

## НОВЫЕ ИДЕИ И ГИПОТЕЗЫ

УДК 546.212:541.12.012.3+534-14

### Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде

Д. М. Кузнецов, А. Н. Смирнов, А. В. Сыроешкин

*ДМИТРИЙ МИХАЙЛОВИЧ КУЗНЕЦОВ — доктор технических наук, проректор по научной работе Ростовской академии сельскохозяйственного машиностроения. Область научных интересов: акустическая эмиссия, физика растворов.*

*АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ СМИРНОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории прикладной гидрохимии и аналитической химии Государственного океанографического института. Область научных интересов: композиционные материалы, источники энергии, физика воды. E-mail a.n.smirnov@mail.ru*

*АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ СЫРОЕШКИН — доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией прикладной гидрохимии и аналитической химии Государственного океанографического института. Область научных интересов: кинетика биологических процессов, экологическая токсикология.*

*119034 Москва, Кропоткинский пер. 6, тел/факс (495)246-13-62, E-mail antonvs@mail333.com*

*344023 г. Ростов-на-Дону, пл. Страна Советов, 1, тел/факс (863)252-84-88, E-mail kuznetsovdm@mail.ru*

#### Введение

Акустическая эмиссия — это излучение упругих волн, возникающее в процессе перестройки внутренней структуры вещества. Акустическая эмиссия (АЭ) возникает при пластической деформации твердых материалов, при развитии в них дефектов, при фазовых превращениях, связанных с изменением кристаллической решетки, образовании частиц новой фазы в пересыщенных растворах, при сдвиге границ магнитных доменов, при кристаллизации и плавлении вещества [1] и широко используется как метод неразрушающего контроля в дефектоскопии [2—6]. В качестве источника АЭ традиционно рассматривается расположенный в глубине образца твердого тела элемент объема, испытывающий изменение напряженного состояния.

Сигналы акустической эмиссии фиксируются в виде колебаний, при которых смещение поверхности образца составляет  $10^{-10} \dots 10^{-7}$  м. Частотный спектр акустической эмиссии в твердых материалах весьма широк и простирается от слышимых частот до десятков и сотен МГц. Иногда эти сигналы достаточно сильны и могут восприниматься на слух. В то же время чувствительность и возможности АЭ длительное время не позволяли использовать этот метод для изучения тонких эффек-

тов, связанных со структурными превращениями в жидкости. С развитием техники эксперимента и применением компьютерных технологий возможности метода значительно возросли. Учитывая то, что метод АЭ универсальный и отличается очень высокой чувствительностью, нам представлялось интересным и полезным выявить его возможности для исследования физико-химических процессов в жидкой среде. В качестве объекта исследований был выбран процесс плавления льда и растворение различных солей.

Процесс плавления льда играет важную роль в природе и представляет огромный теоретический и практический интерес. Результаты исследований могут быть использованы при разработке теории фазовых переходов, которая в настоящее время полностью не завершена. Эта проблема имеет отношение к криобиологии, криобиохимии, а также морозо- и засухоустойчивости растений.

Имеются данные [6, 7] о сложном характере сигналов АЭ, полученных при плавлении льда. Ранее нами уже сообщалось о возникновении акустических колебаний при химических реакциях и физико-химических процессах в гомогенных жидкостях [8]. Проведенные нами дополнительные исследования позволили уточ-

нить механизм генерации акустических сигналов. Любые реальные системы обязательно имеют определенную внутреннюю структуру, которая неизбежно меняется при протекании химических реакций и физико-химических процессов. Причем этот переход в небольших объемах вещества должен сопровождаться скачкообразным изменением физических параметров: ступенчатым изменением температуры, концентрации и других характеристик среды. Величина этих ступенек (скачков) чрезвычайно мала и определяется надмолекулярной структурой вещества и энергетикой процессов, а поскольку в кинетических экспериментах измеряются интегральные характеристики, мы получаем усредненные плавные кривые.

### Регистрация акустических сигналов в жидкости

В гомогенной жидкости взаимодействие в виде отдельного молекулярного акта дает единичный акустический импульс с настолько малой энергией, что вследствие процессов диссипации он быстро затухает. Но если превращение химической энергии происходит в крупных надмолекулярных образованиях, то трансформированной энергии перехода из одной формы в другую оказывается достаточно для регистрации акустических колебаний. Поскольку работа носит междисциплинарный характер, уместно дать некоторые пояснения.

Регистрация акустических колебаний (сигналов АЭ) в большинстве случаев осуществляется с помощью пьезодатчиков, которые реагируют на некоторый суммарный уровень акустического давления. Индуцируемые в рабочей среде акустические импульсы создают в жидкости акустическое давление, которое и воздействует на пьезоэлектрический датчик [9]:

$$\bar{p}^2 = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} p^2(t) dt \quad (1)$$

Отношение акустического давления к колебательной скорости  $p/v = \rho c$  не зависит от амплитуды колебаний и называется удельным акустическим сопротивлением среды, которое для воды составляет  $\rho c = 1,5 \cdot 10^6$  Па·с/м.

Этот показатель связывает акустическое давление и интенсивность звука  $I$ :

$$I = p^2/\rho \cdot c \quad (2)$$

где  $I$  (Вт/м<sup>2</sup>) — поверхностная плотность мощности источника АЭ. Если в некоторую точку попадает сигнал от нескольких источников, складывают их интенсивности, а не уровни акустического давления.

