

УДК 535.37:541.14

ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ КАПЛИ ВОДЫ

© А.А. Шибков, М.А. Желтов, А.А. Королев, А.В. Майоров

A.A. Shibkov, M.A. Zheltov, A.A. Korolev, A.V. Mayorov. Electromagnetic and acoustic emission during spontaneous crystallization of the deep supercooled water drop. A crystallization kinetics of the deep supercooled water drop in the 243–258 K range was investigated by some in situ techniques: thermal, optical, acoustic and electromagnetic. The drop radius was varied from 1 mm to 6 mm. Under given thermodynamic conditions three stages of the crystallization kinetics were found, namely a stochastic nucleation stage with a duration of $\sim 10^3$ s, a thermodynamically irreversible stage of spontaneous rapid crystallization of 20 to 40 percent of drop volume with a duration of ~ 10 ms, the isothermal solidification stage of the rest of the volume with a duration of ~ 10 s. Emission of the specific acoustic and electromagnetic signals during the spontaneous crystallization stage was observed. Mechanism was discussed of electromagnetic emission signal based on the Workman – Reynolds effect. It was shown that phenomena of electromagnetic emission during crystallization of the small supercooled water drops allows one to explain an atmospherics in the middle- and long-wave ranges.

Кристаллизация многих диэлектриков сопровождается акустическим [1, 3] и электромагнитным [3, 4] излучением в полосе частот $\sim 10^4$ – 10^6 Гц. Последнее обычно связывается с вторичными быстропротекающими явлениями, сопровождающими процесс кристаллизации, – зарождением и распространением ростовых трещин, а также электрическими пробоями. В [5, 6] обнаружено, что кристаллизация дистиллированной воды при относительно небольших степенях переохлаждения $\Delta T \sim 1$ К сопровождается сверхдлинноволновым электромагнитным излучением в виде последовательности однополярных импульсов, названной, по аналогии с акустической эмиссией (АЭ), электромагнитной эмиссией (ЭМЭ). В [6] показано, что импульсы ЭМЭ связаны с эволюцией отдельных зерен (дендритов) поликристаллического льда и обусловлены морфологической неустойчивостью электрически активной фазовой границы лед / вода и, таким образом, непосредственно отражают нестационарный, скачкообразный характер кристаллизации в данных условиях охлаждения. Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи параметров ЭМЭ с кинетикой кристаллизации в сильно неравновесных условиях: при взрывной кристаллизации капли дистиллированной воды, переохлажденной до $\Delta T = (15 - 30)$ К.

Дистиллированную воду (1) с помощью шприца вводили в минеральное масло (2), налитое в стеклянную кювету (3) (рис. 1). Капля воды, в зависимости от вводимого объема (вплоть до $V \approx 1$ мл), сохраняла форму, близкую к сферической, и была неподвижна за время наблюдения (до $\sim 10^3$ с). Ее охлаждение осуществлялось путем внесения кюветы в криостат (4), температура которого варьировалась в пределах от -15°C до -30°C . Электрическую компоненту ЭМЭ – потенциал нестационарного электрического поля измеряли с помощью емкостного зонда (5) площадью 1 см^2 . Канал регистрации электрического сигнала состоял из широкополосного предусилителя (6) ($R_0 = 10^{12}$ Ом, $C_0 = 20$ пФ, полоса пропускания

$10^{-1} - 10^6$ Гц), коммутатора (7), аналого-цифрового преобразователя (АЦП) (8) и компьютера (9). Одновременно процесс кристаллизации капли регистрировался в проходящем поляризованном свете с помощью полярископа, состоящего из источника света (10), поляризатора (11), микроскопа (12) и видеокамеры (13). Для термического контроля фазового превращения использовали термопару (14) (с чувствительностью 20 мкВ/К и быстродействием, определяемым временем ее тепловой релаксации $d^2/a \sim 10^{-4}$ с, где $d = 100\text{ мкм}$ – диаметр проводников, a – коэффициент температуропроводности).

