

Методы и эффективность диэлектрических измерений водонасыщенных систем

О. М. РОЗЕНТАЛЬ*, Ю. Г. ПОДКИН**

* Институт водных проблем РАН, Москва, Россия, e-mail: orosental@rambler.ru

** Сарептский политехнический институт, Сарепт, Россия, e-mail: podkin2010@mail.ru

Исследованы особенности использования техники диэлектрических измерений водно-минеральных систем, широко используемых в качестве несущих опор в гражданском и промышленном строительстве. Показано, что в новосформированном состоянии эти системы характеризуются повышенной мегагерцовой диэлектрической проницаемостью, значения которой стабилизируются только при проявлении исследуемыми образцами свойства тиксотропии.

Ключевые слова: водонасыщенная система, дисперсия, микроосциллятор, тиксотропия, мегагерцовая диэлектрическая проницаемость.

The features of using the technique of dielectric measurements of water-mineral systems widely used as pillars in civil and industrial construction have been studied. It is shown that in newly formed state these systems are characterized by elevated MHz inductive capacity which value is stabilized only when analyzed specimen demonstrate the thixotropic properties.

Key words: water-saturated system, variance, microoscillator, thixotropy, MHz inductive capacity.

Прочность многих минеральных природных и техногенных водонасыщенных систем, грунтов и осадочных пород играет определяющую роль для хозяйственного освоения территорий, строительства и оценки последствий стихийных событий. Недостаточный запас устойчивости плотин и дамб в полной мере проявился при наводнениях на Амуре в 2013 г. и в Крымске в 2012 г. [1]. Последствия подобных событий — усадка сооружений, оползнеобразование береговой зоны и т. д. — были бы не столь катастрофичны, если бы своевременно была проведена оценка прочностных характеристик материалов (грунтов), образующих береговые склоны, берегозащитных и других гидротехнических сооружений [2, 3]. Поэтому актуальны поиск простых и надежных методов контроля механических свойств водно-минеральных систем и прогноз их устойчивости. Насыщенность рассматриваемых систем водой и продуктами ее гидратации, активно участвующими в коллоидно-химических процессах синтеза прочности, позволит использовать радиочастотные диэлектрические измерения, ранее показавшие свою эффективность при контроле процессов смешения водных растворов [4].

Специфика задачи контроля и прогноза прочности природных или техногенных объектов водно-минерального состава связана с тем, что они, имея однотипный генезис, по-разному реагируют на внешние механические нагрузки. Одни — системы истинного затвердения — раскалываются (рассыпаются) на твердые части, а другие — системы ложного затвердения — испытывают тиксотропное превращение, т. е. переходят в пластичное или жидкотекучее состояние [2, 5, 6]. Тиксотропия вызывает проседание грунтов, обрушение берегов и оползнеобразование в зонах, подверженных механическим воздействиям, создаваемым строительными работами, гидроэлектростанциями, автотранспортом и т. д. Своевременное обнаружение тиксотропных грунтов и, как следствие, отказ от возведения на них сооружений — едва ли не важнейшая задача многих инженерно-геологи-

ческих изысканий, для решения которой была испытана описанная в [7] техника и методика диэлектрических измерений.

Взаимосвязь диэлектрических и прочностных свойств тел можно проследить на модельных системах «кварцевый песок—вода» с добавками связующего материала. В качестве добавок использовали β -полуводный гипс (для получения системы истинного затвердения) или монтмориллонит (для получения системы ложного или тиксотропного затвердения). Обнаружено, что у систем истинного затвердения мегагерцовая диэлектрическая проницаемость ϵ , измеренная на частоте внешнего электрического поля 10 МГц, понижена, а прочность $R_{сж}$ повышена по сравнению с теми же показателями у систем ложного затвердения. Достоверность этого вывода характеризуется отклонениями от среднего единичных результатов, которые для диэлектрических измерений не превышают $\pm 15\%$, а для механических $\pm 25\%$.

