

05;12

Применение метода крутильных колебаний для изучения переходов между жидким и твердым агрегатными состояниями вещества

© Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко, Н.Л. Шейко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина
E-mail: Portis@univ.kiev.ua

Поступило в Редакцию 18 октября 2009 г.

Предлагается метод исследования фазового перехода между твердым и жидким агрегатными состояниями, основанный на измерении модуля сдвига вещества. Особенность метода заключается в том, что он позволяет при непрерывном нагреве проходить через температуру фазового перехода, захватывая температурные интервалы, располагающиеся по обе стороны указанной температуры. Приведены результаты использования метода для изучения плавления льда.

Большинство физических характеристик твердого и жидкого агрегатных состояний, например плотность, диэлектрическая проницаемость и т.д., имеют один и тот же порядок величины. Исключением из этого правила является модуль сдвига: его значение для жидкости и твердого тела отличается на несколько порядков (см., например, [1]). По этой причине измерения модуля сдвига могут оказаться перспективными при изучении переходов между твердым и жидким агрегатными состояниями.

Существующие экспериментальные методы позволяют измерять отдельно модуль сдвига твердой или жидкой фазы. Нами предлагается метод [2], с помощью которого можно измерить модуль сдвига как ниже, так и выше температуры плавления T_m , т.е. не прерывая процесс нагревания.

Экспериментальной установкой служит крутильный маятник. Схема его изображена на рис. 1,а. Основной частью маятника является подвешенный на стальной нити стержень 1 с коромыслом 2, на котором

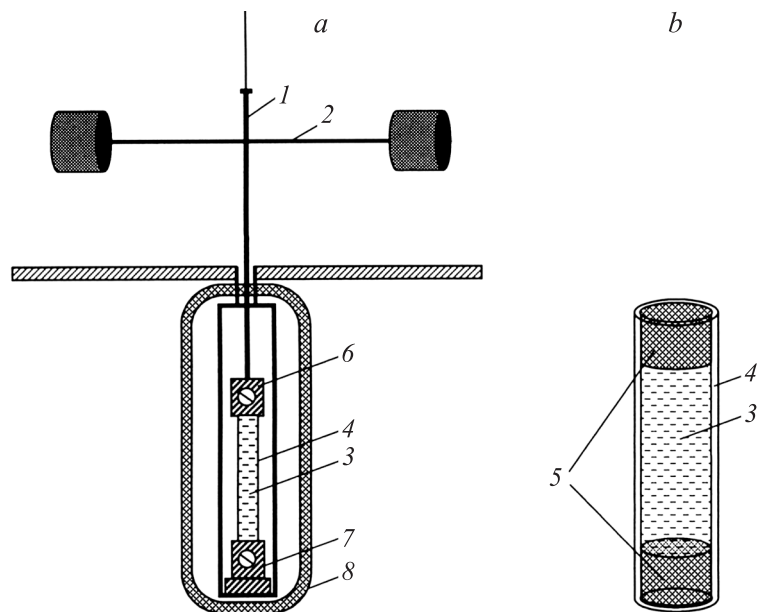


Рис. 1. Схемы: *a* — экспериментальной установки, *b* — кюветы с исследуемой жидкостью.

размещены грузы. Исследуемым веществом 3 заполняется эластичная полиэтиленовая кювета 4 цилиндрической формы (рис. 1, *b*). Кювета закрывается пробками 5, закрепляется в зажимах крутильного маятника 6, 7: нижней частью — к неподвижной опоре маятника, в верхней — к стержню 1 и размещается в термокамере 8.

Модуль сдвига определяется следующим образом.

Как известно, уравнение движения крутильного маятника записывается в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \omega^2\varphi = 0, \quad (1)$$

где φ — угол скручивания, $\omega = \sqrt{Q/I}$ — циклическая частота, I — момент инерции подвижной части маятника, Q — крутильная жесткость.

Решение этого уравнения имеет вид затухающего колебания

$$\varphi = \varphi_0 e^{i\omega t}, \quad (2)$$

где

$$\omega = \omega' + i\omega''. \quad (3)$$

После подстановки выражения (2), (3) в (1) получаем для действительной части комплексной крутильной жесткости Q выражение

$$Q = I((\omega')^2 - (\omega'')^2). \quad (4)$$

Циклическая частота ω' и коэффициент затухания ω'' определяются по экспериментальной зависимости угла поворота φ от времени.

Аналогичным образом отдельно определяется действительная часть комплексной крутильной жесткости q пустой кюветы.