Из термограммы (рис. 2) и результатов видеосъемки следует, что кристаллизация капли состоит из трех стадий: 1) стадии стохастической нуклеации (рис. 2б, I) при $T' < T_M$ ($T_M = 0^\circ\text{C}$ – температура плавления льда), продолжительность которой ($\Delta t_1 = 10^2$ – 10^3 с) сильно зависит от величины переохлаждения $\Delta T = T_M - T$ и, как известно, несет информацию об энергии активации процесса нуклеации; 2) стадии взрывной кристаллизации продолжительностью $\Delta t_2 \sim 10$ мс, на которой в переохлажденной капле спонтанно зарождается и растет ледяная пластина в плоскости, проходящей через центр капли (рис. 2б, II); 3) стадии квазиизотермического домерзания оставшегося объема продолжительностью $\Delta t_3 \sim 10$ с (рис. 2б, III). Образовавшаяся ледяная гранула (рис. 2б, IV) затем остывает до температуры термостата в течение $\sim 10^2$ с. В дальнейшем рассматривается стадия спонтанной взрывной кристаллизации. Простая оценка показывает, что при $\Delta T = (15 - 30)$ К доля тепла, вытекающего через внешнюю поверхность капли, не превышает десятых долей процента, и рост льда на этой стадии происходит в квазиадиабатических условиях. Из энергетического баланса следует, что

$$L\rho_1 V_1 = C\rho_2 V_2 \Delta T, \quad (1)$$

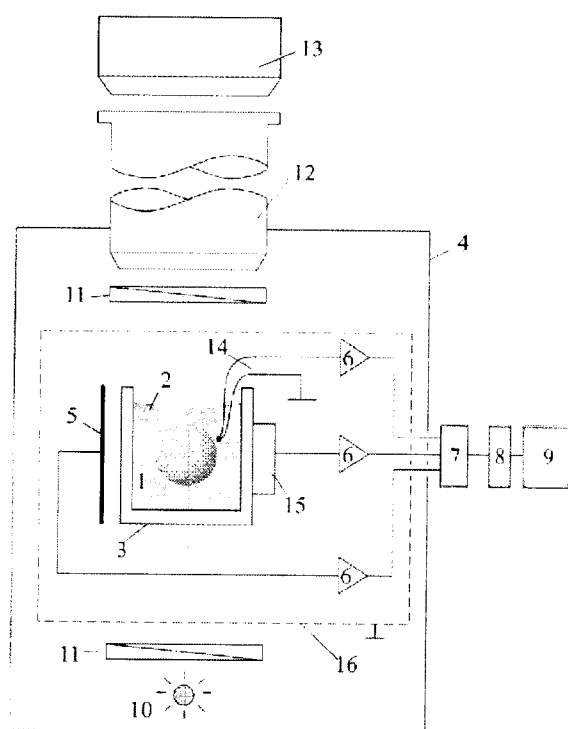


Рис. 1. Схема экспериментальной установки *in situ* исследования кинетики взрывной кристаллизации капли воды термическим, оптическим, акустическим и электромагнитным методами. 1 – капля воды, 2 – иммерсионное масло, 3 – стеклянная ювета, 4 – морозильная камера, 5 – плоский емкостной зонд, 6 – предусилители, 7 – коммутатор, 8 – АЦП, 9 – компьютер, 10 – источник света, 11 – поляризаторы, 12 – микроскоп, 13 – видеокамера, 14 – термопара, 15 – пьезодатчик, 16 – стальной экран