Найденная корреляция диэлектрических и прочностных свойств систем истинного и ложного затвердения подтверждает предположение о перспективности техники измерений для неразрушающего контроля механических свойств рассматриваемых объектов [7]. Задача осложняется тем, что прочностные характеристики многих природных и техногенных водонасыщенных систем непостоянны. Например, новосформированные смеси, получаемые добавлением воды в размолотый клинкерный минерал, начинают набирать прочность в результате протекающих в жидких прослойках процессов структурообразования, связывающих частицы дисперсной фазы в монолит [6, 8]. Поэтому важно исследовать кинетику контролируемых механических и диэлектрических показателей систем истинного и ложного затвердения с момента их образования до завершения процессов набора прочности.

Результаты исследований одной из типичных систем ложного затвердения во времени приведены на рис. 1. Свежеприготовленный образец из порошка клинкерного минера-

ла и воды на первых минутах гидратации характеризуется интенсивным нарастанием диэлектрической проницаемости $\epsilon(t)$ и преимущественным ростом удельной электропроводности $\sigma(t)$, естественно отражающим насыщение водной матрицы электролитом. Далее контролируемые показатели стабилизируются, хотя со временем возможны также процессы так называемого старения [6]. Например, затверждение монолитного образца на основе водонасыщенного клинкерного минерала состава $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ через 5 или более суток могло возобновиться; величины ϵ , σ при этом уменьшались.

Интересны результаты исследований механических и диэлектрических свойств систем ложного затвердения при проявлении ими тиксотропных свойств. Новосформированную водонасыщенную суспензию формовали в стандартные кубики с ребром 4 см. После затвердения тел их сжимали, вследствие чего они разжижались (приобретали пастообразные свойства). Затем продавливали через сито с отверстиями диаметром 63 мкм. Циклы затвердения—разжижения повторяли неоднократно с одновременным измерением контролируемых показателей $\epsilon(t)$, $\sigma(t)$. Оказалось, что в первых циклах при разжижении мегагерцовая диэлектрическая проницаемость скачком снижается, а удельная проводимость возрастает. При многократном повторении циклов затверждение—разжижение ϵ понижается, а σ повышается, что указывает на постепенное подавление тиксотропных свойств. После виброобработки длительностью 5 и более минут затвердевших образцов в конце срока их схватывания (20 мин.) ϵ на частоте $f \leq 20$ МГц снижается почти до своего высокочастотного значения. При этом проводимость достигает максимума и далее снижается так же, как и для нетиксотропных систем истинного затвердения. Рост прочности после такой обработки ускоряется.

Дальнейшие исследования показали, что у систем истинного затвердения ϵ также повышается, но обратимо, и только в свежеприготовленных образцах, как правило, до начала процесса синтеза прочности. Таковы, например, результаты исследования кинетики формирования диэлектрических свойств системы на основе β -полуводного гипса, приведенные на рис. 2, где отчетливо выражена экстремальная зависимость $\epsilon(t)$. Эффект проявляется на частотах ниже 100 МГц и возрастает в 2—4 раза при уменьшении частоты от 20 до 5 МГц. При этом период структурообразования (между моментами начала и окончания процесса нарастания прочности) предшествует спаду $\epsilon(t)$.

Универсальность описанных процессов изменения диэлектрических свойств подтверждается исследованиями, выполненными для широкого спектра водонасыщенных минеральных систем затвердения. Оказалось, например, что кинетика контролируемых показателей ложно твердеющих образцов на основе молотых клинкерных минералов состава $(\text{CaO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $(\text{CaO})_8(\text{Al}_2\text{O}_3)_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$ удовлетворительно описывается зависимостями, представленными на рис. 1. При этом необходимо изменить масштаб на нем для каждого приведенного минерала, соответственно: по оси времени — в 2,0; 1,8; 0,6 раза, по ϵ — в 1,1; 1,7; 2,0 раза, по σ — в 0,8; 0,8; 0,7 раза. Аналогично в случае систем истинного затвердения из минералов $(\text{CaO})_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ и CaOAl_2O_3 масштаб на рис. 2 по t следует уменьшить в 2,5 и 1,3 раза, по ϵ — в 1,0 и 0,9 раза, по σ — в 2,5 и 2,8 раза, соответственно.

