НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2013, т. XVII, № 2, с. 26–31 http://www.izdatgeo.ru

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 551.340

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВОДЫ В ДРЕВЕСИНЕ СОСНЫ ПРИ ОДНОВРЕМЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

Г.С. Бордонский

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
672014, Чита, ул. Недорезова, 16а, Россия; gsbord@chitaonline.ru

Исследованы фазовые переходы поровой воды в древесине сосны при ее охлаждении до температуры –75 °С. Использованы совместные измерения диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц и температуры в модифицированном методе сканирующей калориметрии. Непрерывные и одновременные измерения позволили выявить три фазовых перехода, два из которых (при температуре –35 и –69 °С) являются фазовыми переходами второго рода с образованием сегнетоэлектрической фазы. Совместные электрические и тепловые измерения при высокой скорости съема информации о параметрах среды позволяют наблюдать динамику структурных превращений.

Фазовые переходы, переохлажденная вода, нанопоры, диэлектрическая проницаемость, калориметрия

STUDY OF THE WATER PHASE TRANSITION IN PINE WOOD AT SIMULTANEOUS DIELECTRIC AND CALORIMETRIC MEASUREMENTS

G.S. Bordonskiy

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, SB RAS,
672014, Chita, Nedorezova st., 16a, Russia; gsbord@chitaonline.ru

Phase transitions study of porous water in pine wood under cooling down to –75 °C were carried out. Continuous and simultaneous dielectric permittivity measurements at 1 kHz and modified scanning calorimetric method were used. Three phase transitions were revealed by simultaneous measurements. Two of them, at –35 °C and –69 °C, are of the second type of phase transition with the appearance of a ferroelectric phase. The high rate of data simultaneous measurements allows one to observe more details of structure dynamics.

Phase transitions, supercooled water, nanoporous, dielectric permittivity, calorimetry

ВВЕДЕНИЕ

Изучение воды в пористых телах показывает разнообразие их структуры, что наиболее выражено для наноразмерных пор. Можно отметить прежде всего, что в них возможно существенное переохлаждение воды. Например, для пор с радиусом ~1 нм температура переохлаждения достигает –80 °С [*Jiang et al., 2001*]. При переохлаждении воды на десятки градусов ее свойства могут существенно меняться. Например, в работах [*Бордонский, Орлов, 2011; Fedichev, Menshikov, 2008; Fedichev et al., 2011*] был теоретически и экспериментально показан переход воды в сегнетоэлектрическое состояние при температуре около –38 °С. В эксперименте [*Бордонский, Орлов, 2011*] исследовался наноструктурированный силикатный материал МСМ-41 [*Парфенов, Кирик, 2009*] с диаметром пор 3,5 нм, имеющих вид длинных упорядоченных цилиндров с гексагональным упорядочением в сечении. В исследуемом материале достигалось переохлаждение воды приблизительно до –40 °С.

Другой, недавно открытой особенностью увлажненных нанопористых структур является переход в них воды при ее кристаллизации в различные типы льда. Так, при полном заполнении пор происходит кристаллизация воды в кубический лед (Ic), при неполном заполнении образуется гексагональный лед (Ih)* [*Johari, 2009*]. При определенных размерах пор вода может замерзать в смесь льдов Ih и Ic с разупорядоченной структурой, что указывает на сосуществование кристаллизации и таяния [*Johari, 2009*].

Кроме того, при рассмотрении процесса кристаллизации было выяснено, что для малых пор важную роль играет стеклование, которое предотвращает кристаллизацию [*Rault et al., 2003*]. Этот вывод, в частности, подтвержден в работе [*Jahnert et al., 2008*] для радиуса пор меньше 1,4 нм. Стеклование имеет место при температурах в интервале –90...–110 °С. При изучении воды с размерами слоев 0,6–1,0 нм, для которых кристаллизация подавлена, в статье [*Swenson, 2004*] сделан вывод о том, что поведение переохлажденной воды аномально по сравнению с другими переохлажденными жидкостями.

