

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201805022

www.dxxh.pku.edu.cn

导致冰面极低摩擦系数的原因：研究进展及模型分析

王广振, 王文亮, 高欣, 张树永*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 低摩擦系数是冰的重要特性。人们将冰面的低摩擦系数归因于冰表面存在液态水。本文首先综述了液态水产生的三大假说, 通过计算证明压力融解和摩擦融解并非冰面具有低摩擦系数的主要原因。通过分析前人结果, 进一步明确冰表面存在液态水并非冰面低摩擦系数的唯一原因。提出在冰的表面存在由冰晶和液态水构成的过渡层结构的新模型, 指出过渡层中小冰晶在受力切线方向上的水平滑动或者滚动, 以及液态水的润滑都是冰面低摩擦系数的原因。

关键词: 冰面; 低摩擦系数; 冰表面结构; 过渡层

中图分类号: G64; O647; O6-1

Reasons for the Low Frictional Coefficient of Ice Surface: Progress and Model Analysis

WANG Guangzhen, WANG Wenliang, GAO Xin, ZHANG Shuyong *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China.

Abstract: Low friction is the most outstanding feature of ice surface. The existence of liquid water on ice surface, which serves as lubricant, has been taken as the main cause for its low friction. Three main hypotheses for the formation of liquid water on ice surface were introduced and analyzed. It was found that the pressure-melting, friction heat-melting and pre-melting theories cannot give satisfactory explanation to all facts. Based on the previous studies, it was clear that the formation of liquid water was not the only reason for explaining the low friction of ice. A new model that there is a transition layer with small ice particles and liquid water forming a gel-like amorphous structure on the ice surface is proposed. Owing to the weak interaction between these small ice particles, they can easily slide or rotate along the shear direction and thus reduce friction. Both the rotation of ice particles and lubrication of liquid water benefit excellent slipperiness of ice surface.

Key Words: Ice surface; Low frictional efficient; Surface structure of ice; Transition layer

1 引言

冰是水的固态形式, 其最显著的特征就是表面异常的“滑”, 即冰面摩擦系数极低。冰的这一特性在给人们带来冰上运动乐趣的同时, 也给人们带来了诸多困扰, 如冰雪路面导致行车困难和交通事故频发等。目前人们的研究沿着两个完全相反的方向进行: 一是使冰变得更滑, 二是防滑。这两方面的研究都以明确冰面润滑的原因为基础, 而这恰恰给科学家带来一个百思不得其解的科学难题——究竟是什么因素导致冰面具有如此低的摩擦系数?

当两个固体表面接触时, 接触面的摩擦系数由两个相互接触的表面共同决定。当一个物体与冰面接触时会出现三种情况: 一是冻结在一起无法分开, 此时显然不能讨论摩擦系数问题; 二是极度

收稿: 2018-05-14; 录用: 2018-06-11; 网络发表: 2018-06-20

*通讯作者, Email: syzhang@sdu.edu.cn

粗糙的表面与冰面接触, 比如冰雪天在汽车轮胎上安装的防滑链、采用大花纹鞋底的防滑鞋和带钉子的登山鞋等, 主要通过人为增大摩擦力来防止打滑; 在冰面上撒沙子, 也是增加阻力的有效手段, 在公路防滑中经常使用; 三是表面平整光滑的物体与冰面接触, 如滑雪板、冰刀、冰车、冰爬犁等, 此时物体与冰面的摩擦系数极小, 是人们最关注的情况。

为了解释冰面低摩擦系数的原因并改善冰的润滑性能, 人们开展了不少研究。由于研究过程往往会对冰的表面状态产生一定程度的影响, 因此可以用来表征冰面结构的方法十分有限, 这给相关研究带来不少困难。但人们依然提出了一些假说, 试图给出一些合理的解释。目前被普遍接受的解释就是冰的表面存在一层液态水, 这层液态水发挥了润滑剂的作用。但对于这层水产生的原因则存在很大争论。本文在综述相关假说的基础上, 提出了一个全新模型, 能够更好地解释冰面润滑的原因。

2 冰面水层形成机制

Faraday 最早提出在冰的表面存在液态水^[1]。1850 年, Faraday 在伦敦皇家学会做了一个演示, 他将 2 块冰压在一起, 经过一段时间后, 两块冰会冻结为一个整体。Faraday 将该现象归因于冰表面存在的液态水在加压时发生了黏连和冻结。至于这层液态水是如何形成的, 历史上先后出现过多种解释。

