

УДК 537.915
ББК 22.317

*Сергей Дмитриевич Крылов,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук
(672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, 16а)
e-mail: lgc255@mail.ru*

Изучение состояния переохлаждённой воды в порах силикатных материалов методом низкочастотных шумов

Выполнены измерения собственных флуктуаций напряжения (шумов) увлажнённых порошкообразных образцов силикагеля КСКГ и песка. Обнаружен различный характер изменения шумов силикагеля с различной влажностью в цикле охлаждения – нагревания в интервале температур $+10^{\circ}\text{C} - -150^{\circ}\text{C}$. Также наблюдаются отличия шумов образцов силикагеля и образцов песка. Из результатов измерений следует, что данный метод исследования перспективен для изучения материалов с нанопорами, таких как SBA-15, MSM-41.

Ключевые слова: электрические флуктуации, нанопористые материалы, переохлаждённое состояние.

*Sergey Dmitrievich Krylov,
Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher,
Institute of Natural Resources, Ecology and Criology
the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences
(16a Nedorezov St., Chita, Russia, 672014)
e-mail: lgc255@mail.ru*

Investigation of the Super-Cooled Water State in the Pores of Silicate Materials by Low-Frequency Noise Method

The measurements of own voltage fluctuations (noise) of moist powdered samples of silica KSKG and sand were carried out. Different character of noise changes of silica of different moisture during the cooling-heating cycle in the temperature range $+10^{\circ}\text{C} - -150^{\circ}\text{C}$ was revealed. Also difference of noise character of silica and sand was observed. How it is sequenced from results of the measurements this method is promising for study materials with nanopores, such as SBA-15, MSM-41.

Keywords: electrical fluctuations, nano-porous materials, super-cooled state.

Введение. Флуктуации тока и напряжения, называемые электрическим шумом, носят случайный характер и, в той или иной степени, присущи всем объектам. Они могут быть обусловлены протеканием электрического тока, тепловым движением носителей электрического заряда, а также флуктуациями других неэлектрических величин, влияющих на электрическое состояние среды. С практической точки зрения электрические шумы являются мешающим фактором. Они определяют точность электронных приборов, используемых при измерениях. Однако исследование электрических флуктуаций (напряжения, потенциала, заряда) проводящих систем может давать информацию о состоянии, скрытых закономерностях, протекании каких-либо процессов в изучаемом объекте. Так, в работе [1] предлагается метод диагностики работоспособности аккумуляторов с использованием флуктуаций напряжения. Используются флуктуации потенциала и тока для изучения процессов коррозии металлов [2].

Цель данной работы – усовершенствовать методику исследования конкретного вида структур, а, именно, нанобъектов с использованием измерений напряжения шумов, возникающих на образце, предложенную в работе [3]. В качестве нанобъектов планируется исследовать материалы, имеющие

значительную поверхность и объём пор – силикатные материалы SBA-15, MCM-41, а также природные минералы – цеолиты, способные поглощать и отдавать воду в зависимости от температуры и влажности.

Методика отработывалась на силикагеле марки КСКГ, имеющего наноразмерные поры.

Схема эксперимента. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Образцы, представляющие из себя порошки исследуемого вещества, помещались в пластмассовую трубку с внутренним диаметром 10 мм и длиной 60 мм. Образец закрывался с обеих сторон пластинками из нержавеющей стали, которые являлись одновременно контактами для снятия шумового напряжения с образца. Температура образца регистрировалась термопарой медь-константан, вставленной в середину образца через отверстие в стенке трубки. Образец помещался в теплоизолирующую камеру изготовленную из пенопласта и имеющую отверстия для подвода и отвода охлаждающего газа – азота. Струя охлаждающего газа подавалась из сосуда Дьюара с жидким азотом. Поток газа регулировался нагревателем помещённым в сосуд с жидким азотом. Отличие схемы от используемой в работе [3], заключается в более тщательном экранировании образца и использовании схемы термопары не связанной со схемой измерения флуктуаций напряжения. Причина таких изменений в том, что шумовые напряжения на образце малы и внешние переменные электромагнитные поля, наводки, мешают их измерениям. Для избежания влияния наводок термоизолирующая камера с образцом экранировалась – помещалась в металлическую коробку и тщательно заземлялась вместе с измерительными приборами. Шумовое напряжение подавалось на усилитель с полосой пропускания 1–500 Гц и входным сопротивлением 4,7 МОм, детектировалось детектором, пропускалось через фильтр низких частот с постоянной времени 0,5 с и обрабатывалось системой сбора информации „Agilent“ с записью в компьютер. Одновременно регистрировалась и температура с помощью термопары.

