ , slika 7. Spet bomo obravnavali tri različne vhodne vlažnosti plina. Opazovano območje so za ta del eksperimenta povečali na  $5031\ \mu\text{m} \times 1962\ \mu\text{m}$ . Nekaterih podatkov iz prvih 60 sekund niso uporabili, ker so imeli slabo razmerje signala proti šumu.

S slano pokrito površino  $A(t)$  lahko delimo s končno zmrznjeno površino za dani režim in tako gledamo relativno pokritost površine s slano glede na končno stanje. Rezultati so prikazani na sliki 7c. Vidimo, da je graf  $A(t)/A_\infty$  podobne oblike za vse tri zmrzovalne režime. Iz tega normaliziranega prikaza ugotovimo, da je relativna rast zmrzline najhitrejša pri največji vlažnosti, in najmanjša

pri vmesnem režimu. To se odraža v povprečni hitrosti ledene fronte, ki jo bomo obravnavali v naslednjem razdelku.

Za boljšo predstavbo zmrzovanja v različnih režimih si lahko pogledate videoposnetke na povezavi [7].



**Slika 7.** Časovni razvoj zmrzlin za različne vlažnosti plina v komori. S črno barvo so prikazane meritve za  $\eta = 14\%$ , s turkizno barvo za  $\eta = 24\%$  in z modro za  $\eta = 34\%$ . (a) S slano pokrito območje v vidnem polju  $A(t)$ . (b) Skupna dolžina robov zmrzlin v opazovanem območju  $L(t)$ . (c) Relativna pokritost površine s slano glede na končno stanje  $A(t)/A_\infty$ . Prirejeno po: [2].

### 3.3.2 Izračun povprečne hitrosti ledene fronte

Za izračun povprečne hitrosti ledene fronte obravnavamo skupno rast površine in dolžine roba zmrzline (v pomoč nam je slika 8),

$$\frac{dA}{dt} = \dot{A}(t) = \oint (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_F) dL .$$

Tukaj je  $\mathbf{v}_F$  krajevno odvisna hitrost ledene fronte,  $\mathbf{n}$  pa normalni vektor roba zmrzline. Hkrati velja

$$\dot{A}(t) = \oint \bar{v}_F dL = \bar{v}_F \oint dL = \bar{v}_F L(t) ,$$

kjer je  $\bar{v}_F$  hitrost ledene fronte, povprečena po robu zmrzline. Iz tega sledi

$$\bar{v}_F = \frac{\oint (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_F) dL}{\oint dL} ,$$

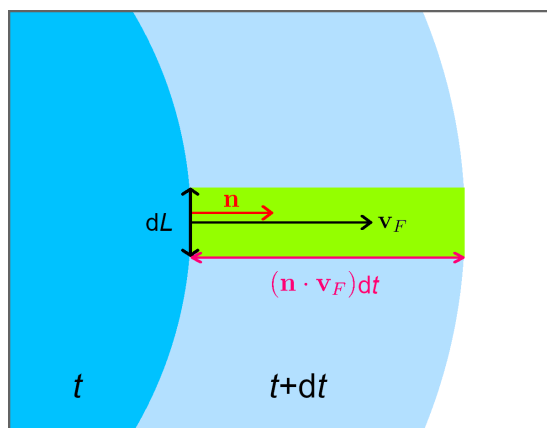
oziroma

$$\bar{v}_F(t) = \frac{\dot{A}}{L} .$$

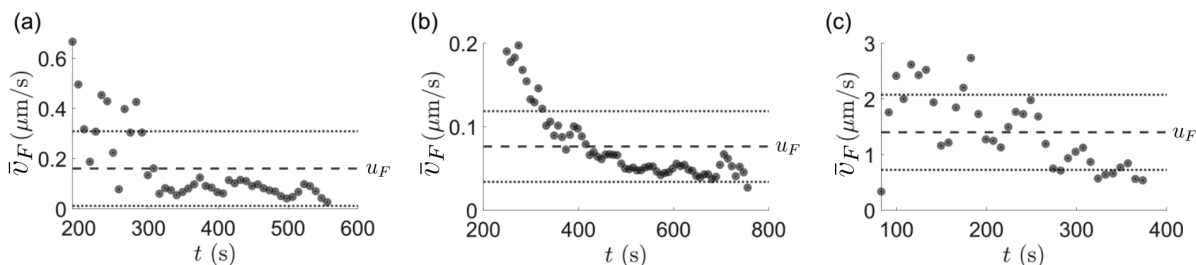
To hitrost lahko izvednotimo z meritvami s slike 7. Dolžino roba zmrzline  $L(t)$  dobimo s slike 7b,  $\dot{A}$  pa predstavlja lokalni naklon grafa s slike 7a. Dobimo ga z linearno regresijo. Rezultati so prikazani na sliki 9.