2.1 压力融解说

1850 年 Thomson 发现了熔点和压力的线性关系。1886 年 Joly 将该原理应用于解释冰的润滑现象, 建立了“压力融解说”(pressure-melting theory)。Joly 的计算表明, 当冰面压力达到 4.72×10^7 Pa 时, 冰的熔点可降低到 -3.5°C ^[2]。如果此时气温高于 -3.5°C , 则冰会在冰刀的压力下融化为水并起到润滑作用。当滑冰者离开这一区域时, 融化的水会重新凝结成冰。“压力融解说”曾经在很长时间内作为压力对熔点影响的案例出现在国内外的物理化学教材中, 如一本教学参考资料取冰刀的长度为 7.62 cm, 宽度为 0.0245 mm, 由此计算的压强为 1.575×10^8 Pa, 得出冰的熔点会相应降低 10.95 K 的结论^[3]。

问题在于, 上例中冰刀的长度和宽度并不符合实际。冰刀的长度通常大于运动员的脚长, 而宽度一般在 1.4–2.4 mm。即冰刀底部是一个狭窄的平面而非刀锋。如果我们取冰刀的长度为 40 cm, 宽度为 1.5 mm^[3], 滑冰者体重为 60 kg, 假设滑冰者在滑冰时单脚接触冰面, 则冰刀施加在冰面的压强(p)仅为 9.81×10^5 Pa。依据克拉佩龙方程^[4,5],

$$\Delta p = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T}{T_1} \quad (1)$$

其中, ΔH_m 为纯物质的摩尔相变焓, ΔV_m 为纯物质的摩尔体积变化量, T_1 为水在标准压力下的凝固点。

$$\begin{aligned} \Delta V_m &= V_m(\text{l}) - V_m(\text{s}) = 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \left(\frac{1}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1}{920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right) \\ &= -1.565 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

代入 1 mol 冰-水的体积变化量 ΔV_m , 以及冰的熔化焓 $\Delta H_m = 6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 正常冰点 $T_1 = 273.15 \text{ K}$, 可得 $T = 273.08 \text{ K}$ 。这表明, 对于一个标准体重的运动员, 即使只用一只冰刀站在冰面上, 施加在冰面的压力也只能使冰的熔点下降约 0.07 K。而目前滑冰场的温度大多低于 -5°C (对于花样滑冰, 最适宜的温度是 -5.5°C ; 而对于冰球运动, 最适宜的气温是 -9°C), 所以冰刀产生的压力并不足以使冰熔融。另外, 人们还发现, 即使在 -30°C 以下, 冰面仍然具有润滑的性质。这显然无法用“压力融解说”进行解释。

实际上, 早在 1891 年, 即“压力融解说”提出 5 年之后, Wood 已经发表论文指出该理论的问题。遗憾的是, 直到今天仍然有教材和教师沿用“压力融解说”解释滑冰的原理。另外, 当人们穿着普通鞋子或者乘坐冰车、冰爬犁时, 并不会产生如冰刀那么大的压力, 但依然能感觉到冰面的润

滑。这表明压力融解并非冰面润滑的主要原因。

2.2 摩擦融解说

“摩擦融解说”最早是由 Bowden 和 Hughes 于 1939 年提出的^[6]。他们通过计算证明冰刀产生的压力不足以使冰在低温下融解,“压力融解效应”只在接近冰的熔点时才存在。Angel Peña 也将滑冰选手在冰面上滑行时冰刀与冰面快速摩擦所产生的热量作为冰融解的主要原因。之后 Colbeck^[7-9]证明当冰刀划过冰面时,冰刀的温度会升高,且随着滑行速度的增加,温度升高更加显著。这与“压力融解”导致冰融化时伴随温度降低相抵触,进一步支持了“摩擦融解”的观点。

根据实验测定,钢与冰之间的滑动摩擦系数 $\mu=0.02$ 。在体重 60 kg 的运动员产生正压力(F)的情况下,对应的滑动摩擦力 f 为:

$$f = \mu F = 0.02 \times 60 \text{ kg} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 11.772 \text{ N} \quad (3)$$

则冰刀每滑动 1 m 所做的功为:

$$W_f = f \times l = 11.772 \text{ N} \times 1 \text{ m} = 11.772 \text{ J} \quad (4)$$