Порог восприятия человеческого уха составляет  $10^{-12}$  Вт/см<sup>2</sup> при частоте 1000 Гц, а у наиболее распространенной пьезокерамики ЦТС-19 чувствительность на четыре порядка выше —  $10^{-16}$  Вт/см<sup>2</sup> (в

интервале частот 100 кГц—1 МГц). Даже в том случае, если уровни интенсивности  $I_n$  отдельных источников во много раз ниже порога восприятия пьезодатчика, то при достаточно большом их числе, они совместно индуцируют сигнал, который будет превышать порог восприятия акустического устройства, и эти сигналы можно будет зарегистрировать.

В случае вовлечения в процесс крупных надмолекулярных образований, даже единичный акт способен генерировать регистрируемый акустический импульс. Следовательно, при достаточно большом количестве единичных актов становится возможным регистрировать акустические сигналы, возникающие в жидкой среде в результате химических реакций и физико-химических процессов.

С этой целью была разработана и изготовлена установка для регистрации явлений АЭ в жидкой среде, включающая концентратор сигналов, наряду с традиционной аппаратурой — дефектоскопическим акустико-эмиссионным комплексом A-Line32D (рис. 1).

### Методика эксперимента

Изучение процесса плавления льда проводилось с применением акустико-эмиссионного комплекса A-Line 32. Комплекс A-Line 32 представляет собой многоканальную систему регистрации АЭ и позволяет проводить параллельно до 8 экспериментов. Частотный диапазон используемых пьезодатчиков составлял 100—500 кГц. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Образец льда помещался в фарфоровую или кварцевую емкость с водой. Фарфор, кварц и плавленая керамика относятся к материалам с крайне низким коэффициентом звукопоглощения и высокой скоростью

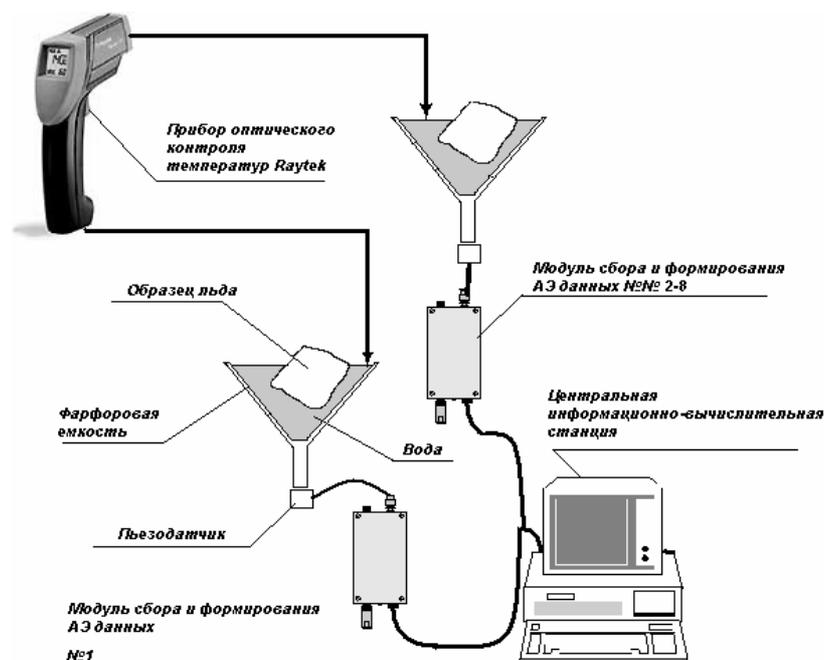


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения сигналов АЭ

распространения акустических колебаний. Форма емкости выбиралась таким образом, чтобы обеспечить максимальное усиление сигналов АЭ. Исходная температура воды составляла +24 °С, а температура льда –5 °С. Температура воды контролировалась с помощью оптического пирометра Raytec-400, погрешность измерения ±0,2 °С. Регистрация сигналов АЭ производилась через 3 минуты после внесения образцов льда в емкость с водой, чтобы исключить влияние низкочастотных гидродинамических возмущений, вызванных этой процедурой. Образец льда в процессе таяния не соприкасался со стенками фарфоровой емкости, поэтому регистрируемые акустические сигналы не были паразитными и являлись результатом исключительно физико-химического процесса таяния льда.

Надежный акустический контакт между акустическим волноводом и пьезодатчиком обеспечивался с помощью консистентного смазочного материала. Акустико-эмиссионный комплекс А-Line 32 позволяет обрабатывать данные с нескольких модулей (до 8), поэтому эксперименты проводились одновременно на нескольких образцах для получения достоверной информации. Генерируемые образцом сигналы воспринимались всей поверхностью емкости и практически без потерь распространялись по концентратору и воздействовали на пьезодатчик. Таким образом, пьезодатчик одновременно воспринимал все акустические колебания, приходящие на его поверхность. Это позволило резко повысить чувствительность всей системы. В качестве регистрируемых параметров АЭ (рис. 2) выбрали следующие, наиболее часто используемые [2].