Čas, potreben za doseženo končno stanje ( $t_\infty$ ), je primerljiv za vse režime, kot vidimo iz tabele 1. Kljub temu je hitrost meje zmrzline dosti večja v zelo vlažni atmosferi kot v suhi. Seveda,

saj zmrzline v obeh režimih v podobnem času dosežejo končno stanje, vendar je s slano prekrito območje v vlažni atmosferi bistveno večje. Hkrati je razlika v hitrostih ledene fronte razumljiva, saj opazujemo rast zmrzlin v dveh fundamentalno različnih načinih širjenja. V suhi atmosferi zmrzlina raste v glavnem preko tvorbe naključno usmerjenih izrastkov. Ti lahko rastejo le, ko je okoliški plin prenasičen z vodo glede na zmrzlino. Rast zmrzline spremlja upadanje vlažnosti okoliškega plina. Tekoče kapljice izhlapevajo, da bi nadoknadile izgube. Ko vse izhlapijo, se zmrzlina kmalu neha širiti, saj je doseženo ravnovesno stanje med zmrzlino in plinom. Izhlapevanje tekočih kapljic torej predstavlja časovno omejitev za širjenje zmrzline v izoliranem sistemu. V najbolj vlažni atmosferi,  $\eta = 34\%$ , je  $t_\infty$  določen s hitrostjo tvorbe mostov med kapljicami [2]. Ko podhlajeno kapljico zmotimo, zmrzne bistveno hitreje, kot se med kapljicami tvorijo ledeni mostovi. Zato je širjenje zmrzlin hitrejšo, ko povečamo velikost kapljic [8].



**Slika 8.** Skica premikanja ledene fronte v najlažje predstavljenem primeru radialne rasti zmrzline.



**Slika 9.** Krajevno povprečna hitrost ledene fronte,  $\bar{v}_F$ , za (a)  $\eta = 14\%$ , (b)  $\eta = 24\%$  in (c)  $\eta = 34\%$ . S črtkano črto je prikazano njeno časovno povprečje ( $u_F$ ). Pikčasta črta označuje standardni odklon. Za izračun  $\bar{A}$  so uporabili štiri sosednje točke, dve predhodni in dve kasnejši, zato da se količina obnaša manj divje. Prirejeno po: [2].

**Tabela 1.** Čas za doseženo končno stanje opazovane zmrzline ter njeno časovno povprečje hitrosti ledene fronte, za različne zmrzovne režime [2]. Čase sem ocenil z grafov na sliki 7.

$\eta$	$t_\infty$ [s]	$u_F$ [ $\mu\text{m/s}$ ]
14%	670	$0.2 \pm 0.1$
24%	910	$0.08 \pm 0.04$
34%	440	$1.4 \pm 0.7$

Zanimivo je, da zmrzline v srednjem režimu potrebujejo največ časa, da dosežejo končno stanje. Kapljice se povezujejo preko ledenih mostov, vendar je ta proces občasno zmoten zaradi predčasno izhlapelih kapljic. V tistih smereh je širjenje z ledenimi mostovi zaustavljeno. Tako dobimo neka-kšne „slepe ulice“, kjer se lahko zmrzlina širi le še s tvorbo izrastkov s prejemanjem vodne pare iz