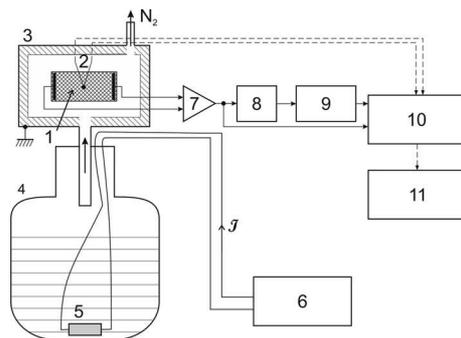


Рис. 1. Схема установки для измерения низкочастотных электрических шумов:

- 1 – исследуемый образец, 2 – термопара, 3 – термокамера, 4 – сосуд Дьюара с жидким азотом,
 5 – резистор-нагреватель, 6 – источник питания для резистора-нагревателя, 7 – усилитель,
 8 – детектор амплитуды, 9 – фильтр низких частот, 10 – система сбора информации „Agilent“
 11 – компьютер

Измерения были выполнены с образцами, приготовленными из силикагеля КСКГ с размерами пор 8 нм и, для сравнения, с образцами из песка. Гранулы силикагеля дробились на кофемолке в порошок. Затем порошок высушивался при температуре $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увлажнялся в эксикаторе. Весовая влажность исследуемых образцов составляла 60–80 %. Влажность образцов из песка 16 %. Основные компоненты песка кварц и полевоы шпат. Изготовить образец из песка сравнимый по влажности с образцами из силикагеля не удаётся из-за отсутствия пор и малой, по сравнению с силикагелем, площади поверхности. Размеры песчинок в образце составляли 0,05–0,14 мм.

Результаты измерений. На рис. 2 и 3 приводятся результаты измерений шумового напряжения на электродах ячейки образцов 1 и 2 (порошки из силикагеля КСКГ), на рис. 4 для образца из песка. Из результатов измерений следует, что для образца 1 величина шумового напряжения падает с уменьшением температуры, а для образца 2 шумовое напряжение возрастает. Для обоих образцов наблюдается гистерезис в зависимости шумового напряжения от температуры в процессе охлаждения и нагревания. На графиках выделяются по величине «выбросы» шумового напряжения. Для первого образца хорошо заметно, что «выбросы» происходят в ряде случаев при одних

и тех же значениях температуры в процессе охлаждения и нагревания (отмечены вертикальными стрелками).

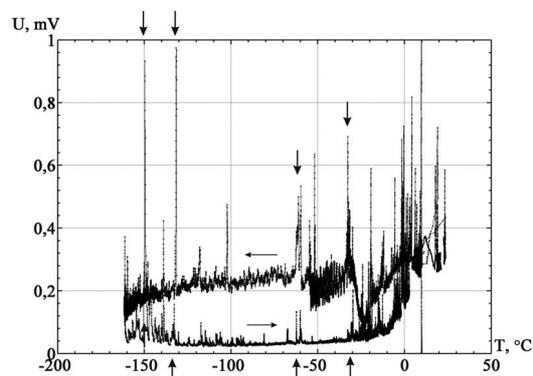


Рис. 2. Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на электродах ячейки в зависимости от температуры в цикле охлаждение – нагревание для образца из силикагеля КСКГ. Весовая влажность образца 58 %. Горизонтальными стрелками указан ход цикла. Вертикальными стрелками отмечено совпадение «выбросов» шумового напряжения по температуре

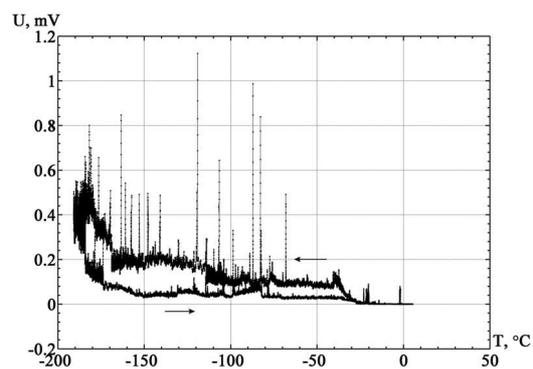


Рис. 3. Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на электродах ячейки в зависимости от температуры в цикле охлаждение – нагревание для образца из силикагеля КСКГ. Весовая влажность образца – 81 %

