

УДК 539.37:537.221

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ РАСТУЩЕГО ПОЛИКРИСТАЛЛА ЛЬДА С ПАРАМЕТРАМИ СПЕКТРА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭМИССИИ В ДИАПАЗОНЕ 20-10⁴ Гц

© А.А. Шибков, М.А. Желтов, М.А. Татарко, Е.А. Мишалуев

Shibkov A.A., Zheltov M.A., Tatarco M.A., Mishaluev E.A. Relationship between the polycrystal ice growth and the electromagnetic emission parameters in the frequency range 20-10⁴ Hz. Relationship between the polycrystal structure of the growth ice and the electromagnetic emission spectral parameters in the frequency range 20-10⁴ Hz was investigated. We discovered that the of distilled water freezing is accompanied by electromagnetic wave emission (EME) in 20-10⁴ Hz range. EME is the sequence of electric potential discrete pulses induced on a capacitive probe disposed close to freezing sample. We found good correspondence between time dependence of EME pulse amplitude sum and solid phase fraction volume. Besides there existed quantitative correlation between the total amount of pulses, accumulated in certain moment of time and number of grains of the growing ice polycrystal and also between distribution function of pulse amplitudes and ice grains sizes. We assume that the EME pulses correspond the growth of each grain and that the sequence of pulses displays stepped nature of the polycrystal growth.

Систематическое изучение электрических явлений, сопутствующих фазовым превращениям, особенно кристаллизации прозрачных диэлектриков, началось после открытия в 1945 г. Рибейро [1], а затем Воркманом и Рейнольдсом [2] термодиелектрического эффекта - возникновения значительной, до сотен вольт, неравновесной межфазной разности потенциалов в системе лед-вода. К настоящему времени обнаружен ряд нестационарных электромагнитных явлений (импульсное радиоизлучение в диапазоне частот 0,1-1,0 МГц, криоллюминесценция в инфракрасной и видимой области спектра и др.), сопровождающих замерзание водных растворов и ряда неорганических и органических жидкостей [3 - 7]. В [8] нами зарегистрирована низкочастотная (0,1-10⁵ Гц) электромагнитная эмиссия (ЭМЭ) при кристаллизации дистиллированной воды. Она имела непрерывную (в виде шума) и дискретную (в виде одиночных импульсов) компоненты и была обусловлена флуктуациями фронта кристаллизации. Таким образом, рост кристаллов льда из расплава (воды) сопровождается весьма сложным широкополосным электромагнитным излучением в диапазоне 0-10¹⁴ Гц.

В работах, посвященных изучению электрических явлений при кристаллизации, однако, отсутствует структурный аспект. В то же время хорошо известно, что поликристаллический лед, обычно образующийся в экспериментах такого рода, характеризуется широким спектром структурных элементов различного масштаба, зависящим от термодинамических условий охлаждения. Представляется необходимым сопоставление параметров спектра сигналов ЭМЭ со спектром событий эволюции элементов структуры кристаллизующегося льда, определяемого характерными временами зарождения и роста зерен различной геометрии - игл, дендритов, элементов финговой структуры, их динамического взаимодействия, столкновения, трения и т. д. Поэтому цель настоящей работы заключалась в сопоставлении параметров спектра ЭМЭ в ранее неисследованном диапазоне

частот 20-10⁴ Гц с особенностями структуры растущего из дистиллированной воды поликристалла льда.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На предметное стекло (1) микроскопа (2), термостатированного при -10° С, шприцем вводилась проба дистиллированной воды (3) объемом 1 мл в форме диска диаметром 20 мм. Потенциал нестационарного электрического поля измерялся емкостным зондом площадью 2 см² (4) с отверстием для наблюдения в проходящем свете процесса кристаллизации (рис. 1). Канал регистрации электрического сигнала, состоящий из широкополосного предусилителя (5) ($R_{вх} = 5 \cdot 10^9$ Ом, $C_{вх} = 20$ пФ), аналого-цифрового преобразователя с тактовой частотой 25 кГц (6) и компьютера IBM PC 486 (7), позволял непрерывно в ходе кристаллизации измерять и статистически обрабатывать сигналы ЭМЭ с амплитудой выше 3 мкВ, в полосе частот 20-10⁴ Гц.