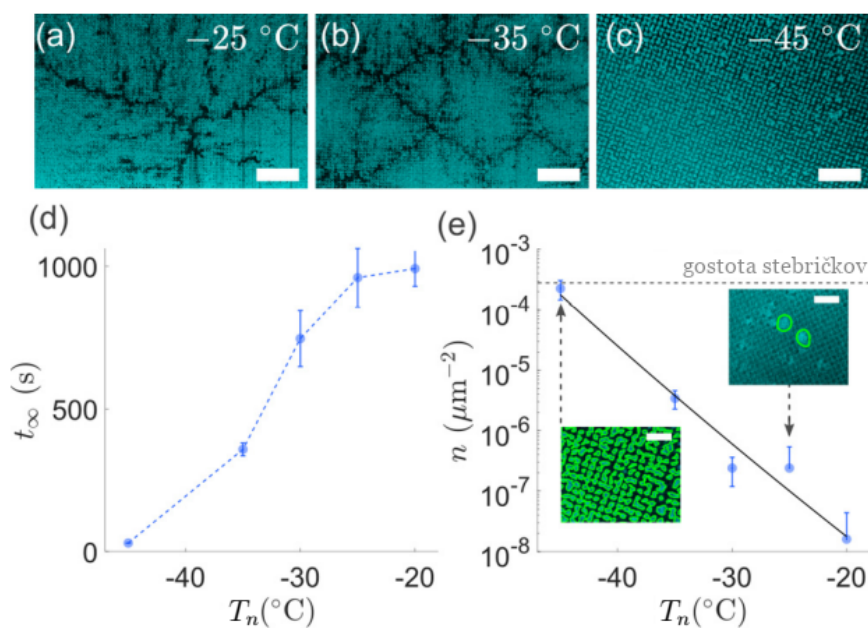


okoljskega plina. Kot rezultat dobimo zmrzino krošnjaste oblike. Daljše veje so nastale z uspešnim povezovanjem kapljic z ledenimi mostovi. Robovi teh vej so slepe ulice, kjer takšno povezovanje ni bilo več mogoče. Kot smo omenili že prej, so zmrzline v tem srednjem režimu fraktalne oblike. To je seveda mišljeno do neke razumne skale, saj smo v fiziki, v nasprotju z matematiko, omejeni z velikostjo gradnikov sistema.

### 3.4 Širjenje pri različnih temperaturah

Da bi razumeli vpliv temperature, so spreminjali nastavljeno temperaturo površine  $T_n$  med  $-45\text{ °C}$  in  $-20\text{ °C}$ . Pri nižjih temperaturah površine je plin bolj prenasičen z vodo glede na površino. Zaradi tega se na površini ukapljevini več vode. Tako smo zmožni regulacije količine tekoče vode na površini preko  $\eta$  in  $T_n$ . S spreminjanjem temperature pridemo do podobnih učinkov na zmrzovanje, kot smo jih dobili v prejšnjem podpoglavju s spreminjanjem vlažnosti atmosfere.

Za ta del raziskave je bila vhodna vlažnost  $(28 \pm 1)\%$ . Za takšno vlažnost je rob zmrzlin dokaj gladek, kot lahko vidimo na sliki 6e. Za vse preizkušene temperature je tvorba zmrzlin potekala bolj po načinu uspešnega povezovanja ledenih mostov kot pa po vmesnem načinu. To pomeni, da se je tvorilo malo suhih domen in da je slana pokrila večino opazovanega območja. Fraktalnost nastalih vzorcev je pri tej konfiguraciji manj izrazita glede na nižje vlažnosti.



**Slika 10.** Končno stanje slane za vhodno vlažnost plina  $(28 \pm 1)\%$ . Nastavljena temperatura površine  $T_n$  je (a)  $-25\text{ °C}$ , (b)  $-35\text{ °C}$  in (c)  $-45\text{ °C}$ . Za vse tri temperature je označena razdalja  $500\text{ }\mu\text{m}$ . (d) Odvisnost časa  $t_\infty$  od nastavljene temperature  $T_n$ . (e) Površinska številna gostota jeder slane,  $n$ , v odvisnosti od  $T_n$ . Na dodanima prikazoma površine za nastavljeni temperaturi  $-25\text{ °C}$  in  $-45\text{ °C}$  so z zeleno barvo označeni robovi jeder slane. Pri nižji temperaturi se je tvorilo opazno več jeder. Črtnkana vodoravna črta označuje število stebričkov na površino, kar je tudi zgornja meja za površinsko gostoto jeder. Črna črta prikazuje odvisnost (1). Na obeh prikazih površine je označena razdalja  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Prirejeno po: [2].