Представляет практический интерес изучение свойств переохлажденной воды в разнообразных пористых природных объектах, в которых поры имеют относительно большие средние размеры. Тем не менее в них существенное переохлаждение может возникать из-за некоторого количества пор с размерами 1–10 нм, а также из-за тонких нанометровых поверхностных пленок воды на границах сред и в промежутках между кристаллами. При этом особый интерес представляет знание фазового состояния воды, определяющее физико-химические свойства и процессы, протекающие в пористых телах.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ИМЕРЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе изучалась возможность определения особенностей фазовых переходов воды в веществе древесной растительности с использованием непрерывных совместных диэлектрических и калориметрических измерений. Существующие методы исследований, например диэлектрической спектроскопии и калориметрии, требуют фиксации на некоторое время внешних параметров (температуры исследуемого объекта, давления, напряженности полей и др.) для выполнения процедуры измерений. Данные методы не позволяют определять динамику внутренних превращений, так как в случае фазовых или перколяционных переходов происходят быстрые (за доли секунды) изменения состояния среды. Поэтому была использована следующая методика: измерения на одной частоте (при диэлектрических определениях) и модифицированный метод дифференциальной сканирующей калориметрии. При тепловых определениях проводили измерения температуры (термометрию) при равномерной подаче охлаждающего газа с постоянной температурой и неизменном состоянии измерительной установки. Фазовые переходы в изучаемой среде регистрировались как выбросы температуры или нарушения монотонности ее зависимости от времени. При таком подходе возможна регистрация быстрых изменений параметров среды и, следовательно, определение характера фазовых переходов воды. Ранее аналогичная методика применялась в [*Бордонский и др., 2008*]. В настоящей работе данная методика быстрых одновременных измерений использована для изучения фазовых переходов в древесине сосны при ее охлаждении.

Исследуемый образец помещали в емкостную ячейку, охлаждение осуществляли при равномерной подаче охлаждающего агента – холодных паров азота. Подача паров производилась путем испарения жидкого азота из сосуда Дьюара при помощи электрического испарителя, который питался от стабилизированного источника тока. Охлаждение проводили от +15 до –75 °С.

Диэлектрические измерения выполняли на частоте 1 кГц с использованием измерителя АМ-3001 (Актаком). По измеренным параметрам эквивалентной измерительной цепи, известной емкости пустой ячейки и паразитной емкости проводников находили значения действительной (ε') и мнимой (ε'') частей относительной диэлектрической проницаемости среды. Емкостная ячейка имела вид плоского конденсатора с размерами пластин 40 × 40 × 10 мм. Амплитуда синусоидального измерительного напряжения на ячейке составляла 1 В.

Температурные измерения выполняли термопарой, которая помещалась на некоторую глубину в образец. Второй спай термопары помещали в термостат с температурой 0 °С. Сигнал термопары записывали на электронный самописец с использованием аналого-цифрового преобразователя, точность измерений температуры составляла 0,5 °С.

Исследован образец древесины сосны возраста 30 лет, полученный в зимнее время. Результаты измерений представлялись в виде зависимостей последовательно соединенных емкости и активного сопротивления. Выходные данные записывались в память компьютера с частотой – три измерения в секунду. Исследованы образцы для двух срезов древесины, когда вектор напряженности электрического поля емкостной ячейки был направлен параллельно волокнам и перпендикулярно им.

* Кубический лед (Ic) в природе обнаружен в полярной атмосфере в виде мелких кристалликов, концентрация которых растет с высотой и при понижении температуры. Гексагональный лед (Ih) существует при обычных условиях. Кроме этих двух форм в настоящее время известно еще 14 кристаллических модификаций льда, образующихся при высоком давлении, и несколько видов аморфного льда.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Зависимости ε′ и ε″ при охлаждении образца в электрическом поле, направленном перпендикулярно волокнам, представлены на рис. 1, *а*, *б*. Данные приведены в логарифмическом масштабе для выделения особенностей процесса изменения диэлектрической релаксации. На рис. 1, *в* представлено изменение тангенса угла диэлектрических потерь (tg φ = ε″/ε′) от температуры. Влажность образца составляла 45 %.