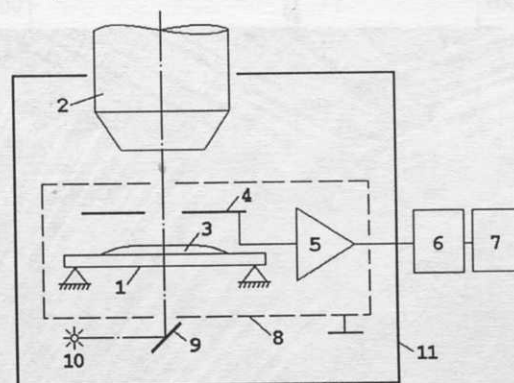
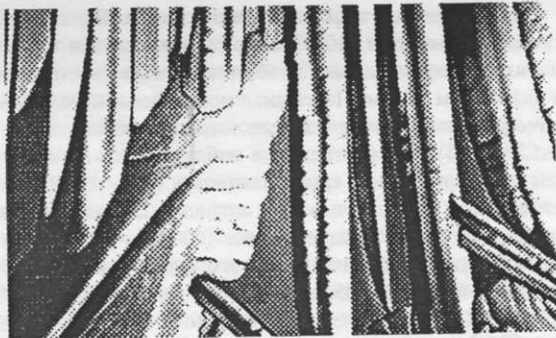


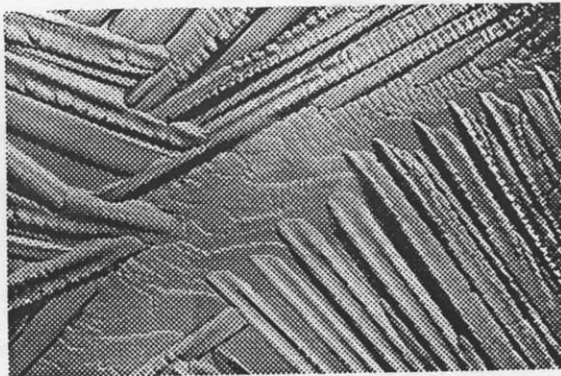
Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - предметное стекло, 2 - микроскоп, 3 - образец, 4 - емкостный зонд в форме плоского кольца, 5 - предусилитель, 6 - АЦП, 7 - компьютер, 8 - стальной экран, 9 - зеркало, 10 - источник света, 11 - криостат.

Подобная экспериментальная методика отличается от использовавшейся в [4] для регистрации радиоизлучения селективными вольтметрами своей широкополосностью и возможностью анализировать реальную форму электрических импульсов. Кроме того, отсеивание постоянной составляющей сигнала позволяет существенно повысить чувствительность к более тонким электрокинетическим явлениям, по сравнению с электрометрическими измерениями межфазных потенциалов [9]. Наконец, бесконтактность метода избавляет от необходимости учитывать искажения сигнала на низких частотах вследствие процессов перезарядки барьерных емкостей типа электрод/расплав, электрод/лед из-за разной природы носителей в этих проводниках [10].

Визуальные наблюдения показывают, что кристаллизация воды происходит преимущественно за счет гетерогенного зарождения монокристаллических игл, реже дендритов, которые растут от периферии к центру со скоростью $\sim 10^{-3}$ м/с и "сталкиваются" в центральной области, образуя характерную игольчатую структуру поликристаллического льда (рис. 2). Кинетическую картину кристаллизации следует дополнить образованием и движением со скоростями $\sim 10^{-2}$ м/с многочисленных ступенек роста высотой $\sim (10-50)$ мкм на поверхности игл. Учитывая размеры этих элементов структуры (длина иглы $(1-6) \cdot 10^{-3}$ м, расстояние между крупными ступеньками $(2-4) \cdot 10^{-4}$ м), следует ожидать, что частотный спектр событий, связанных с их эволюцией и взаимодействием друг с другом, находится, по крайней мере, в интервале $10^{-1}-10^3$ Гц.