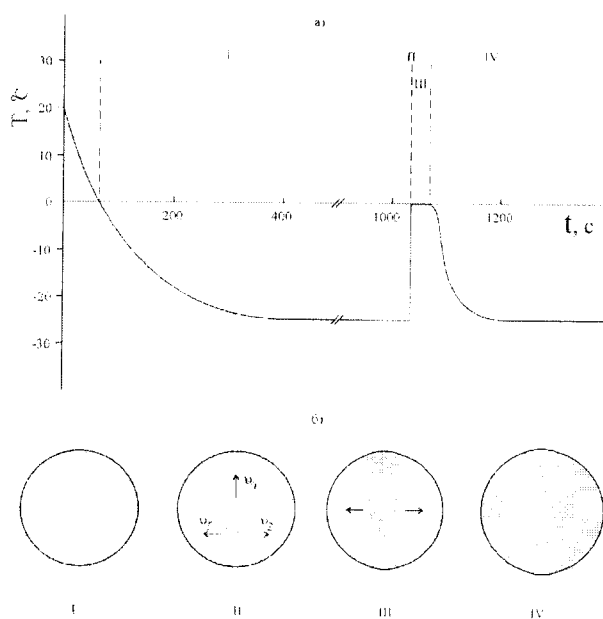


Рис. 2. Термограмма охлаждения и кристаллизации переохлажденной капли воды радиусом $R = 3$ мм (а) и стадии кристаллизации (б): I – стадия нуклеации, II – стадия квазиадиабатической взрывной кристаллизации, III – стадия квазиизотермического затвердевания оставшегося объема воды, IV – остывание затвердевшей ледяной гранулы

где ρ_1 и ρ_2 – плотности льда и воды соответственно, C_p – теплоемкость воды, L – скрытая теплота кристаллизации, V_1 – объем ледяной фазы, $V_2 = V - \xi V_1$ – объем жидкой фазы, $\xi = \rho_1/\rho_2$, V – объем капли. Из (1) можно оценить объем льда, который может адиабатически вырасти в переохлажденной капле воды

$$V_1 = V\Delta/\xi(1+\Delta), \quad (2)$$

где $\Delta = \Delta T/(L \cdot C)$ – относительное переохлаждение. Учитывая, что к окончанию стадии взрывной кристаллизации ледяная фаза имеет вид диска толщиной $2h$, получим:

$$h = 2R\Delta/3\xi(1+\Delta), \quad (3)$$

где R – радиус капли. Подставляя значения параметров типичного опыта: $\Delta T = 25$ К, $C_p = 4,19$ Дж/(г·К), $L = 334$ Дж/г, $\Delta = 0,31$, $\xi = 0,92$, $R = 3$ мм, получим $2h = 1$ мм, что хорошо согласуется с оптическими наблюдениями. В результате выделения скрытой теплоты кристаллизации температура воды к окончанию этой стадии достигает температуры плавления $T \approx T_M$, и последующая стадия кристаллизации (стадия III) происходит за счет теплообмена с термостатом.

На рис. 3 представлены осциллограммы сигналов ЭМЭ (1) и АЭ (2), сопровождающих спонтанное зарождение и рост ледяной пластины. Сигналы АЭ представляют собой, как правило, пачку из четырех – шести коротких импульсов, длительностью около 5 мс каждый. Типичный импульс ЭМЭ имел форму, близкую к треугольной, с временем фронта $\bar{t}_f = 10$ мс, амплитудой $\bar{\varphi}_m = 70$ мкВ и временем спада $\bar{\tau} = 30$ мс, соизмеримым с максвелловским временем релаксации, которое измерялось по методике, изложенной в [6]. Таким образом, фронт импульса ЭМЭ обусловлен преимущественно динамикой электродвижущей силы, разделяющей заряды в ходе взрывной кристаллизации, а спад – электрической релаксации в двухфазной системе лед / вода. По времени фронта можно оценить среднюю скорость роста кончика ледяной пластины $\bar{v}_1 = 2R/\bar{t}_f = 60$ см/с и боковой поверхности $\bar{v}_2 = 2h/\bar{t}_f = 10$ см/с (рис. 2б, П).