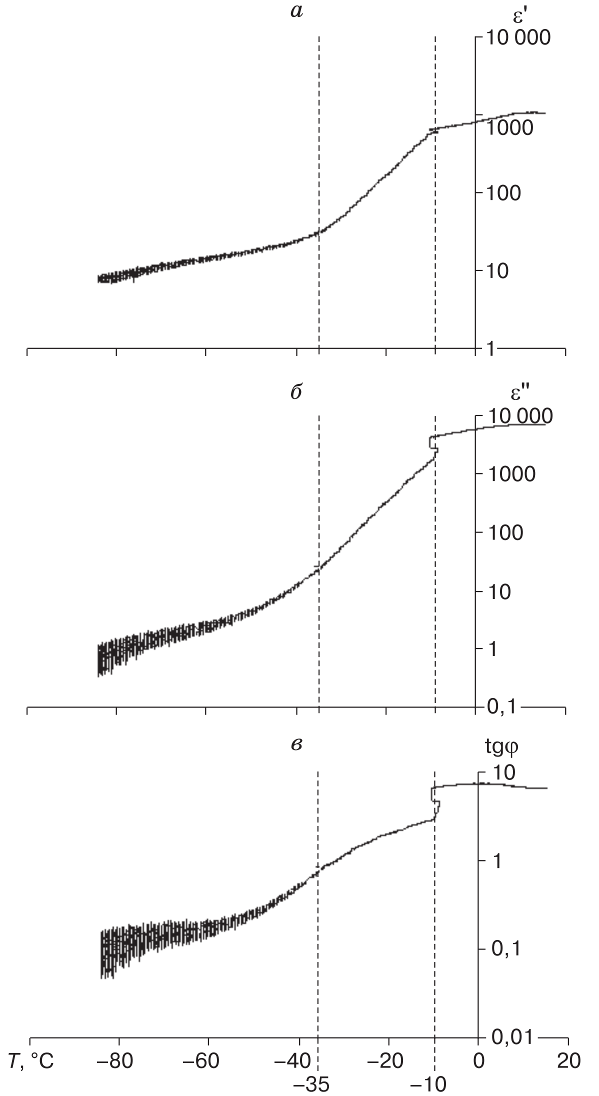

Рис. 1. Результаты температурных измерений действительной (*а*) и мнимой (*б*) частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь древесины сосны (*в*) при электрическом поле, перпендикулярном волокнам, на частоте 1 кГц при ее охлаждении.

Вертикальные линии – значения температуры, при которых зафиксированы фазовые переходы.

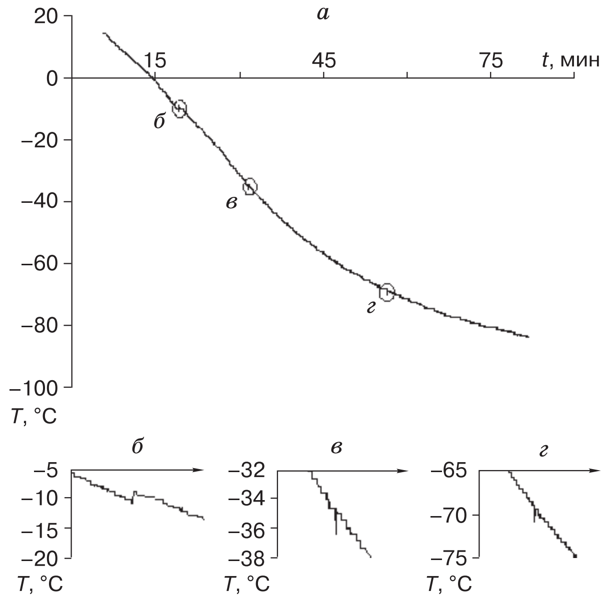

Рис. 2. Зависимость температуры образца T от времени t при равномерной скорости подачи холодных паров азота (*а*).

б–г – участки кривой, где зафиксированы фазовые переходы.

На рис. 2, *а* представлены результаты калориметрических измерений в виде зависимости температуры образца древесины сосны от времени охлаждения равномерным потоком холодного газа. Отдельно выделены области, где были зарегистрированы фазовые переходы в древесине (см. рис. 2, *б*–*г*).

На рис. 3 приведены первичные данные измерений последовательного активного сопротивле-

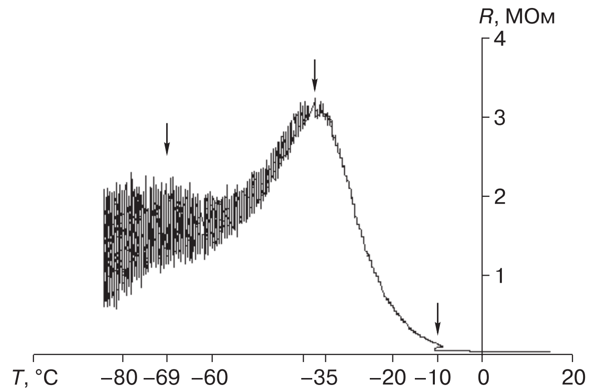

Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления (R) при последовательном включении резистора и конденсатора эквивалентной схемы измерительной ячейки с образцом древесины сосны.