а)



б)

Рис. 2. Типичная структура поликристаллического льда на начальной (а) и конечной (б) стадиях кристаллизации.

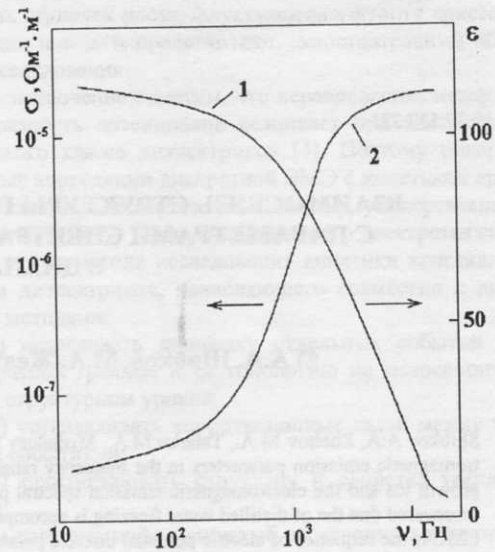


Рис. 3. Частотная зависимость электропроводности σ (1) и диэлектрической проницаемости ϵ (2) при -10°C [11].

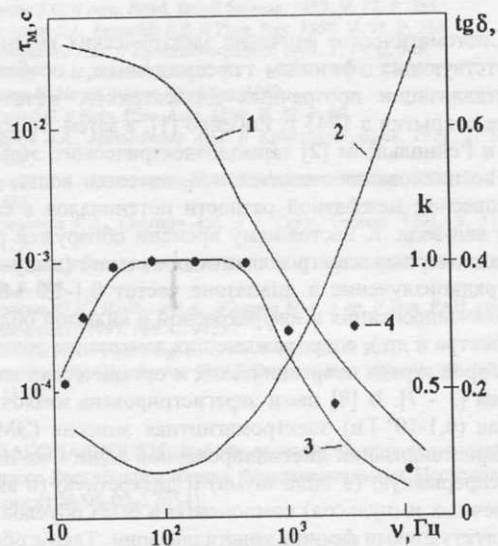


Рис. 4. Частотные зависимости максвелловского времени релаксации τ_M (1), $\text{tg}\delta$ (2), коэффициента передачи K (3), построенные по данным работы [11] и коэффициента передачи K^2 (4) - по данным калибровки канала регистрации ЭМЭ.

Диэлектрические свойства льда обнаруживают удивительную особенность, заключающуюся в том, что он наиболее прозрачен именно в низкочастотной области спектра. Действительно, как известно, электропроводность льда σ в интервале $\nu = 10^{-4}-10^4$ Гц возрастает с ростом частоты ν , а диэлектрическая проницаемость ϵ падает [11] (рис. 3), так что частотная зависимость $\text{tg}\delta$ (который в низкочастотной области стремится к предельному выражению $\text{tg}\delta = \sigma/2\pi\nu\epsilon\epsilon_0$ [12]) имеет минимум вблизи 10^2 Гц, а максвелловское время релаксации $\tau_M = \sigma/\epsilon\epsilon_0$ стремится к значению $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ с в области очень низких частот, при $\nu \leq 10$ Гц (рис. 4). Если характерное время электрокинетического собы-

тия при кристаллизации $\Delta t < \tau_M$, то лед оказывается "прозрачным" в этом частотном диапазоне и временные изменения потенциала зонда $\varphi(t)$ без искажения воспроизводят изменения потенциала электрического поля $U(t)$, генерируемого электрически активной межфазной границей; если $\Delta t > \tau_M$, то $\varphi \sim \partial U / \partial t$, а коэффициент ослабления сигнала вследствие его внутреннего дифференцирования $K = \varphi / U \sim \tau_M / \Delta t$. Для построения частотной зависимости $K(\nu)$ двойной электрический слой у межфазной границы лед-вода моделировался замороженной в лед дипольной антенной в виде плоского конденсатора, питающегося от генератора сигналов Г6-15. На рис. 4 приведена частотная зависимость коэффициента передачи сигнала $K^* = \varphi^* / U^*$, где φ^* - потенциал на зонде, U^* - потенциал на передающей антенне. Видно ее количественное соответствие с кривой $K(\nu)$, построенной обработкой частотных зависимостей $\sigma(\nu)$ и $\epsilon(\nu)$, взятых из работы [11].