Как известно, при кристаллизации разбавленных водных растворов электролитов между твердой и жидкой фазой возникает неравновесная разность потенциалов (потенциал замерзания) за счет формирования на активном фронте кристаллизации двойного электрического слоя (ДЭС), состоящего, в основном, из примесных катионов и анионов [7 – 9]. Согласно [9], мощность ДЭС и значение потенциала замерзания U определяется произведением исходной концентрации примеси C_0 (в дистилляте $\bar{C}_0 \approx 10^{-5}$ моль/л), разности межфазных коэффициентов распределения катионов K_+ и анионов K_- и скоростью фронта кристаллизации v . Поэтому ледяную пластину, растущую в капле воды на стадии взрывной кристаллизации, можно моделировать в виде двух антипарал-

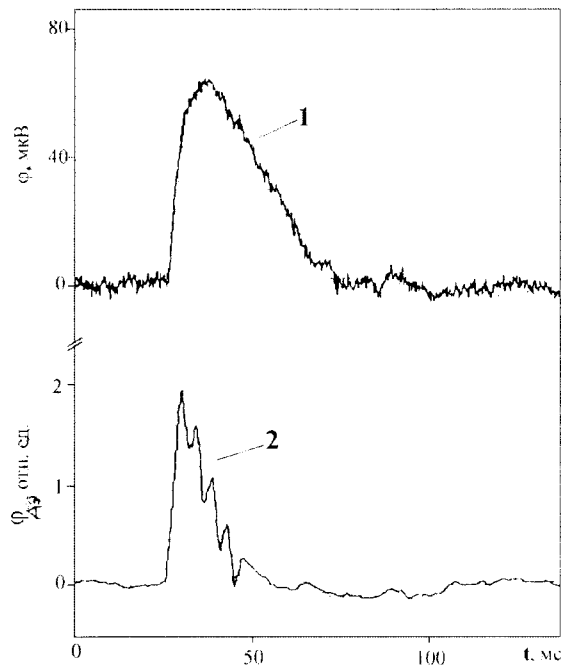


Рис. 3. Осциллограммы импульсов электромагнитной (1) и акустической (2) эмиссии, сопровождающих взрывную кристаллизацию капли дистиллированной воды, переохлажденной до -25°C

лельных двойных слоев, расположенных на расстоянии $2h$ друг от друга (плоский квадруполь). Расчет показывает, что амплитуда сигнала ЭМЭ (потенциал нестационарного электрического поля) связана с потенциалом замерзания U и объемом ледяной фазы V_1 следующим соотношением:

$$\varphi_m = b(k_1 + k_2)U \cos \alpha, \quad (4)$$

$$k_1 = \frac{V_1}{2\pi(x^2 + R^2)^{3/2}},$$

$$k_2 = \frac{3(\epsilon - 1)(R^2 - h^2)}{4\epsilon R^3} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{x^2 + R^2}} \right),$$

$$b = C/(C + C_0),$$

где k_1 и k_2 – безразмерные коэффициенты, зависящие от геометрических и диэлектрических свойств льда и воды соответственно, x – расстояние между зондом и центром капли, $V_1 = 2h\pi R^2$, α – угол между плоскостью ледяной пластины и плоскостью зонда. Коэффициент k_2 учитывает вклад в сигнал жидкой фазы, поляризованной полем ДЭС на межфазной границе лед / вода, b – коэффициент ослабления сигнала на входе предусилителя, C – емкость системы образец – зонд. Для оценки U возьмем типичные значения параметров задачи: $x = 15$ мм, $R = 3$ мм, $h = 0,5$ мм ($\Delta T = 25$ К), $\epsilon = 81$, $\alpha = 0$; при этом $\varphi_m = 70$ мВ, $k_1 + k_2 = 7,3 \cdot 10^{-3}$, $b = 5 \cdot 10^{-2}$ и $U = 2$ В. Выражения (4) позволяют оценивать потенциал замерзания по амплитуде импульса ЭМЭ, сопровождающего кри-

сталлизацию в области больших скоростей роста (в которой межфазные коэффициенты распределения нелинейно зависят от скорости роста [10]), труднодоступной для стандартного электрометрического метода измерения U [11].