该功以摩擦热的形式释出。查表可得冰的摩尔熔化热为 $6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 假设摩擦热全部用于冰的融解,则融解冰的质量为 0.035 g, 如果水的密度近似取为 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 则其折合体积约为 0.035 mL。当滑行距离为 1 m 时,按照冰刀宽度 1.5 mm 计算,需要润滑的面积为 0.0015 m^2 ,则充当润滑膜的水层厚度只有 $23.3 \mu\text{m}$ 。

通常情况下,光滑固体表面的粗糙度为几十到几百微米,如果水膜厚度不能超过这个高度,则润滑作用会大打折扣。 $23.3 \mu\text{m}$ 的液膜已经接近产生良好润滑的液膜厚度的下限。而实际上,由于钢的导热系数远远大于水和冰的,摩擦所生成的热更易被冰刀传导并散失到大气中,因此作为润滑剂的水的体积要远小于上述计算值,这可能导致无法形成足够厚度的润滑层。此外,冰刀在摩擦之初会产生一个较大的摩擦力,但随着冰的融化,冰刀和冰面之间的动摩擦系数会大大减小,所产生的摩擦热会更少^[10],此时水层的厚度会远远小于 $23.3 \mu\text{m}$ 。这显示出“摩擦融解说”的局限性。

2.3 表面融化说

“表面融化说”(pre-melting)最早是由 Faraday 于 1859 年提出的^[2]。但 Thomson 随后指出, Faraday 的实验恰恰说明是加压导致了冰的融解和温度的降低致使冰块冻结在一起^[2,11]。Faraday 随后回应说,该过程可能与水的过冷(supercooling)有关^[12,13]。1860 年, J. Willard Gibbs 撰文支持了 Faraday 的观点,但这一观点仍然没有撼动“压力融解说”的地位。直到 1949 年 Gurney 再次指出冰表面存在固有液膜,并指出冰的表面分子由于受力不均衡而变得不稳定,而这正是冰表面形成液体水的原因^[14]。之后“表面融化说”才逐步为人们所接受^[2]。

之后的研究使“表面融化说”进一步发展。1951 年, Weyl 进一步指出,冰表面的分子和体相分子不同,因此构成了 Faraday 所说的液态水层^[15]。1961 年 Hosler 指出,这层水膜的厚度可以抵消冰面的粗糙度使冰面变得更加平滑。实验还表明,当温度高于 $-22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力为水的饱和蒸气压时,冰的表面的确存在一薄层永远不会凝固的水^[16]。1969 年, Orem 通过吸附实验证明,当温度高于 $-36 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,冰表面的确存在液态水^[2,17]。人们还采用不同的方法对冰面水层的厚度进行了测量,发现水层厚度大约在 1–100 nm 之间,即几十到上千层水分子的厚度^[2]。1987 年 Kvividze 等^[2,18]通过核磁共振证明,冰表面的水在 -20 – $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内,其转动频率是冰中水分子的 10^5 倍,是液体水的 $1/25$ 。这说明薄层中的水介于液态水和固态冰的中间状态。

相对而言,采用“表面融化说”解释冰表面存在液态水比“压力融解说”和“摩擦融解说”更加合理,也得到了相关实验的支持,在一定程度上解释了冰表面润滑的原因,因此得到学术界的普遍认可。

2.4 综合模型的提出

应该说,在不同的温度下,上述三个模型都可能存在并发挥作用,但都无法解释全部实验事实。为此, van Leeuwen 将“压力融解说”和“摩擦融解说”结合,对滑行速度、温度等对压力和摩擦

力的影响进行了讨论^[19]。Lozowski 等也提出了一个新模型,综合考虑了压力融解、摩擦融解、冰的传热、水的挤出等因素,讨论了滑板的尺寸、滑行速度、冰的温度等因素的影响^[20]。与已有模型比较,这一模型能够更好地说明冰的主要物理特性。

2.5 已有模型存在的问题

上述假说和模型都试图说明冰面存在液态水的原因,其前提是认为冰表面存在液态水是冰面润滑的根本原因。实际上,水只能促进润滑而并不是润滑的全部,通过比较玻璃或者云母可以说明这一点。

云母的表面可以达到原子级平整,而浮法玻璃的表面也异常平整,都属于表面粗糙度非常低的体系。当云母和浮法玻璃表面被水润湿时,其摩擦系数确实会下降,但仍然远远高于冰面的摩擦系数。这表明,冰表面平整、存在水层是冰面润滑的必要条件而非充分条件。