*Длительность сигнала АЭ* — время прохождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом

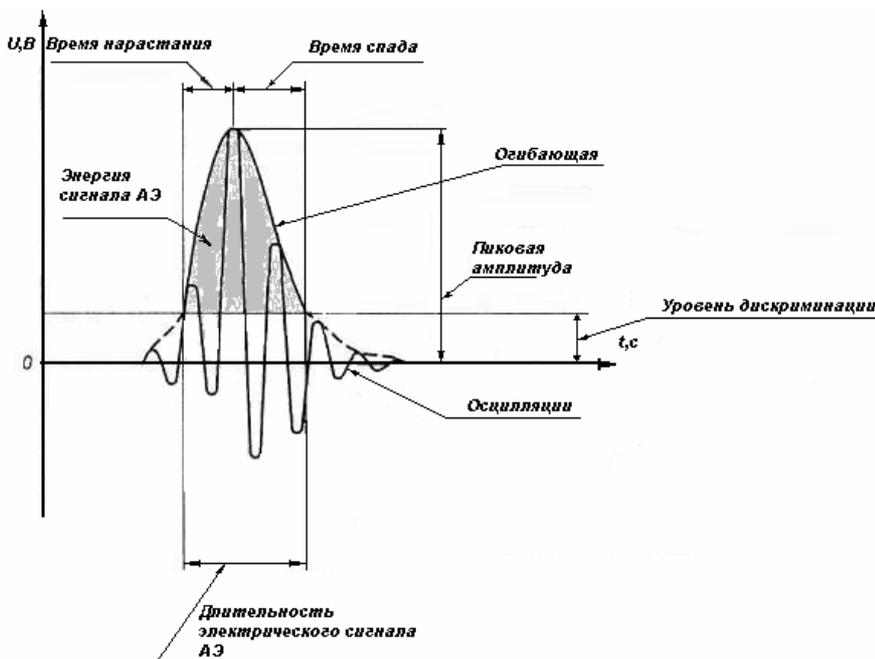


Рис. 2. Основные регистрируемые параметры АЭ

ограничения. Диапазон изменения  $10^{-4} \dots 10^{-8}$  с.

*Время нарастания* — промежуток времени между появлением огибающей импульса АЭ над порогом ограничения и достижением огибающей ее максимальной амплитуды.

*Суммарный счет АЭ* — число зарегистрированных импульсов, превышающих установленный уровень дискриминации (ограничения).

*Выбросы АЭ* — количество импульсов, превышающих установленный уровень дискриминации в период нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения.

*Активность АЭ* — суммарный счет импульсов АЭ в единицу времени. Диапазон изменения  $0 \dots 10^7$  имп./с.

*Энергия электрического сигнала АЭ* — площадь под огибающей электрического сигнала АЭ. Диапазон изменения  $10^{-9} \dots 10^{-5}$  Дж.

### Динамика акустических сигналов при фазовом переходе лед—вода

Установка позволяла наблюдать динамику изменения параметров АЭ по мере таяния льда, причем их характеристики, в частности амплитуда, энергия и длительность свидетельствуют о высокой интенсивности фазового перехода (рис. 3—8).

Как видно из рис. 3, активность АЭ уменьшалась со временем, причем снижение активности, несмотря на стохастический характер процесса, происходило по логарифмическому закону. По нашему мнению, такое изменение активности может быть объяснено уменьшением площади соприкосновения льда с водой. В случае монолитного образца льда вне воды характер этого

изменения аналогичен обычной динамике активности АЭ. Интегральная характеристика, а именно суммарный счет сигналов АЭ в этом случае меняется по экспоненте.

Изменение энергии сигналов АЭ в процессе таяния льда приведено на рис. 4. Из полученных данных следует, что средняя энергия акустических сигналов со временем сначала несколько увеличивается, а затем в момент исчезновения кристаллической фазы (10400 с) значительно уменьшается (с 95 дБ до 75 дБ). Это же можно наблюдать на графиках изменения температуры и амплитуды сигналов АЭ (с 60 дБ до 40 дБ), приведенных на рис. 5, а также длительности сигналов АЭ (с 5500 мкс до 2700 мкс после плавления льда) на рис. 6. Несмотря на снижение активности АЭ, время

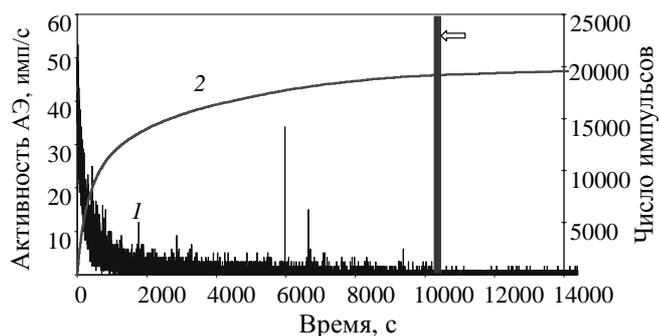


Рис. 3. Изменение активности (1) и суммарного числа импульсов АЭ (2) в процессе таяния льда