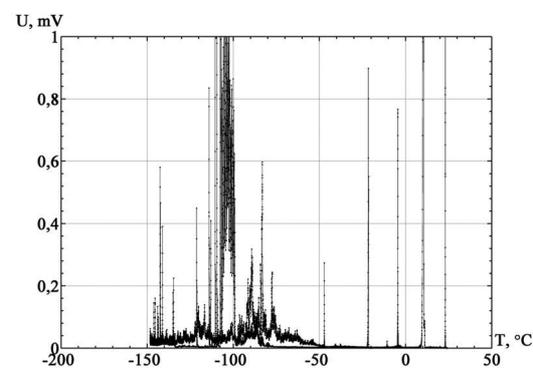


Рис. 4. Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на электродах ячейки в зависимости от температуры в цикле охлаждение – нагревание. Образец – песок. Весовая влажность – 16 %

На рис. 4 приведены результаты измерений шумового напряжения для образца из песка. Как видно из рисунка, шумовое напряжение в среднем по величине меньше, чем на образцах из силикагеля. В то же время величина выбросов вблизи -100°C больше. Так же, как и для образцов из КСКГ, наблюдается гистерезис шумового напряжения. Изменение среднего значения шумового напряжения можно связать с фазовыми превращениями плёнок воды в среде. Как видно из рис. 2–4 эти превращения носят сложный характер. Обнаружилось и кратковременное резкое возрастание напряжения на ячейке. Оно может быть связано с резкими изменениями поляризации среды вследствие возникновения сегнетоэлектрического состояния, о котором сообщалось в [3; 4].

Заключение. Как показали выполненные измерения, исследование флуктуаций напряжения позволяет обнаруживать процессы, происходящие в увлажнённых пористых материалах. Из простых физических соображений следует, что при фазовом переходе вода – лёд при 0°C происходит исчезновение электропроводности и, соответственно, исчезновение флуктуаций напряжения на пористом увлажнённом образце. Однако, как следует из результатов измерений, флуктуации напряжения возрастают и, кроме того, появляются резкие кратковременные «выбросы» шумового напряжения. Эти процессы наблюдаются до температуры -150°C , до которой проводились измерения. Наблюдаются также различия для одного и того же образца разной влажности. Причина такого поведения электрических шумов может быть объяснена особыми свойствами воды. Вода, находящаяся в переохлаждённом состоянии в порах исследуемых материалов, может обладать сегнетоэлектрическими свойствами. Также это может быть проявлением особых свойств плёнок воды на поверхности частиц образца.

Таким образом, простая методика измерения собственных электрических флуктуаций показала возможность экспрессных измерений физических свойств увлажнённых материалов. Эта методика дополняет диэлектрические и калориметрические измерения таких материалов. Как следует из результатов измерений, исследование флуктуаций напряжения, существующих на пористых образцах, позволяет получать новую информацию, представляющую большой интерес из-за широкой распространённости пористых материалов в природной среде.

Список литературы

1. Таганова А. А. Диагностика герметичных химических источников тока. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. 128 с.
2. Способ, предусматривающий использование электрохимического шума при коррозии: пат. 2222001 Рос. Федерация. №2001119059/28: заявл. 09.12.1999; опубл. 20.01.2004.
3. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов воды в нанопористых силикатах при совместных электрических шумовых и калориметрических измерениях // Физика твёрдого тела. 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1575–1582.
4. Fedichev P. O., Menshikov L. I., 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. Вып. 5–6. С. 433–437.

References

1. Taganova A. A. Diagnostika germetichnykh khimicheskikh istochnikov toka. SPb.: KhIMIZDAT, 2007. 128 s.
2. Sposob, predusmatrivayushchii ispol'zovanie elektrokhimicheskogo shuma pri korrozii: pat. 2222001 Ros. Federatsii № 2001119059/28: zayavl. 09.12.1999; opubl. 20.01.2004.
3. Bordonskii G. S., Orlov A. O. Issledovanie segnetoelektricheskikh fazovykh perekhodov vody v nanoporistykh silikatakh pri sovместnykh elektricheskikh shumovykh m kalometricheskikh izmereniyakh // fizika tverdogo tela. 2014. T. 56. Vyp. 8. S. 1575–1582.
4. Fedichev P. O., Menshikov L. I., 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. Вып. 5–6. С. 433–437.

Статья поступила в редакцию 10.06.2014