Стрелками отмечены аномалии калориметрических измерений при $T = -10, -35, -69$ °C.

ния ячейки R на частоте 1 кГц. Интересно, что три температуры фазовых переходов заметны и на графике для последовательного сопротивления эквивалентной цепи (стрелки на рис. 3). Причем максимуму сопротивления соответствует значение $\text{tg}\,\varphi \approx 1$.

При измерениях, выполненных для случая, когда волокна древесины расположены параллельно вектору напряженности электрического поля, значения ε' и ε'' оказываются приблизительно на два порядка выше в области температур вблизи 0 °C. Это связано с высокой проводимостью среды вдоль волокон и проявлению электродного эффекта. Тангенс угла потерь для данного случая имеет близкие значения по сравнению со случаем, когда вектор электрического поля перпендикулярен волокнам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В интервале −20...0 °C наблюдаются повышенные значения величин ε' и ε'', однако они связаны не столько со средой, сколько с электродными эффектами из-за влияния двойных электрических слоев на границах электродов. Соответствующая этому случаю эквивалентная схема ячейки представляет собой емкости двух двойных слоев, соединенные между собой емкостью и активным сопротивлением однородной среды. Этот вопрос освещен в работах [*Фролов, 1998; Бордонский и др., 2008*].

Вместе с тем в логарифмическом масштабе наблюдаются три характерные области, в которых $\ln \varepsilon'$ имеет близкую к линейной зависимость от температуры. Границы областей расположены вблизи −10 и −35 °C, где, по калориметрическим измерениям, при охлаждении наблюдались фазовые переходы (см. рис. 2).

Первый фазовый переход при −10 °C можно связать с вымерзанием воды (или водного раствора) в капиллярах, которая по свойствам близка к объемной воде, причем наблюдаемый эффект носит кооперативный характер, т. е. фазовый переход достаточно резкий, в нем участвует большое количество жидкости. На то, что это фазовый переход первого рода, указывает характерный скачок температуры (см. рис. 1, *б*). График зависимости температуры от времени охлаждения оказывается немонотонным и сдвинутым в область более высоких значений, начиная с −10 °C. Такой вид графика связан с тем, что фазовому переходу первого рода (воды в лед) предшествует некоторое переохлаждение жидкости в капиллярах с последующим выделением тепла при ее превращении в лед. Температура в момент фазового перехода резко повышается и затем медленно падает при последующем охлаждении образца. Наблюдаемая величина скачка составила 2 °C, а сама температура при ее возрастании не достигла 0 °C. Это связано с тем, что жидкость в среде занимает лишь часть объема, а также с тем, что температура замерзания растворов солей и других веществ в воде ниже 0 °C. Общий ход графика из-за выделения тепла в среде оказывается смещенным в точке фазового перехода.

Фазовый переход при −35 °C может быть отождествлен с перколяционным переходом, когда в среде скачком исчезает сквозная проводимость [*Шкловский, 1989*]. На перколяционный характер перехода при −35 °C указывает значение тангенса угла диэлектрических потерь. В работе [*Емец, 2002*] для специального типа структуры в виде бесконечных соприкасающихся цилиндров с двумя чередующимися разнородными средами, имеющими в сечении вид шахматной доски, была точно рассчитана диэлектрическая проницаемость. Установлено, что если такая структура является перколяционной (в случае, когда одна из сред проводящая), то при электрическом поле, направленном перпендикулярно осям цилиндров, значение $\text{tg}\,\varphi = 1$. Данная структура близка по топологии к структуре древесины. Следует отметить, что и для других случаев, а именно, замерзающего песка и смеси сухого песка с металлическим порошком, в экспериментах [*Бордонский и др., 2006*] наблюдали в точке перколяции $\text{tg}\,\varphi \sim 1$, т. е. это значение тангенса угла потерь некритично к виду перколяционной структуры. Кроме того, в работе [*Емец, 2002*] было обнаружено нетривиальное свойство отмеченной выше перколяционной структуры – резкое возрастание ε' и ε'' на низких частотах, если одна фракция обладает электрической проводимостью, а вторая является диэлектриком. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые высокие значения ε', $\varepsilon'' < -10$ °C определяются и данным эффектом вследствие проводимости по незамерзшим пленкам воды, а не только электродными явлениями. Это означает, что в интервале от −10 до −35 °C в изучаемом образце древесины сосны существует незамерзшая жидкость.