Стрелкой на рис. 3—6 указан момент полного таяния льда

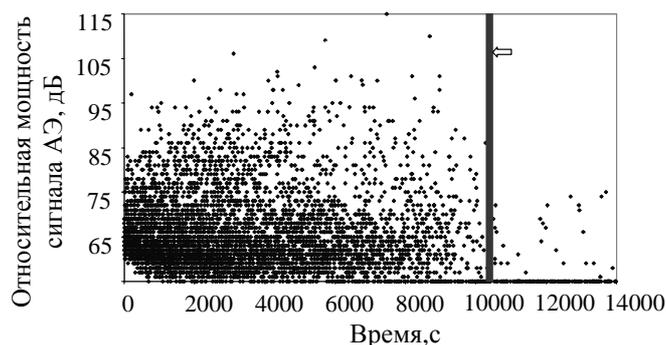


Рис. 4. Динамика изменения энергии сигналов АЭ

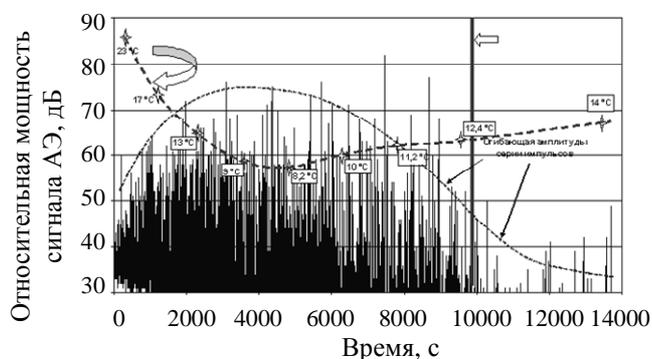


Рис. 5. Амплитуда сигналов акустической эмиссии и температура воды

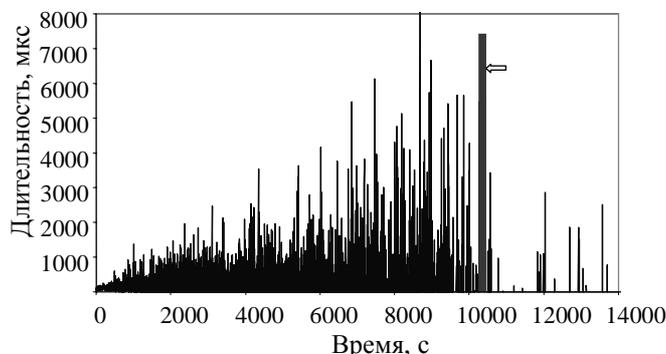


Рис. 6. Изменение длительности сигналов АЭ в процессе таяния льда

нарастания и длительность сигналов по мере таяния льда постоянно увеличиваются (рис. 6). Причем в начальный период времени (до 3000 с) это нарастание практически носит линейный характер. Наряду с сигналами малой длительности до 0,05 мс, появляются сигналы с длительностью 0,4—0,7 мс, достигая через некоторое время значений 4—5 мс. Количество таких сигналов по мере таяния льда постоянно растет. Анализируя взаимосвязь между энергией сигналов и длительностью импульсов АЭ в рассматриваемый период времени (до 45 мин с момента начала таяния льда), несложно заметить, что вплоть до достижения длительности сигнала 0,3—0,4 мс (~10 мин с начала процесса) энергия сигнала растет пропорционально его длительности, что свидетельствует о сохранении формы сигнала. Дальнейшее увеличение длительности сигнала не сопровождается пропорциональным увеличением его энергии, что можно объяснить прекращением возрастания и даже снижением амплитуды принимаемого сигнала, а, следовательно, и изменением его формы. «Крик» льда, по мере его таяния, становится более «протяжным», но, проходя через максимум по интенсивности, постепенно ослабевает. Это связано с изменением акустических характеристик среды и энергетике процесса вследствие изменения структуры воды, что подтверждается оптиче-

скими методами, описанными в работе [10]. Изменение сигналов АЭ по мере таяния льда наглядно иллюстрирует рис. 7, на котором представлено изменение формы и длительности сигнала с фиксированной амплитудой 40 дБ. В начальный период времени длительность сигнала составляла примерно 0,1 мс. Спустя 30 мин, когда образец льда уменьшился вдвое, длительность сигнала возросла до 0,15 мс, а через 2 часа — до 1,6 мс, соответственно увеличилось и количество выбросов. Поскольку длительность и частота сигнала АЭ физически связаны с величиной объекта, их индуцирующего, можно предположить, что по мере таяния льда источник АЭ становится все крупнее, а затем исчезает в момент исчезновения фазы льда, поэтому сигналы, индуцируемые талой водой, имеют очень незначительное количество выбросов и малую длительность, поскольку меняется механизм генерации. Это подтверждается зависимостью параметров АЭ от природы вещества для одинаковых физико-химических процессов. В таблице приведены значения параметров акустической эмиссии при растворении солей (KCl и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с образованием 1N растворов в воде, которые наглядно иллюстрируют этот факт.