Pri nastavljeni temperaturi površine  $-25\text{ °C}$  se je tvorilo več velikih zmrzlin (slika 10a). Vsaka izmed njih je razvila veje, kar vidimo kot nekakšno razčlenjenost zmrzlin. Širjenje je bilo podobno tistemu hitremu s slike 6c, vendar je kazalo značilnosti fraktalnega širjenja s slike 6b. S povečanjem vlažnosti bi prišli do manj fraktalnega, hitrejšega širjenja.

Znižanje nastavljene temperature na  $-35\text{ °C}$  je vodilo v tvorbo več zmrzlin, vendar so bile te manjše (slika 10b). Tudi te so bile razčlenjene.

Za nastavljeno temperaturo površine  $-45^{\circ}\text{C}$  je bila skoraj dosežena limita, pri kateri bi se jedra slane tvorila na vseh stebričkih (slika 10c). V tem primeru kapljice zmrznejo takoj po svoji kondenzaciji, namesto da bi jih čez nekaj časa v fazni prehod spravila naključna motnja. To ustvari skoraj toliko jeder, kot je mikrostebričkov v strukturi.

Ravnovesno stanje je hitreje doseženo pri nižjih temperaturah (slika 10d). Razlog za manjši  $t_{\infty}$  se skriva v povečani površinski številski gostoti jeder slane ( $n$ ). Največji možni  $n$  je omejen s številsko gostoto mikrostebričkov na površini. Izkaže se, da gostoto tvorjenih jeder opisuje odvisnost

$$n \sim \exp[-g(T_n)/k_B T] , \quad (1)$$

kjer je  $T$  temperatura kapljic,  $g(T_n)$  pa aktivacijska energija za potek reakcije, ki znaša približno  $10k_B T$  [2].

#### 4. Transport vodne pare pri zakritih kapljicah

Rast zmrzlin pospeši tvorba ledenih mostov, ki izhajajo iz jeder slane. V tem poglavju bomo naredili hiter pregled transporta vodne pare po našem obravnavanem sistemu. Kot smo že diskutirali, kapljice na površini prekrije silikonsko olje. Zaradi tega je prenos vodnih molekul med kapljicami nekoliko zadušen. Nasičenost plina z vodo je blizu vsake kapljice različna, odvisno od njenega agregatnega stanja. Predstavljajmo si, da imamo na površini dve kapljici. Ena je tekoča, druga zmrznjena. Plin poleg tekoče kapljice ima večjo vsebnost vodne pare kot tisti pri zmrznjeni. Zato prevlada difuzija vodnih molekul v smeri od tekoče kapljice proti zmrznjeni (slika 11a). Vodne molekule se ledeni kapljici priključujejo z gostoto toka

$$J = D \nabla c \cdot \mathbf{n} , \quad (2)$$

kjer je  $\nabla c$  gradient koncentracije vodnih molekul poleg površine jedra,  $\mathbf{n}$  pa je normalni vektor te površine. Čeprav so kapljice tridimenzionalni objekti, je dominantni del masnega toka iz enačbe (2) pri dnu kapljic, torej ob ravnini mikrostebričkov [2]. Kapljice so prekrite s tanko plastjo silikonskega olja, ne glede na to, ali so zmrznjene ali še tekoče. Voda je topna v silikonskem olju, zaradi česar je nekaj prodre iz kapljic v plast olja okoli njih. Na stiku med oljem in kapljico so nato molekule vode v lokalnem ravnovesju. To pomeni, da je tam silikonsko olje nasičeno z vodo. Masni tok od tekoče proti zmrznjeni kapljici se skalira kot