实际上,冰在不同的温度下会显示出不同的特性。例如,人们发现 $-5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时冰面较软,滑行速度平稳;而 $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时冰面比较硬,滑行更快。所以花样滑冰的适宜温度是 $-5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,而冰球运动的适宜温度为 $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[2]。

一个成功的模型应能解释上述事实,但非常遗憾的是,上述4种模型都无法给出对这几个现象的圆满解释。

3 润滑原理分析与新模型的提出

3.1 润滑原理分析

当两个固体表面接触时,为了降低2个表面间的摩擦系数可以采取的措施包括:①减小表面的粗糙度,防止物理嵌合作用的发生;②采用液体或者固体润滑剂,尽可能填充表面可能存在的凹凸结构(减小表面粗糙度),进一步减小物理嵌合的可能性;③液体或者固体润滑剂本身分子间作用力小,层与层之间的滑动阻力很小;④在两个固体表面之间引入滚珠,将固体表面之间的相对运动由平移转化为转动。石墨、 MoS_2 等具有层状结构的物质之所以具有润滑性质,与它们属于层状结构且层与层之间的作用力属于分子间力,允许层间相对滑动有关。这与上述的③有关。

上述这些措施,在滑冰中都有应用。例如,滑冰场的冰面都经过特殊处理以保持平整。实验还证明冰面本身具有自修复性质:冰刀划过留下的痕迹可以缓慢消失。另外,冰刀需要经常打磨以去除毛刺和损伤,保证冰刀表面平整光滑。滑冰场的温度一般控制在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,容易保持表面液态水的存在,使冰面保持润泽;而无论是冰刀的静压还是摩擦力的存在,都有助于在冰刀和冰面之间形成水膜,填补冰表面的不平整区域。另外,水分子之间仅存在氢键等弱相互作用,水分子间发生相对位移时阻力较小。最后一个因素在以往的模型讨论中均无涉及,而我们认为这可能是冰面呈现极低摩擦系数的重要原因之一。

3.2 冰面润滑的新模型

我们认为,Kvlividze 等^[2,18]的研究充分证明,冰面的水层并非纯水,而是冰水混合物,并可能随着距离冰面距离的增加,其组成和结构发生连续的梯度变化,即在冰面和大气之间存在一个梯度变化的过渡层,如图1所示。

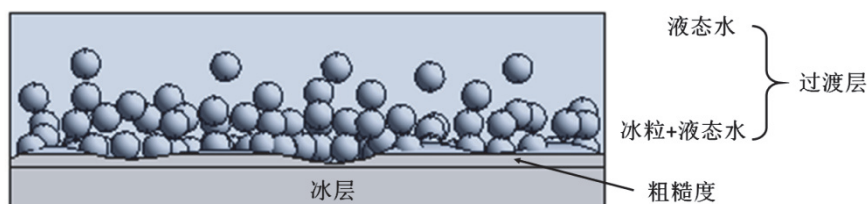


图1 冰-冰水混合物-水层过渡层示意图

图1模型显示,这个过渡层可以大致分为2层,靠近冰面的为冰-水混合物层,其中的冰以微小的颗粒(冰晶)形式存在,冰粒间通过弱相互作用(范德华力或者氢键)结合构成一个疏松多孔的结构,将部分液态水包裹在其中,形成一种类似凝胶的结构;其最外层则是一薄层液态水,其厚度与温度等因素有关。该过渡层呈现梯度变化,即越靠近冰面,过渡层中冰粒的含量越多,而越靠近空气,水的含量越高。随着温度或者气压的降低,过渡层中冰的含量逐渐增多而水的含量逐步降低。当温度低于 -36°C 时,冰面完全凝结为固体,但表面的冰呈现无定形状态,与内部冰的结构仍有所不同^[21, 22]。参见图2。