Как видно из данных таблицы, количество импульсов, активность АЭ, длительность и время нарастания амплитуды сигнала при растворении солей щелочных

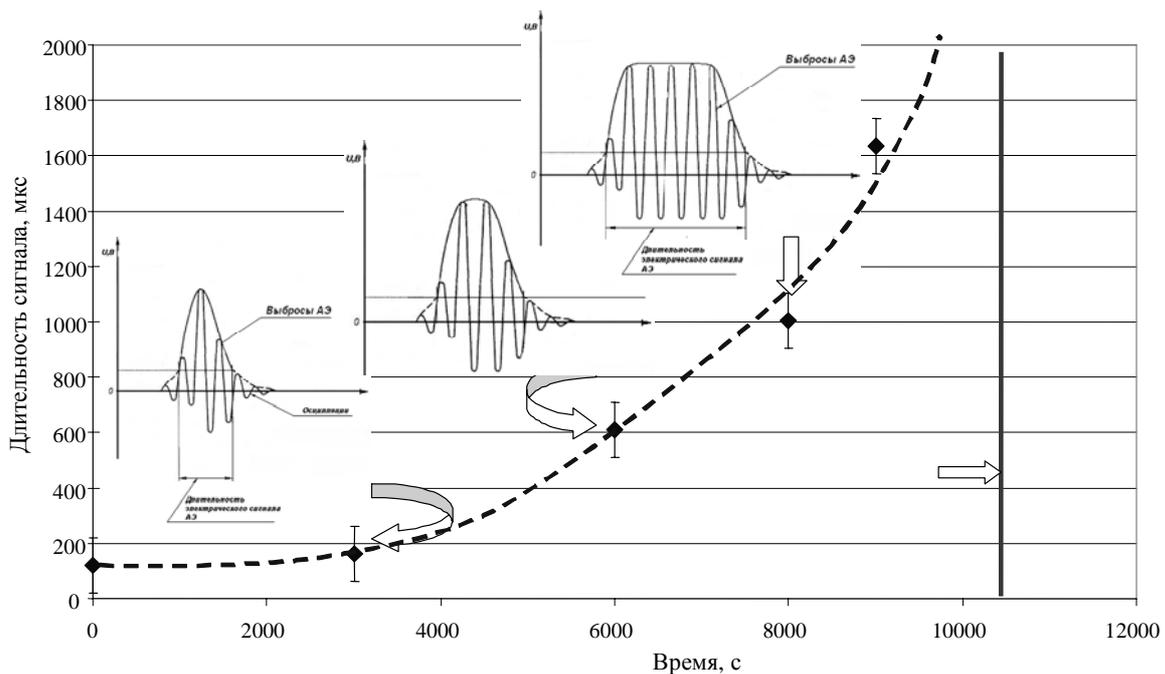


Рис. 7. Изменение формы и длительности сигнала с фиксированной амплитудой (40 дБ) по мере таяния льда  
Стрелкой указан момент полного таяния льда

Таблица

Акустическая эмиссия при растворении в воде различных солей

Измеряемый параметр	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl
Суммарный счет импульсов АЭ, имп.	3320	1100
Активность АЭ, имп./с	96 — макс.	32 — макс.
Амплитуда, дБ	33—41	38—40
Энергия, отн. ед	62—80	63—75
Длительность, мкс	~400	100—1000
Время нарастания амплитуды, мкс	~50	600 — макс.
Число осцилляций, имп.	30 — макс.	20 — макс.

металлов в воде резко различаются. Остальные показатели меняются незначительно. Это свидетельствует о том, что прочность кристаллической решетки вещества и природа ионов, образующихся при растворении электролитов, играет очень существенную роль в формировании сигналов акустической эмиссии. Вероятно, это связано с различной степенью гидратации как ионов Li<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, так и анионов, а также с различием радиусов гидратированных ионов.

Механизм возникновения акустической эмиссии при плавлении льда

Лед является поликристаллическим объектом. В процессе кристаллизации воды с образованием льда, вследствие значительной разницы молярных объемов

льда и воды (молярный объем воды при 0 °С составляет 18,01 см<sup>3</sup>/моль, а молярный объем льда 19,65 см<sup>3</sup>/моль), неизбежно возникают огромные внутренние механические напряжения. Для понимания процессов, происходящих при плавлении льда, весьма существенно то обстоятельство, что его прочностные характеристики и коэффициент термического расширения очень сильно зависят от температуры (сопротивление сжатию льда равно 1,5 МПа при -30 °С; 0,75 МПа при -3 °С; 0,45 МПа при 0 °С; коэффициент линейного расширения в диапазоне от -10 °С до 0 °С составляет 50,7·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>). Таким образом, при повышении температуры прочность льда быстро уменьшается и одновременно нарастают внутренние напряжения, в которые вносит существенный вклад и анизотропия микросталлов.

Лед в обычных условиях перегреть нельзя, поэтому его поверхность не находится в термодинамическом равновесии с окружающей водой. Разрушение кристаллической решетки льда происходит в поверхностном слое с достижением температуры плавления 0 °С. По результатам исследований [11] размеры образца, начиная с определенной величины, существенно не влияют на процесс. Изучение скорости полного таяния ледяной пластины в воде в условиях свободной конвекции при температурах от 0 до 40 °С показало, что имеет место линейная зависимость между начальным размером образца и временем таяния. При свободной конвекции скорость таяния льда в воде составляет 8·10<sup>-6</sup> м/с [11].

Природа АЭ при плавлении льда рассматривалась ранее в работах М.К. Жекамухова и Х.Б. Шокарова [12, 13], в которых была предложена теоретическая модель акустического эффекта кристаллизации (плавления).

Сравнительно большие значения пиковых давлений в акустических волнах были рассмотрены с позиций резонансных явлений. Генерация акустических волн при плавлении по аналогии с процессом кристаллизации представлена моделью «раздвижения (сближения) фаз за счет вбивания тонкого клина льда между твердым телом и жидкостью» [13]; при движении фаз происходит возмущение плотности, которое исходит из зоны плавления и распространяется как в сторону жидкости, так и кристалла.