Прозрачность льда в области низких частот позволяет считать, что спектр сигналов ЭМЭ в этом частотном диапазоне непосредственно несет информацию о нестационарных процессах эволюции электрически активного фронта кристаллизации.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По форме и амплитуде все сигналы ЭМЭ, сопровождающие кристаллизацию воды, можно разбить на три характерные группы: дискретные импульсы I типа, треугольной формы с временем фронта $t_f \approx 10$ мс и временем спада $\tau \approx 50$ мс и средней амплитудой 40 мкВ образуют самую многочисленную группу - более 90 % всех зарегистрированных импульсов; импульсы II типа, представляющие собой серию из двух разнополярных импульсов по форме близких к импульсам I типа, наблюдались с вероятностью ≤ 10 %; наконец, в редких случаях, особенно на поздних стадиях кристаллизации, возникали короткие, длительностью ~ 1 мс, почти прямоугольные импульсы различной полярности амплитудой $\sim 20-30$ мкВ и временем фронта 40 мкс - импульсы III типа (рис. 5).

С целью выявления соответствия спектра импульсов ЭМЭ с геометрическими характеристиками игольчатой структуры кристаллизующегося льда, последняя фотографировалась через каждые 30 с, и считывалось число импульсов каждого типа, накопленных к моменту времени t , которое затем сравнивалось с полным числом игл $N_i(t)$. Обнаружено количественное соответствие между N_i и числом импульсов I типа N_1 , а также между функциями распределения размеров зерен L и амплитуд импульсов φ (рис. 6, 7). Можно предположить поэтому, что эволюция каждой иглы сопровождается генерированием импульса I типа. Следует отметить, что длительность этих импульсов значительно меньше характерных времен роста зерен ($\sim 3-10$ с) или движения на ее поверхности крупных ступенек ($\sim 0,1-1$ с). Поэтому источниками импульсов I типа могут быть наиболее быстрые события в "биографии" этих объектов, например, зарождение и остановка у препятствия.

Рассмотрим теперь возможные механизмы формирования дискретных импульсов ЭМЭ. Существующие теоретические модели термодиелектрического эффекта, основанные на анализе реакции гидролиза на фронте кристаллизации [13 - 17], являются динамическими и предсказывают зависимость межфазной разности