$$J = (c_s^* - \tilde{c}_s) / R , \quad (3)$$

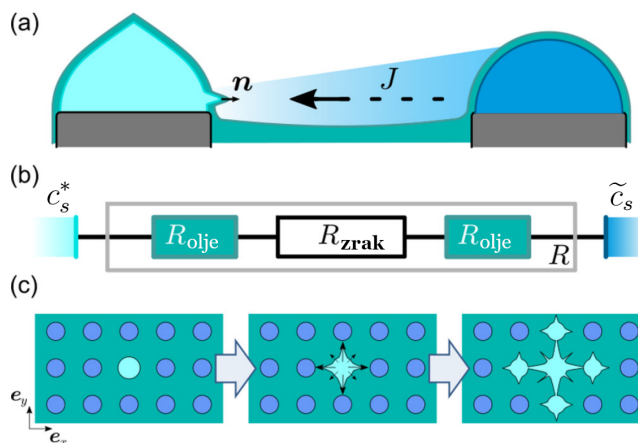
kjer sta  $c_s^*$  in  $\tilde{c}_s$  nasičeni koncentraciji vode ob zmrznjeni in tekoči kapljici, v takem vrstnem redu [2]. V enačbi (3) prepoznamo analogijo z Ohmovim zakonom,  $I = U/R$ . Vidimo, da  $c_s^* - \tilde{c}_s$  predstavlja razliko potencialov (napetost),  $R$  pa upor, ki zavira masni tok. Podobno kot pri Ohmovem zakonu upor izvira iz trkov med delci. Voda različno učinkovito potuje po različnih sredstvih. V našem primeru sta to silikonsko olje in zrak, označimo njuna difuzivna upora z  $R_{\text{olje}}$  in  $R_{\text{zrak}}$ . Da vodna molekula iz tekoče kapljice pride do ledene kapljice, mora prepotovati več sredstev. Najprej mora priti skozi plast silikonskega olja lastne kapljice, nato prepotovati razdaljo med kapljicama skozi zrak, ter na koncu še preiti olje na ledeni kapljici (slika 11a). Ponovno se obrnemo na poznavanje električnega toka in ugotovimo, da imamo opravka s tremi zaporedno vezanimi „upori“ priključenimi na „napetost“  $\Delta c$  (slika 11b). Pri zaporedni vezavi je skupni upor enak vsoti posameznih uporov. Zato je skupni upor za obravnan transport vodnih molekul enak

$$R = 2R_{\text{olje}} + R_{\text{zrak}} ,$$

in hkrati, da zadostimo enačbi (2), enak

$$R = 2 \frac{\delta}{D} + \frac{\delta_{\text{zrak}}}{D_{\text{zrak}}} .$$

Tukaj je  $\delta$  debelina plasti silikonskega olja, pri čemer predpostavljamo, da ima plast enako debelino okrog tekočih in zmrznjenih kapljic,  $\delta_{\text{zrak}}$  pa je zračna razdalja med opazovanima kapljicama. Difuzijska konstanta vode v silikonskem olju je  $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , difuzijska konstanta vodne pare v zraku pa  $D_{\text{zrak}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [2].



**Slika 11.** Difuzijski tok od tekoče proti zmrznjeni kapljici. (a) Shematski prikaz koncentracije vode v plinu med zmrznjeno in tekočo kapljico. Vodne molekule se priključujejo ledeni kapljici in tako tvorijo ledene mostove. Trdna in tekoča kapljica sta obe prekriti s tanko plastjo silikonskega olja. (b) Zaporedje različnih difuzijskih območij, skozi katere morajo vodne molekule iz tekoče kapljice, da se pridružijo zmrznjeni. (c) Povezovanje kapljic z ledenimi mostovi in kvadratni mreži. Vidimo, da izrastki najhitreje rastejo v smeri najbližjih sosedov. Prirejeno po: [2].

Tok med poljubnima kapljicama, ki se nahajata na  $\mathbf{r}_j$  in  $\mathbf{r}_i$ , je

$$J_{ij} = \frac{c_i - c_j}{2 \frac{\delta}{D} + \frac{\delta_{ij}}{D_{\text{zrak}}}} , \quad (4)$$

kjer je  $\delta_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  razdalja med njunima središčema. Tu smo privzeli, da je razdalja med kapljicama dosti večja od njunega premera. Poleg tega nismo upoštevali, da so lahko kapljice druga drugi v napoto. Koncentraciji  $c_i$  in  $c_j$  sta seveda mišljeni kot v enačbi (3). Za zmrznjeno kapljico velja  $c_i = c_s^*$ , za tekočo pa  $c_i = \tilde{c}_s$ . Celoten tok proti kapljici na mestu  $\mathbf{r}_i$  dobimo s seštevanjem prispevkov zaradi vseh ostalih kapljic,