Это слишком упрощенная трактовка процесса. Приводимое в этих работах математическое описание колебательного движения жидкости при плавлении льда не показывает наблюдаемых изменений динамики данного процесса, что является характерной чертой плавления льда. В соответствии с наблюдениями [11] при помещении льда в воду идет расслоение жидкости на границе вода—лед по плотности. Вблизи нижней границы льда образуется тонкий слой жидкости с устойчивой плотностной стратификацией и температурами 0—4 °С, а ниже его имеет место слой жидкости со свободной конвекцией.

По нашему мнению, возникновение акустических сигналов при таянии льда обусловлено прежде всего эндотермическим характером процесса и значительным изменением объема (8,3%) при плавлении, при этом существует несколько источников АЭ. *Первый источник* — образование дефектов (дислокаций и микротрещин) в кристаллической решетке льда  $I_h$  внутри объема образца вследствие его температурного расширения. Уменьшение модуля упругости льда при повышении температуры всего образца ведет к увеличению длительности сигналов АЭ, что мы и наблюдаем на опыте (рис. 7). Как известно, плавлению предшествует интенсивное разупорядочивание кристаллов (предплавление) и появление жидких микроучастков на поверхности кристаллов вблизи межкристаллитных границ. Это приводит к резкому падению прочности сцепления микрокристалликов льда и возникновению *второго источника АЭ* — микрокристалликов льда, внедряющихся в водную фазу с поверхности образца. Процесс напоминает пептизацию коллоидов (гелей) и порождает мощные импульсы АЭ, длительность которых определяется размерами и энергией испускаемых частиц. Возникновению этого источника способствуют огромные внутренние механические напряжения в образце, природа которых обсуждалась выше. При стаивании некоторого поверхностного слоя льда механические напряжения в образце становятся нескомпенсированными и происходит нечто подобное микрогеологическому взрыву, который сопровождается выбросом микрокристалликов с поверхности, что и порождает мощные сигналы АЭ (в гигантском масштабе это явление наблюдается иногда в угольных шахтах как «горный удар»). Интенсивный подвод тепла от жидкой фазы к твердой и кооперативный характер отрыва частиц с поверхности твердой фазы иногда может вызвать автоколебания [7].

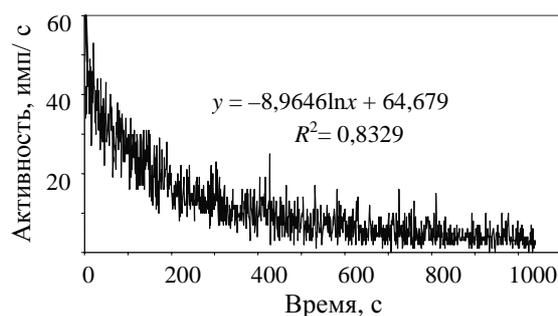


Рис. 8. Динамика изменения активности АЭ в начальный период таяния льда

*Третий процесс*, обеспечивающий кратковременную АЭ в течение нескольких секунд, — плавление микророльдинок, проникающих в водную фазу с поверхности образца. Он хорошо фиксируется оптическим методом, описанным в работе [10].

Обращаем внимание на то, что микрокристаллики льда в водной фазе существуют доли секунды и совсем не определяют свойства талой воды, о которой речь пойдет далее. Поскольку по мере таяния льда его масса уменьшается, и естественно снижается «концентрация» источников АЭ, то логично предположить, что и характер акустических сигналов также должен меняться. Сложный характер взаимосвязи всех этих процессов и влияние температурного градиента в системе лед—вода на скорость генерирования сигналов АЭ и их характеристики отражают наблюдаемые экспериментальные закономерности: увеличение длительности сигналов АЭ и уменьшение их количества (рис. 3—8). Особенно четко такая зависимость прослеживалась в начальный период (рис. 8).

Следует заметить, что большинство параметров АЭ не соответствует изменению температуры воды, за исключением амплитуды, огибающая серии импульсов которой близка к инверсной кривой температуры воды (рис. 5). Увеличение длительности акустических сигналов на заключительной стадии процесса, вероятно, связано с изменением упругих свойств льда и акустических параметров системы. Для подтверждения этого необходимо провести дополнительные эксперименты. Без сомнения, характеристики акустических импульсов: их частота, длительность и др. несут информацию о микрообъемах, их излучающих, но современное состояние квантовой механики разрушения пока не позволяет провести необходимые расчеты. Можно констатировать, что химические реакции и физико-химические процессы в жидкости и твердом теле начинаются с надмолекулярных структур и сопровождаются акустической эмиссией, и природа этого явления дает новый метод исследования фазовых превращений.

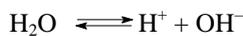
#### Акустическая эмиссия талой воды

Замечательно, что в данной работе удалось обнаружить процесс испускания сигналов АЭ талой водой. На

протяжении более часа после визуального полного плавления льда нами регистрировались из талой воды дискретные сигналы АЭ с постепенно увеличивающейся продолжительностью между импульсами. Следует отметить, что характер сигналов АЭ, индуцируемой талой водой, отличается от сигналов, индуцируемых льдом в процессе его таяния (рис. 3—7). Интенсивность АЭ в этом случае очень мала, а импульсный характер свидетельствует о дискретности источников. Возникновение сигналов АЭ в талой воде можно объяснить структурными перестройками в жидкой фазе, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее акустическими [7, 8] и оптическими методами [10]. Активированная вода иногда может генерировать звуковые сигналы («песенка» воды), что и было зарегистрировано нами с использованием другой методики и аппаратуры. Результаты настолько интересны, что им будет посвящена отдельная публикация.