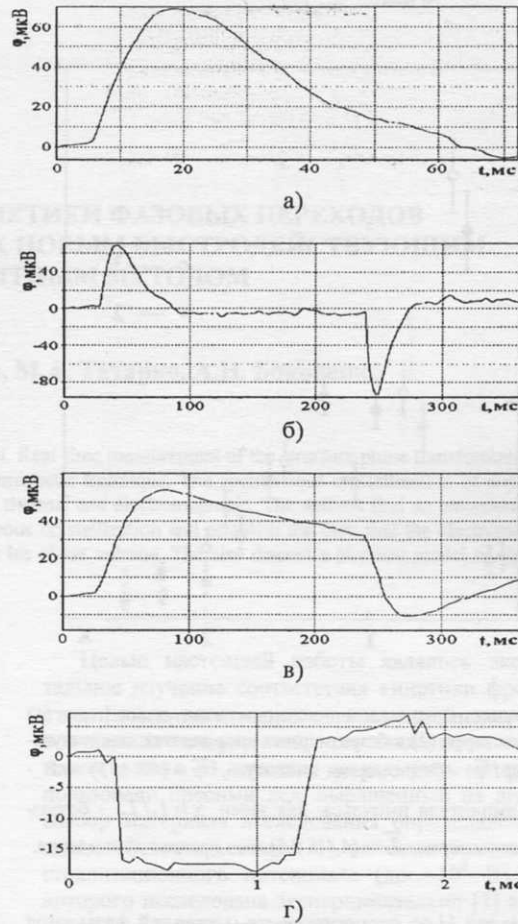


Рис. 5. Типичные импульсы ЭМЭ, сопровождающие кристаллизацию дистиллированной воды: а - импульс I типа, б - импульс II типа, в - импульс, построенный интегрированием по времени импульса II типа, г - импульс III типа.

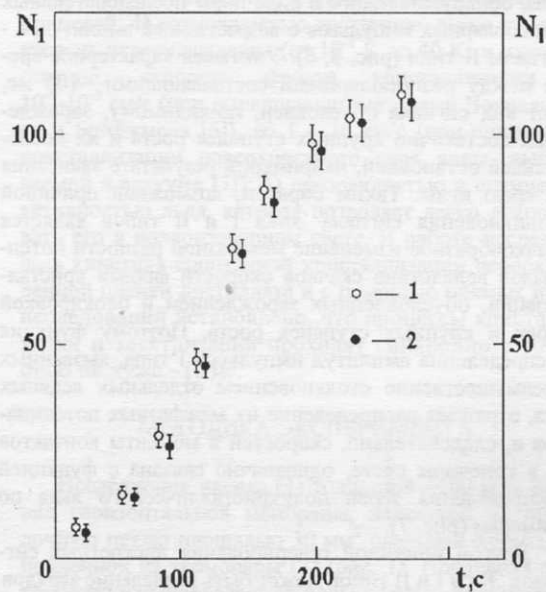


Рис. 6. Временные зависимости числа импульсов I типа N_1 (1) и числа зерен льда N_i (2) в ходе кристаллизации.

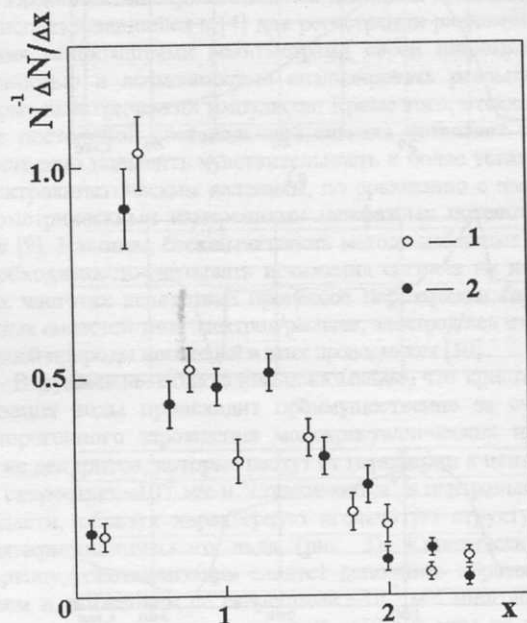


Рис. 7. Функция распределения амплитуд импульсов I типа (1) и размеров зерен (2) в безразмерных координатах: для импульсов $x = \varphi / \bar{\varphi}$ - безразмерная амплитуда, $\bar{\varphi} = (40 \pm 3)$ мкВ - средняя амплитуда импульса; для зерен $x = L / \bar{L}$ - безразмерная длина зерна, $\bar{L} = (4,4 \pm 0,5)$ мм - средняя длина зерна.