$$J_i = \sum_{j, j \neq i} J_{ij} .$$

To bolje velja na začetku tvorbe ledenih mostov, saj se vodna para akumulira na ledeni kapljici, ki postaja vedno večja. Iz tega razloga je  $\delta_{ij}$  vedno slabši približek za zračno razdaljo med kapljicama  $i$  in  $j$ . Za kaplje, ki so daleč stran, to nima velikega vpliva, za sosednje kaplje pa ga vsekakor ima. To je bila samo ocena za prispevek medkapljicne izmenjave vodne pare k celotnemu toku, ki ga neka zmrznjena kapljica prejema. Ne smemo namreč pozabiti, da zmrzlina prejema vodno paro tudi neposredno iz okoliškega vlažnega zraka, zaradi skupnega vpliva pa imamo na koncu takšno rast ledenih mostov, kot jo vidimo v eksperimentu.

Velikost toka proti zmrznjeni kapljici zaradi posamezne tekoče kapljice v odvisnosti od razdalje med njima je prikazana na sliki 12. Tok smo naredili brezdimenzijski, tako da smo ga pomnožili z  $\delta/(\Delta c D)$ . Pri tem je  $\Delta c$  razlika med nasičenima koncentracijama vode okrog zmrznjene in tekoče kapljice,  $\Delta c = c_s^* - \tilde{c}_s$ . Na abscisni osi imamo brezdimenzijsko razdaljo med kapljicama. Izbrali smo skalo  $\delta D_{\text{zrak}}/D$ .

Tok kapljic, ki so zelo blizu skupaj, je omejen s hitrostjo difuzije vodnih molekul skozi silikonsko olje. To vidimo, če pogledamo limito enačbe (4),

$$\lim_{\delta_{ij} \rightarrow 0} J_{ij}(\delta_{ij}) = \lim_{\delta_{ij} \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{2 \frac{\delta}{D} + \frac{\delta_{ij}}{D_{\text{zrak}}}} = D \frac{\Delta c}{2\delta}.$$

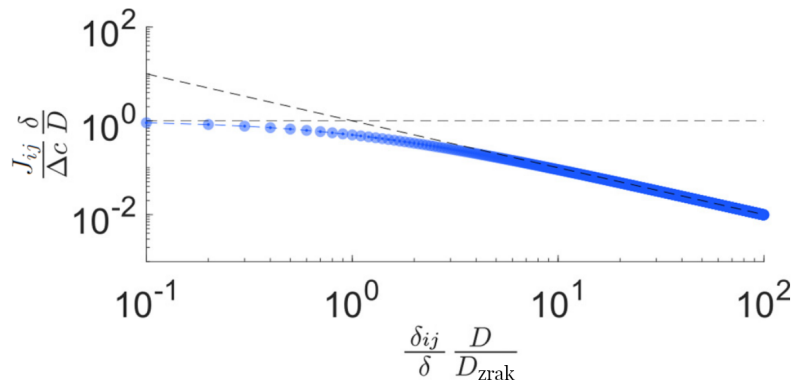
To je razumljivo, saj v enačbi (2) nastopa gradient koncentracije, ki se skalira kot

$$\nabla c \sim \frac{dc}{dx} \sim \frac{\Delta c}{2\delta},$$

kjer je  $2\delta$  razdalja med skoraj dotikajočima se kapljicama, saj je vsaka obdana s plastjo olja debeline  $\delta$ . V obratnem skrajnem primeru, v limiti zelo oddaljenih kapljic, velja

$$\lim_{\delta_{ij}/\delta \rightarrow \infty} J_{ij}(\delta_{ij}) = D_{\text{zrak}} \frac{\Delta c}{\delta_{ij}}.$$

Transport je omejen v glavnem z zračno razdaljo, efekta prekritosti kapljic s silikonskim oljem niti ne opazimo. Vendar obravnava zelo oddaljenih kapljic ni preveč smiselna, saj v tem primeru zmrznjena kapljica gotovo prejema večji tok kar neposredno od vlažnega plina. Ključna ugotovitev tukaj je bila, kako zmrznjena kapljica raste hitreje zaradi okoliških tekočih kapljic, ker od njih prejema nezanemarljiv tok vodne pare.