Действительная часть комплексной крутильной жесткости исследуемого вещества определяется как разность

$$S = Q - q. \quad (5)$$

Для расчета модуля сдвига G используется известное решение задачи о кручении круглого упругого стержня [3], которое приводит к формуле

$$G = \frac{Sl}{I_p}, \quad (6)$$

где l — рабочая длина кюветы, $I_p = \pi R^4/2$ — полярный момент инерции, R — внутренний радиус цилиндрической кюветы. За рабочую длину принимается расстояние между торцами пробок.

В данном эксперименте использовалась полиэтиленовая кювета с внутренним радиусом $R = 2.5$ mm и толщиной стенок 0.2 mm. Рабочая длина l равнялась 35 mm.

Кювета заполнялась водным бидистиллятом и охлаждалась до температуры 200 K. После замораживания производилось постепенное нагревание образца. Для каждой температуры (с шагом 1°C) измерялись величины ω' и ω'' , затем соответственно по формуле (6) был рассчитан модуль сдвига и получена зависимость модуля сдвига G от T_1 .

Измерение температуры льда в данном эксперименте встречает следующую сложность. В идеале следовало бы расположить термодатчик

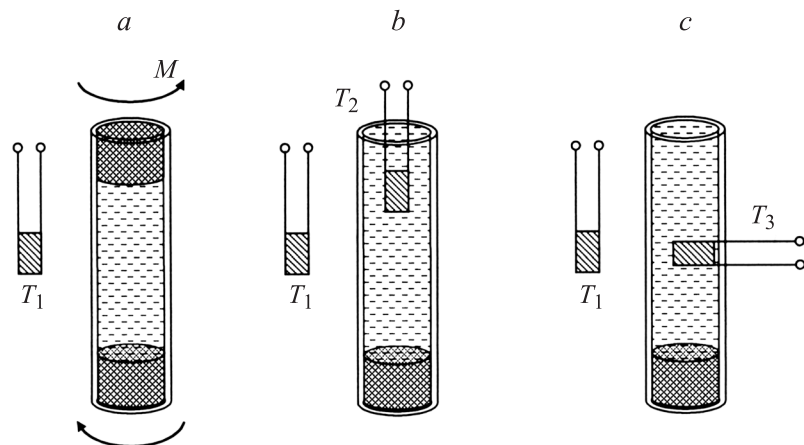


Рис. 2. Схема расположения термодатчиков: *a* — в процессе измерения модуля сдвига, *b-d* — в отсутствие нагрузок на образец.

внутри образца, вморозить его в лед. Поскольку ширина использованного нами датчика составляла 2 мм, а внутренний диаметр кюветы 5 мм, то замороженный датчик оказывал бы существенное влияние на значение модуля сдвига. Поэтому в процессе приложения нагрузки на образец, необходимой для измерения модуля сдвига, измерялась температура T_1 в термокамере в непосредственной близости от образца (рис. 2, *a*).

После этого был выполнен следующий эксперимент: образец с замороженным датчиком помещался в термокамеру (рис. 2, *b*), нагрузка на образец не прикладывалась, производилось только нагревание образца в том же режиме, что и при измерении модуля сдвига. Измерялись температуры T_1 — термодатчиком, расположенным вне образца, и T_2 — термодатчиком, замороженным в лед, после чего была получена зависимость $T_2(T_1)$.

То обстоятельство, что датчик T_2 располагался в конце цилиндрической кюветы, оставлял сомнение в том, что вдоль образца существует градиент температуры и температура посередине образца отличается от температуры его концов. В то же время измеряется модуль сдвига для всего образца. Резкое падение модуля сдвига за 15 К до точки плавления может быть связано с отставанием локальной измеряемой датчиком

температуры T_2 от установившейся температуры всего содержимого кюветы. Чтобы исключить эти сомнения, был проведен еще один эксперимент с датчиком, замороженным в середину образца (рис. 2, *c*). Снова производилось нагревание в режиме, соответствующем рис. 2, *a*, и измерялись температуры T_3 — термодатчиком, замороженным в середину образца, и T_1 — термодатчиком, расположенным вне образца. При этом была получена зависимость $T_3(T_1)$, повторяющая зависимость $T_2(T_1)$. Этот результат позволяет сделать вывод, что в нашем случае градиент температуры вдоль образца отсутствует и температура T_2 является температурой материала, заполняющего кювету. В дальнейшем температуру внутри кюветы будем обозначать посредством T . Казалось бы, измерение градиента температур следовало бы производить, измеряя одновременно температуры T_2 и T_3 датчиков, замороженных в середину и в конец образца. Однако такое расположение датчиков в связи с теплопроводностью их материалов изменит условия теплоотдачи. Поэтому нами и был выбран способ измерения градиента с отдельным положением датчиков в конце (рис. 2, *b*) и в середине (рис. 2, *c*) образца.