Можно было бы предположить, что при −35 °C происходит фазовый переход первого рода оставшейся незамерзшей воды в лед. Однако результаты термометрии (см. рис. 2, *б*) показывают, что наблюдается не выделение тепла, а, наоборот, его поглощение. Это следует из того, что температура падает кратковременным скачком. Объяснить наблюдаемый эффект можно только возникновением особого фазового перехода. В работах [*Бордонский, Орлов, 2011; Fedichev, Menshikov, 2008; Fedichev et al., 2011*], как отмечалось выше, было показано, что вблизи −38 °C в переохлажденной воде имеет место ее переход в сегнетоэлектрическое состояние. Эксперимент проводили с использованием наноструктурированного материала MCM-41. Методами диэлектрической спектроскопии наблюдали образование двух фаз, одна из которых имела значение ε′ до нескольких тысяч, а вторая – около 100. Сегнетоэлектрическая фаза имела большое время релаксации, например, при −55 °С это значение ~0,01 с, и она могла наблюдаться на низких частотах. Кратковременное понижение температуры не сопровождалось далее по времени каким-либо изменением монотонности графика температуры среды. Если усреднить зависимость температуры от времени (сгладить ее вариации в виде небольших ступенек, определяемых функционированием аппаратуры), то график этой зависимости не испытывает смещения при −35 °С, как график при −10 °С на рис. 2, *б*. Очевидно, что тепло было быстро возвращено в среду. По-видимому, данный фазовый переход ближе по своему характеру к фазовому переходу второго рода.

На возникновение сегнетоэлектрического упорядочения указывает не только совпадение приведенных выше значений температуры перехода с данными работ [*Бордонский, Орлов, 2011; Fedichev, Menshikov, 2008; Fedichev et al., 2011*]. При последующем понижении температуры на графике (см. рис. 3) возникли нарастающие флуктуации измеряемых значений сопротивления. Такой эффект может быть связан с проявлением электрической неустойчивости возникшей доменной структуры, характерной для сегнетоэлектрика. В частности, выбросы измеряемого активного сопротивления наблюдали в другом исследовании в увлажненном МСМ-41 (в том числе и в отрицательную область) при его охлаждении ниже −38 °С, когда измерения проводили на одной частоте [*Бордонский и др., 2011*]. Для другого силикатного материала SBA-15 с более крупными порами, когда вода превращалась в лед при более высокой температуре, при той же методике измерений какие-либо флуктуации измеряемого сопротивления отсутствовали [*Бордонский и др., 2011*]. Наличие связи шумового напряжения на ячейке с сегнетоэлектрической средой показано в работе [*Барышников и др., 2011*], высокие значения напряжения шумов соответствовали большим значениям диэлектрической проницаемости.

При последующем охлаждении флуктуации *R* монотонно возрастали, а среднее значение сопротивления при температуре −69 °С имело слабый экстремум с таким же характерным кратковременным понижением температуры, как и вблизи −35 °С (см. рис. 2, *г*). Можно предположить, что и при этой температуре наблюдали фазовый переход оставшейся жидкости в наименьших по размеру капиллярах и других структурах древесных клеток в сегнетоэлектрическое состояние. Поскольку по всем признакам при температуре −35 °С отмечена также точка перколяции, отсюда следует, что исследуемый материал в сегнетоэлектрической фазе не обладает электропроводностью. Данный вывод вытекает из определения перколяции для проводящего состояния, когда сквозная проводимость исчезает в точке перколяции.

Падение тангенса угла потерь при понижении температуры объясняется увеличением времени релаксации диполей в среде, поэтому на частоте 1 кГц электромагнитные потери монотонно уменьшаются.

ВЫВОДЫ

На примере древесины сосны показано, что использование совместных низкочастотных измерений диэлектрической проницаемости на одной частоте и температурных измерений в режиме равномерной подачи охлаждающего агента при выполнении нескольких измерений в секунду позволяет определять структурные превращения в среде.