**Slika 12.** Brezdimenzijski tok vodne pare med tekočo in zmrznjeno kapljico v odvisnosti od (brezdimenzijske) razdalje med njima, na primeru mreže, pri kateri se sosednji stebrički nahajajo na (brezdimenzijski) razdalji 0.1. Predstavljamo si, da imamo na celotni površini samo eno zmrznjeno kapljico. Opazujemo tok, ki ga tekoča kapljica (ki leži na nekem stebričku) pošilja proti njej. Z modrimi pikami so označeni tokovi kapljic, ki so od zmrznjene oddaljene za večkratnik mrežne konstante,  $\delta_{ij} = m \cdot 0.1$ ,  $m \in \mathbb{N}$ . S horizontalno črtkano črto je na sliki označen največji tok, ki ga lahko posamezna tekoča kapljica pošilja zmrznjeni glede na svojo lego. Ta seveda pripada tekočim kapljicam, ki so najbližje sosede zmrznjeni. Poševna črtkana črta označuje prispevek posameznih zelo oddaljenih tekočih kapljic. Obe osi sta v logaritemski skali. Prirejeno po: [2].

Model razloži osnovni princip širjenja zmrzlin preko ledenih mostov. S tem razumemo tudi razlog za nastanek jarkov med zmrzlinami na slikah 6c, 10a in 10b. Ne moremo pa razložiti vseh strukturnih fines ki nastajajo, saj so v igri še defekti in stohastični procesi.

## 5. Zaključek

Površinsko širjenje zmrzlin je kompleksen proces, ki ga znanstveniki šele začenjajo dobro razumevati. Lahko je zelo nepredvidljiv, saj nanj vpliva mnogo dejavnikov. Med njimi so temperatura in vlažnost atmosfere, oblika površine, vrsta materiala iz katere je sestavljena ter njena temperatura. Zamislimo si lahko poljubno bolj zapletene primere z bolj eksotičnimi parametri.

Študij širjenja zmrzlin je pomemben tudi z aplikativnega vidika, saj lahko z boljšim razumevanjem le-tega preprečimo ali vsaj omilimo škodo, ki jo slana povzroča infrastrukturi. Razvoj na tem področju bi bil še posebej pomemben za daljnovode in vetrnice. Zanj bodo poleg poglobljenega teoretičnega znanja pomembne tudi računalniške simulacije, s katerimi bomo lahko razvili naprave in infrastrukturo, ki bodo odporne proti slani in tako tudi bolj zanesljive pozimi.

## 6. Zahvala

Zahvaljujem se prof. dr. Simonu Širci za mentorstvo pri nastajanju članka.

## LITERATURA

- [1] Wikipedia, *Frost*, *Wikipedia, the free encyclopedia*, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Frost&oldid=1103159335>, 2022, [ogled: 5. 3. 2022].
- [2] Lukas Hauer, William S.Y. Wong, Azadeh Sharifi-Aghili, Lou Kondic, and Doris Vollmer, *Frost spreading and pattern formation on microstructured surfaces*, *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **104** (2021), no. 4.
- [3] Jonathan B. Boreyko and C. Patrick Collier, *Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces*, *ACS Nano* **7** (2013), no. 2, 1618–1627.
- [4] Wikipedia, *Photolithography*, *Wikipedia, the free encyclopedia*, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photolithography&oldid=1106162782>, 2022, [ogled: 22. 4. 2022].
- [5] ———, *Laser-induced fluorescence*, *Wikipedia, the free encyclopedia*, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Laser-induced%20fluorescence&oldid=1042957443>, 2022, [ogled: 5. 3. 2022].
- [6] Vesna Iršič, *Fraktalna dimenzija*, *Revija Matrika* **2** (2015), no. 1.
- [7] David Ehrenstein, *Spreading frost under microscope*, <https://physics.aps.org/articles/v14/138>, oktober 2021, [ogled: 4. 5. 2022].
- [8] J. Guadarrama-Cetina, A. Mongruel, W. González-Viñas, and D. Beysens, *Percolation-induced frost formation*, *EPL (Europhysics Letters)* **101** (2013), no. 1, 16009.