Имея в своем распоряжении зависимость $G(T_1)$ и зависимость $T(T_1)$, полученную в результате экспериментов, представленных на рис. 2, *b* и *c*, мы получаем возможность построить зависимость $G(T)$. Таким образом, прямое измерение температуры внутри кюветы T позволяет получить зависимость $G(T)$, показанную на рис. 3.

В качестве датчиков были использованы цифровые однокристалльные термометры DS18B20 фирмы Dallas Semiconductor. Точность измерения температуры составляла ± 0.5 К.

Погрешность определения модуля не превышала 8%.

Прогнозируя поведение модуля сдвига ниже температуры плавления, мы основывались на данных по температурной зависимости удельного объема льда ν [4]. В интервале 223–273 К эту зависимость можно с достаточной точностью аппроксимировать прямой линией. Значения модуля сдвига являются функцией удельного объема ν . Разложим эту функцию в ряд по степеням величины $\nu - \nu_0$, где ν_0 соответствует температуре 223 К (-50°C). Величина $(\nu - \nu_0)/\nu_0$ мала, что позволяет ограничиться в указанном разложении линейным членом. Так как в упомянутом интервале температур зависимость объема от температуры можно аппроксимировать прямой линией, то линейной должна быть и зависимость модуля сдвига от температуры в этом интервале. Модуль сдвига уменьшается с температурой, поэтому

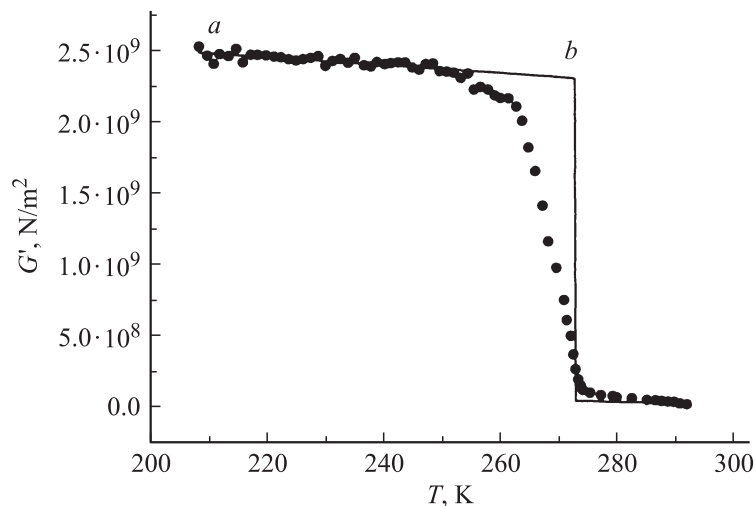


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная температурные зависимости действительной части $G'(T)$ модуля сдвига.

ожидалось получить в нашем эксперименте при температурах $T < T_m$ участок линии ab (рис. 3), а при $T = T_m$ — скачкообразное уменьшение модуля сдвига до нуля. Вопреки нашим ожиданиям в эксперименте, как это видно из рис. 3, обнаруживается резкое падение модуля уже при температуре 262–263 К.

Можно предположить, что резкое падение модуля сдвига при приближении к точке плавления льда обусловлено предплавлением льда и образованием фазы с иным параметром порядка и значительно меньшим модулем сдвига.

В работе [5] наблюдалось предплавление на поверхности льда в области температур от 200 до 273 К, причем при температуре плавления наблюдался резкий скачок ориентационного параметра порядка и угла ориентации поверхностных ОН-связей.

Подобное поведение обнаруживает в нашем эксперименте и модуль сдвига: при $T = T_m$ модуль сдвига скачком обращается в нуль и при $T > T_m$ остается равным нулю, как это и должно быть для жидкой фазы.

Выводы. Применение метода крутильных колебаний позволяет получить новую информацию о фазовых переходах между жидким и

твердым состояниями. С помощью этого метода в данной статье обнаружено резкое падение модуля сдвига при температурах, близких к температуре плавления. Одним из возможных вариантов объяснения этого эффекта может быть возникновение неупорядоченной фазы в указанном интервале температур.

Список литературы

- [1] *Petrenko V., Whitworth R.W.* Physics of Ice. Oxford Univ. Press, 2002. 347 p.
- [2] Патент України № 78094 на винахід, МПК(2006) G01N11/16 (2007.01 G01N11/10). Спосіб визначення реологічних характеристик консистентних рідин // КНУ імені Тараса Шевченка / Л.А. Булавин, Ю.Ф. Забашта, О.Ю. Актан, Т.Ю. Николаенко. 5 с. Опубл. 15.02.2007. Бюл. № 2. Заявка u200502350 від 15.03.2005 р.
- [3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Мир, 1982. 250 с.
- [4] *Feistel R., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. N 2. P. 1021.
- [5] *Wei X., Miranda P.B., Shen Y.R.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1554.