Экспериментальные результаты показывают, что талая вода некоторое время (до суток) может находиться в активном метастабильном состоянии. Причина этого загадочного явления объясняется очень просто. При разрушении гексагональной кристаллической решетки льда  $I_h$  резко меняется структура вещества. Кристаллическая структура льда разрушается быстрее, чем перестраивается в устойчивое равновесное состояние образовавшаяся из него метастабильная талая вода. Уникальность фазового перехода лед—вода заключается в том, что лед и вода состоят из одних и тех же молекул  $H_2O$ , и эти две фазы имеют некоторое время одинаковый ионный состав: равные концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , но во льду они равновесные, а в воде нет. В талой воде концентрация ионов водорода и гидроксила непродолжительное время сохраняется неравновесной — такой, какой она была во льду, лед плавится конгруэнтно. Затем, через некоторое время, концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в воде принимает свое обычное равновесное значение. По данным [14, 15] концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  во льду составляет  $1,4—5,0 \cdot 10^{-10}$  моль/л, а в воде равновесная концентрация при  $0^\circ C$  —  $0,35 \cdot 10^{-7}$ , т.е. на три порядка больше.

Реакция диссоциации воды:



требует значительной затраты энергии и протекает очень медленно. Константа скорости этой реакции  $K_D$  составляет всего  $2,5 \cdot 10^{-5} c^{-1}$  при  $20^\circ C$ . Поэтому период релаксации талой воды до равновесного состояния теоретически должен быть равен 11,1 часа, что и наблюдается на практике. Это служит причиной разговоров о «памяти» воды. Под «памятью» воды следует понимать зависимость ее свойств от предистории и ничего больше. Перевести воду в активное состояние можно многочисленными приемами: замораживанием, нагреванием, кипячением, «дезинтегрированием», обработкой ультразвуком, воздействием различных полей и др., но это всегда будут *неустойчивые метастабильные* состояния,

сохраняющие свои свойства в обычных условиях ограниченное время.

В предыдущей работе [10] обращалось внимание на решающую роль ионов водорода  $H^+$  и гидроксила  $OH^-$  в формировании надмолекулярных, а затем и супранадмолекулярных (СНМ) комплексов в воде. Оптическим методом и с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности Malvem 3600 Ec в талой воде, полученной из высокоомной бидистиллированной воды, очищенной с помощью системы MilliQ(Academica), обнаружено присутствие лишь одной фракции надмолекулярных образований с малыми размерами порядка 3 мкм [10]. Постепенно, с течением времени, в водной фазе появляются более крупные структуры, из которых формируются СНМ комплексы с обычными размерными спектрами, имеющие пять максимумов в диапазоне от 3 до 100 мкм. Построенная по фрактальному принципу в водной среде сеть из СНМ комплексов очень существенно влияет на активность воды и ее свойства. Вероятно, объединение надмолекулярных структур (ионных пар из гидратированных ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в СНМ комплексы, из которых возникают цепочки и пространственные фракталы, происходит в результате действия сил электромагнитной природы. Значительная роль в образовании СНМ комплексов принадлежит пяти наиболее распространенным изотопным разновидностям воды:  $H_2^{16}O$ ;  $H_2^{18}O$ ;  $HD^{16}O$ ;  $HD^{18}O$ ;  $D_2^{16}O$  и, возможно, орто- и пара- модификациям воды, об этих исследованиях будет доложено в следующих сообщениях. Наличие супранадмолекулярных комплексов в воде подтверждается и классическим методом термического анализа, разработанным академиком Н.С. Курнаковым с сотрудниками, который недавно был успешно применен нами к водным растворам.

На рис. 9 приведена термограмма охлаждения чистой высокоомной бидистиллированной воды, очищенной с помощью системы MilliQ(Academica). Как видно, на графике имеются четко выраженные характерные пики, свидетельствующие о структурных перестройках в воде. Опыты были проведены многократно (10 экспериментов) на различных установках, как при нагрева-

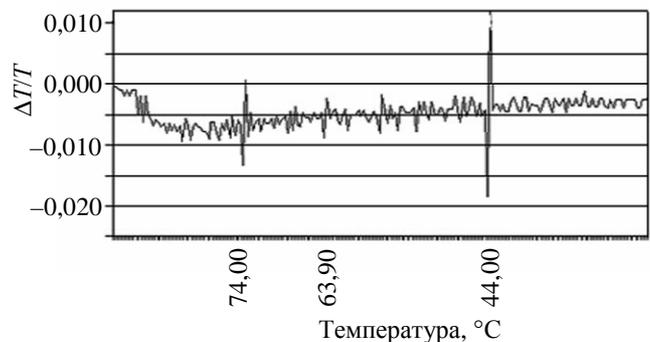


Рис. 9. Относительное изменение температуры при охлаждении воды

нии, так и при охлаждении образцов высокочистой воды. Точность измерения температуры в этих экспериментах составляла  $\pm 0,02$  °С.