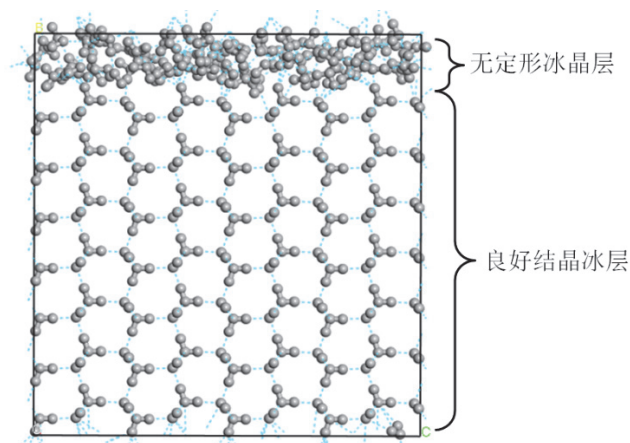


图2 完全冻结的冰及其无定形表面

当温度高于 -36°C 时,表层中处于非晶状态的冰因其表面能较高而首先融化,而结晶度好的冰核则仍保持固体状态,从而构成冰水混合物。由于冰粒之间的作用力十分微弱,加之水的润滑性,导致冰粒间容易产生相对滑动,形成类似滚珠的机制。而由于冰-水混合物层具有一定的致密度,可以很好地填充冰表面可能存在的缺陷或者凹凸,降低表面粗糙度从而防止发生物理嵌合。另外,该层冰粒具有自上而下密度逐渐增加的特性,可以在冰刀的作用下被部分压实,析出部分液态水作为润滑剂。这类似于凝胶的离浆现象,比“压力融解说”和“摩擦融解说”更易产生水膜从而发挥润滑作用。被压实的部分其密度足以承载冰刀的压力,从而防止冰刀直接接触底层结晶的冰面,且压实层中的冰粒仍然可以相对滑动,保持滚珠机制。由于过渡层中的冰粒可以在冰刀划过时沿着冰刀运动方向滚动,可以使冰刀和冰之间的相对运动从平动变为滑动,故可进一步减小摩擦阻力。这也可以解释为什么在冰表面覆盖一薄层雪时摩擦系数特别低的原因。见图3。



图3 冰粒滚动示意图

4 结语

目前,对于导致冰面低摩擦系数特征的机制科学界尚无定论。我们对现有的三个解释冰面存在液态水的理论进行了分析,指出这些理论无法解释全部实验事实。在综合分析润滑机制并结合已有实验观察的基础上,我们提出了冰-水混合物过渡层模型,能够较好地解释已知的实验事实。

参 考 文 献

- [1] Amit, G. *New Scientist* **2015**, 227 (3037), 38.
- [2] Rosenberg, R. *Physics Today* **2005**, 58 (12), 50.
- [3] 印永嘉, 王雪琳, 奚正楷. 物理化学简明教程例题与习题. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 181.
- [4] 周骥. 速滑冰刀的参数化设计及摩擦特性分析[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [5] 余端略. 景德镇高专学报, **2004**, 19 (4), 23.
- [6] Bowden, F. P.; Hughes, T. P. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1939**, 172 (949), 280.
- [7] Colbeck, S. C.; Richtermenge, J. A.; Colveck, S. C.; Jezek, K. C. *Rev. Geophys.* **1991**, 29 (51), 218.
- [8] Colbeck, S. C. *Am. J. Phys.* **1995**, 63 (10), 888.
- [9] Colbeck, S. C.; Najarian, L.; Smith, H. B. *Am. J. Phys.* **1997**, 65 (6), 488.
- [10] Persson, B. N. J. *J. Chem. Phys.* **2015**, 143 (22), 1.
- [11] Thomson, J. *Proc. R. Soc. Lond.* **1859**, 10, 151.
- [12] Faraday, M. *Philos. Mag. Ser.* **1859**, 4 (17), 162.
- [13] Faraday, M. *Proc. R. Soc.* **1860**, No. 10, 440.
- [14] Gurney, C. *Proc. Phys. Soc. Ser. A* **1949**, 62 (358), 639.
- [15] Weyl, W. A. *J. Colloid Sci.* **1951**, 6 (5), 389.
- [16] Hosler, C. L.; Hallgren, R. E. *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, No. 30, 200.
- [17] Orem, M. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31 (2), 278.
- [18] Kvlivdze, V. I.; Kiselev, V. F.; Kurzaev A. B.; Ushakova, L. A. *Surf. Sci.* **1974**, 44 (1), 60.
- [19] van Leeuwen, J. M. J. *Scipost Phys.* **2017**, 3 (6), 1.
- [20] Edward, L.; Krzysztof, S.; Louis, P. *J. Offshore and Polar Engin.* **2014**, 24 (1), 52.
- [21] Persson, B. N. J. *J. Chem. Phys.* **2015**, 143 (22), 224701.
- [22] Oxtoby, D. W. *Nature* **1990**, 347 (6295), 725.