При охлаждении образца с влажностью 45 % от +15 до −75 °С, выполнении диэлектрических измерений на частоте 1 кГц и тепловых измерений установлено наличие трех фазовых переходов воды при температурах −10, −35 и −69 °С. Переход при −10 °С является фазовым переходом первого рода (воды в лед), два других перехода более соответствуют фазовому переходу второго рода с перестройкой структуры в одной точке и без изменения теплоемкости. Они предположительно являются переходами в сегнетоэлектрическое состояние. Переход при −35 °С одновременно является и перколяционным переходом, он уверенно регистрируется по значению тангенса угла диэлектрических потерь, равному единице, и экстремуму активного сопротивления эквивалентной измерительной цепи ячейки в представлении последовательно соединенных емкости и сопротивления. Переход при −69 °С слабее выражен на полученных графиках из-за меньшего остаточного количества жидкости в порах наименьшего размера (скорее всего, пор и слоев жидкости с размерами порядка 1 нм) и отсутствия сквозной проводимости между электродами измерительной ячейки.

Преимуществом использованной методики измерений является возможность получения уникальной информации о динамике превращений в среде при непрерывном изменении внешних параметров – температуры, давлении, электромагнитных полей, особенно при проявлении нелинейности в среде, сопровождающей фазовые и перколяционные переходы и химические превращения. Естественно, что при использовании большей скорости опроса данных можно изучать более быстрые превращения в среде.

Практическое значение полученных результатов связывается с представлением о существенных изменениях физико-химических свойств среды при переходе через температуры фазовых превращений. Перестройка структуры сопровождается изменением химического потенциала водных компонентов, а следовательно, влияет на скорость химических превращений и диффузионные процессы в дисперсной среде. Определение характерных температур фазовых переходов в древесине и их типов может дать информацию о морозоустойчивости и низкотемпературном поведении древесной растительности. Предлагаемая методика исследования может быть полезна и для изучения других мелкодисперсных увлажненных сред.

Литература

Барышников С.В., Шацкая Ю.А., Чарная Е.В., Патрушев Ю.В. Исследования нанопористых пленок MCM-41, заполненных нитритом натрия, методом тепловых шумов // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2011): Материалы XII Междунар. конф. СПб., 2011, т. 1, с. 409–411.

Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Щегрина К.А. Свойства воды в нанопорах MCM-41 при температурах ниже 0 °С // Там же, с. 414–417.

Бордонский Г.С., Орлов А.О. Изучение увлажненного мезоструктурированного силиката MCM-41 методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011, т. 13, № 1, с. 5–12.

Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. Температурная зависимость электрических параметров мерзлого песка на низких частотах // Радиотехника и электроника, 2006, т. 51, № 3, с. 314–319.

Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. Измерения низкочастотной диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред при отрицательных температурах // Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 1, с. 66–71.

Емец Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости двухкомпонентных сред // Журн. эксперим. и теор. физики, 2002, т. 121, вып. 6, с. 1339–1351.

Парфенов В.А., Кирик С.Д. Получение мезоструктурированных силикатных материалов с контролируемыми размерами пор в присутствии цетилдиметиламина // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение: Тр. V ставеровских чтений. Красноярск, ИПК Сиб. федер. ун-та, 2009, с. 318–322.

Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов / А.Д. Фролов. Пущино, ОНТИ ПНЦ РАН, 1998, 515 с.

Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. М., Наука, 1989, 419 с.

Fedichev P.O., Menshikov L.T. Ferroelectric phase transition in a polar liquid and the nature of λ-transition in supercooled water. Cornell, USA, Cornell Univ., 2008, 28 p. (Arxiv preprint [Cond-mat.stat.-mech].0808.0991v.3).

Fedichev P.O., Menshikov L.T., Bordonskiy G.S., Orlov A.O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ-point transition in liquid water // Письма в ЖЭТФ, 2011, т. 94, № 5, с. 433–437.

Jahnert S., Chaves F.V., Schaumann G.E. et al. Melting and freezing of water in cylindrical silica pores // Phys. Chem. Phys., 2008, vol. 10, p. 6039–6051.

Jiang Q., Liang L.H., Zhao M. Modelling of the melting temperature of nanoice in MCM-41 pores // J. Phys.: Condens. Matter., 2001, vol. 13, No. 20, p. 397–401.

Johari G.P. Thermal relaxation of water due to interfacial processes and phase equilibria in 1.8 nm pores of MCM-41 // Thermochem. Acta, 2009, vol. 492, p. 29–36.

Rault J., Neffati R., Judeinstein P. Melting of ice in porouse glass: why water and solvents confined in small pores do not crystallized? // Europ. Phys. J. B., 2003, vol. 36, p. 627–637.

Swenson J. The glass transition and fragility of supercooled confined water // J. Phys.: Condens. Matter., 2004, vol. 16, p. S5317–S5327.

Поступила в редакцию
9 апреля 2012 г.