Таким образом, обнаружено, что взрывная кристаллизация капли дистиллированной воды, переохлажденной на $(15 - 30)$ К, сопровождается импульсом ЭМЭ с характерной верхней частотой в спектре $\nu_h \sim 1/4t_f \sim \nu(\Delta T)/8R$ и нижней $\nu_l \sim 1/\tau_M$ [12]. Учитывая, что характерные скорости фронта кристаллизации в этом температурном интервале составляют $\nu \sim (0,1 - 1)$ м/с, а типичные размеры капель в облаках $R \sim (10^{-6} - 10^{-4})$ м и $\tau_M \sim 10^{-2}$ с [6], получим оценку по порядку величины интервала характерных частот в спектре ЭМЭ, обусловленной кристаллизацией отдельных капель: $\nu \sim (10^2 - 10^5)$ Гц. Наложение большого числа случайных импульсов ЭМЭ, обусловленных стохастической кинетикой кристаллизации переохлажденных мелких капель воды в атмосферных условиях, вызовет ЭМЭ в виде фликкер-шума, способную объяснить атмосферные радиопомехи в области средних и длинных волн.

Предложенная методика измерения существенно отличается от [13] бесконтактностью, т. е. пассивностью (не оказывает влияния на процесс кристаллизации) и поэтому лучше моделирует электрокинетические явления в атмосферных условиях на уровне отдельных капель и, кроме того, позволяет исследовать их в области больших степеней переохлаждения (вплоть до температуры стеклования).

Полученные в работе результаты могут иметь значение как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. Первое обусловлено тем обстоятельством, что в области больших переохлаждений ($\Delta \sim 1$) и соответственно скоростей фронта кристаллизации ($\nu \sim (1 - 10)$ м/с), когда $K_- \rightarrow 1$, возможна смена механизма образования межфазового ДЭС за счет, например, селективного заграбления примесных ионов собственно фазовой границей. Поэтому исследования электрокинетических явлений, в частности ЭМЭ, в сильно неравновесных условиях роста твердой фазы позволит в принципе оценивать потенциальную энергию взаимодействия адатомов с атомно-шероховатой поверхностью кристалл – расплав, а также влияние ее собственного электрического поля на морфологию неравновесного роста. Прикладное значение определяется возможностью в лабораторных условиях моделировать некоторые «элементарные» атмосферные электромагнитные явления, например, *in situ* исследовать взаимосвязь процессов кристаллизации и электризации отдельных капель воды, устанавливать степень коррелированности таких событий в ансамбле капель, а следовательно, изучать кинетику накопления его электрического потенциала в зависимости от величины переохлаждения, содержания примесей и внешних полей недиффузионной природы – акустического и электромагнитного.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зоруккин С.Н., Хоканов А.Б., Шокаров А.Б. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 4. С. 1315.
2. Сахаров И.Н. // Инж. физ. журн. 1994. Т. 67. № 1-2. С. 23.
3. Кагарин А.Г., Колес С.Н., Песоловников В.Ф. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 347.

4. Гузенко О.П., Латиш А.П., Косопуров А.В., Трохан А.М. // Журн. техн. физ. 1985. Т. 55. №3. С. 612.
5. Головин Ю.П., Шибков А.А., Желтов М.А., Татарко М.А., Комбаров В.А., Малинин А.П. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. № 5. С. 913.
6. Шибков А.А., Желтов М.А., Татарко М.А., Минисауев Е.А. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 4. С. 349.
7. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 477.
8. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 488.
9. Bronshteyn V. A., Chernov A. A. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. P. 129.
10. Aziz M.J. // J. Appl. Phys. 1982. V 53. P. 1158.
11. Мельникова А.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 548.
12. Маке Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. М.: Мир, 1983. 311 с.
13. Качурин Л.Г., Бекряев В.П. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. С. 57.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (регистрационный номер проекта: 98-02-17054).

Поступила в редакцию 30 марта 1999 г.