Воспроизводимость результатов хорошая ( $\pm 0,5$  °С). Наиболее значимые из обнаруженных пиков соответствуют температурам 75,4; 62,3 и 45,4 °С. Их можно трактовать как «своеобразные фазовые переходы», связанные с разрушением супранадмолекулярных комплексов.

Это позволяет сделать вывод: жидкая вода является неоднородной системой, включающей, как минимум, пять микроструктур с различными свойствами. Каждая из этих структур существует в характерном для нее температурном интервале. Повышение температуры выше некоторого характерного порогового уровня приводит к распаду структуры. Конечно, на разрушение СНМ комплексов затрачивается энергия, но специфика водной системы такова, что она с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при взаимодействии ионов водорода и гидроксила, высвобождающихся при распаде комплексов.

Этот процесс, кроме тепловых и акустических эффектов, должен сопровождаться и другими интересными явлениями. Самое замечательное заключается в том, что эти температуры точно совпадают с температурами, при которых скорость звука в воде максимальна, адиабатическая сжимаемость воды минимальна и с другими аномальными точками воды [16]. Как известно, интересной особенностью распространения ультразвука в чистой воде является то, что с ростом температуры скорость УЗ сначала растет, достигает максимума, а затем падает [17]. В чистой воде максимум скорости УЗ наблюдается при 74 °С, и кривая имеет параболическую форму (при 0 °С скорость УЗ равна 1400 м/с, а при 74 °С 1570 м/с). Такое поведение характерно только для воды и водных растворов; в других чистых жидкостях скорость звука убывает с ростом температуры. По нашему мнению, близкие значения температур 74 °С и 75,4 °С для одного из пиков на термограмме, не случайны и свидетельствуют о структурной перестройке в жидкости. То же можно сказать и относительно температуры минимальной адиабатической сжимаемости. Температура минимума сжимаемости чистой воды по данным И. Г. Михайлова — 63,5 °С [18], по результатам обработки литературных данных Л. Бергманом — 65 °С [19], а другой пик на нашей термограмме имеет значение 62,3 °С. С ростом температуры возрастает количество более плотноупакованной структуры. Это приводит к уменьшению сжимаемости. Однако с ростом температуры возрастает и среднее расстояние между молекулами в каждой структуре, что приводит к увеличению сжимаемости. Эти две противоположные тенденции дают минимум сжимаемости. Пик 45,4 °С, вероятно, связан с аномалией теплоемкости воды, зависимость которой от температуры неоднозначна (например, при

25 и 50 °С она одинакова — 0,9980 кал/г·град.). Обнаруженное явление можно использовать в аналитических целях.

### Заключение

Экспериментально исследована акустическая эмиссия при фазовых переходах в водной среде, в частности при плавлении льда. Показано, что частота, длительность и другие параметры индуцируемых акустических импульсов зависят от природы вещества и внешних условий. Надежно зафиксировано явление акустической эмиссии в талой воде (гомогенной жидкости). Это позволяет использовать акустическую эмиссию как метод контроля ряда технологических процессов с участием метастабильных состояний вещества, для которых он может оказаться единственно пригодным.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. М.: Изд-во Стандартов, 1976.
2. Семашко Н.А., Шпорт В.И., Марьин Б.Н. и др. Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении. Под общей ред. Н.А. Семашко. М.: Машиностроение, 2002, 240 с.
3. Кузнецов Д.М. В мире неразрушающего контроля, 2000, № 1(7), с. 6—9.
4. Кузнецов Д.М., Фокин В.П. Процесс графитизации углеродных материалов. Современные методы исследования. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001, 132 с.
5. Серьезнов А.Н., Степанова Л.Н., Муравьев В.В. и др. Акустико-эмиссионная диагностика конструкций. Под ред. Л.Н. Степановой. М.: Радио и связь, 2000, 280 с.
6. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Ж. эксперим. и теор. физики, 1975, т. 68, вып. 4, с. 1315—1319.
7. Смирнов А.Н., Дементьев А.Н. Ж. физ. химии, 1985, т. 57, № 7, с. 1782—1783.
8. Смирнов А.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, № 1, с. 29—34.
9. Борьба с шумом на производстве. Справочник. Под ред. Е.А. Юдина. М.: Машиностроение, 1985, 400с.
10. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, № 2, с. 125—135.
11. Шаталина И.Н. Теплообмен в процессах намораживания и таяния льда. Л.: Энергоатомиздат, 1990, 120 с.
12. Жекамухов М.К., Шокаров Х.Б. Инж.-физ. ж., 2000, т. 73, № 5, с. 1064.
13. Жекамухов М.К., Шокаров Х.Б. Там же, 2000, т. 73, № 5, с. 1073.
14. Bullemer B.H. e. a. Physics of ice. N.-Y.: Riehl, 1969.
15. Eigen M. Angew. Chem., 1964, v. 3. p. 1.
16. Lagemann R. e. a. J.Chem.Phys., 1953, v. 21, p. 819.
17. Willard G. J. Acoust. Soc. Amer., 1947, v. 19, p. 235.
18. Михайлов И.Г. Вестник ЛГУ, 1956, вып. 3, № 16, с. 16.
19. Bergman L. Der. Ultraschall, 6 ed., Stuttgart, 1954, S. 441—462.