потенциалов U от скорости роста v твердой фазы типа $U \sim v^n$, где $n = 2$ [17]. Поэтому эффекты нестабильности фронта кристаллизации, обусловленные, например, стартом и остановкой ледяной иглы или крупной ступенькой роста, должны приводить к временным изменениям $U(t)$ по форме, близкой к прямоугольному импульсу (рис. 5, в). Отсевание постоянной составляющей приводит к дифференцированию подобного сигнала, обнаруживаемого в виде пары последовательных разнополярных импульсов с возрастающей амплитудой - сигналы II типа (рис. 5, б). Учитывая характерное время между разнополярными составляющими ~ 100 мс, этот вид сигнала обусловлен, по-видимому, зарождением достаточно крупных ступенек роста и их последующей остановкой, например, в результате зависания на краю иглы. Таким образом, возможной причиной возникновения сигнала ЭМЭ I и II типов является скачкообразное изменение межфазной разности потенциалов вследствие скачков скорости фронта кристаллизации, обусловленных зарождением и блокировкой зерен и крупных ступенек роста. Поэтому функция распределения амплитуд импульсов I типа, вызванных преимущественно столкновением отдельных ледяных игл, отражает распределение их межфазных потенциалов и, следовательно, скоростей в моменты контактов и, в конечном счете, однозначно связана с функцией распределения зерен поликристаллического льда по размерам (рис. 7).

Другой причиной генерирования дискретных сигналов ЭМЭ I и II типов может быть разделение зарядов

в области столкновения игл вследствие трения или, как видно из рис. 2, "микроиндентированием" неподвижной иглы или дендрита растущей иглой за счет, например, псевдопьезоэлектрического эффекта в неоднородном поле упругих напряжений в области контакта [18], движения заряженных дислокаций, частичной режески и микроразрушения. Количественная оценка вклада указанных контактных явлений в формирование дискретных импульсов ЭМЭ требует проведения детального экспериментального моделирования соответствующих ситуаций. Но и в этих случаях амплитуды импульсов ЭМЭ будут пропорциональны скоростям игл в моменты их механического контакта, что связывает функции распределения амплитуд ЭМЭ и размеров зерен.

Наконец, наиболее высокочастотные (в диапазоне $(1-10)10^3$ Гц) импульсы ЭМЭ - импульсы III типа - вызваны хрупким разрушением некоторых игл на поздних стадиях кристаллизации вследствие роста дилатационных напряжений: именно на этой стадии наблюдались случаи отламывания и всплывания некоторых игл.

Таким образом, в работе проведено сопоставление спектра дискретной ЭМЭ с кинетическими особенностями эволюции преимущественно игольчатой структуры льда. Показано, что основная часть импульсов находится в диапазоне частот $\sim 20-200$ Гц и обусловлена динамическим взаимодействием зерен, причем их амплитудно-частотный спектр отражает кинетику формирования структуры зерен поликристаллического льда, а другая - в диапазоне частот 10^3-10^4 Гц - обусловлена сопутствующими процессами трещинообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ribeiro J.C. // An. Acad. Brasil S.: 1945. V. 17. №3. P. 2.
2. Workman E.J., Reynolds S.E. // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 254.
3. Качурин Л.Г., Бекряев В.И. // ДАН СССР. 1960. Т. 130. С. 57.
4. Качурин Л.Г., Колев С.А., Псаломщиков В.Ф. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. С. 347.
5. Берри Б.Л., Грибов В.А. // Вестн. МГУ. Сер. 5. География. 1982. В. 2. С. 15.
6. Татарченко В.А., Умаров Л.М. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 1311.
7. Трохан А.М., Латинин А.И., Гудзенко О.И. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 83.
8. Головин Ю.И., Шибков А.А., Желтов М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. С. 913.
9. Качурин Л.Г., Бекряев В.И., Псаломщиков В.Ф. // ДАН СССР. 1967. Т. 174. С. 1922.
10. Петренко В.Ф., Чеснаков В.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2655.
11. Мазно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988.
12. Кузнецов А.А. Биофизика низкочастотных электромагнитных воздействий. М.: МФТИ, 1994.
13. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 477.
14. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 488.
15. Bronshteyn V.A., Chernov A.A. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. P. 129.
16. Качурин Л.Г. // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1294.
17. Качурин Л.Г. // Поверхностные явления в жидкостях. Л.: ЛГУ, 1975. С. 137.
18. Евтушенко А.А., Петренко В.Ф. // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 1509.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 98-02-17054).

Поступила в редакцию 25 июля 1998 г.