Полученные экспериментальные данные указывают на существование единых закономерностей синтеза прочнос-

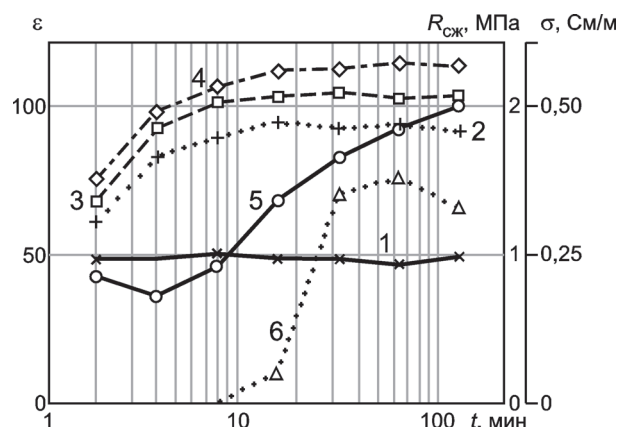


Рис. 1. Изменение во времени диэлектрических и механических характеристик образцов пасты из клинкерного минерала состава $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ при жидкотвердом массовом отношении 0,35: 1—4 — диэлектрическая проницаемость ϵ на частотах 100; 20; 10; 5 МГц; 5 — удельная электропроводность σ на частоте 10 МГц; 6 — прочность на сжатие $R_{\text{сж}}$

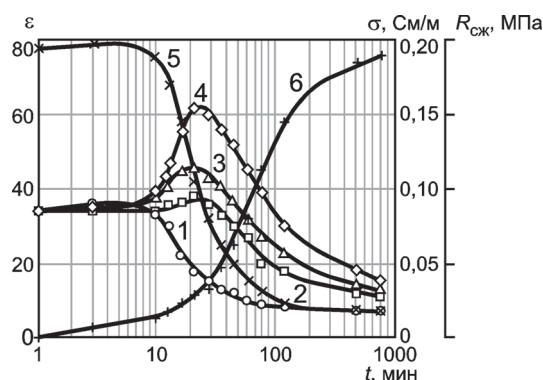


Рис. 2. Кинетические характеристики системы β -полуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) — вода при жидкотвердом отношении 0,35 в дисперсной системе:

1 — 4 — ϵ на частотах 100; 20; 10; 5 МГц, соответственно; 5 — σ в том же диапазоне частот; 6 — $R_{\text{сж}}$

ти водонасыщенных минеральных систем. В частности, во всех исследованных новосформированных системах наблюдается первоначальное повышение радиочастотной диэлектрической проницаемости, что указывает на повышенную поляризуемость новосформированных дисперсных структур, формирующихся в результате протекающих здесь процессов выщелачивания, гидратации, гидролиза, полимеризации гидроксокомплексов металлов. Все эти процессы отличаются высоким разнообразием и в своей совокупности мало изучены [6, 8], однако для поставленной в работе практической цели контроля и прогноза прочности природных и техногенных водно-минеральных систем достаточно ограничиться феноменологической моделью. Для этого рассмотрим ϵ как результат возникновения в системе электрических микросекундных осцилляторов, также обнаруженных в нестационарных гомогенных водных растворах электролита [4]. Как в этих растворах, так и в новосформированных дисперсиях происходит массоперенос примеси, в первом случае — в объеме водной матрицы, во втором — через водные прослойки между частицами дисперсной фазы. По завершении массопереноса указанные микроосцилляторы разрушают-

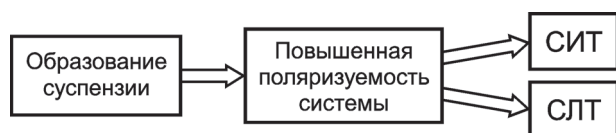


Рис. 3. Функциональная схема формирования систем затвердения: СИТ — система истинного затвердения; СЛТ — система ложного затвердения

ся в водных растворах [4] и системах истинного затвердения, а в системах ложного затвердения — стабилизируются (см. рис. 1) настолько, что повышенная мегагерцовая поляризуемость сохраняется в течение длительного времени. Как показано в экспериментальной части работы, снижение ϵ , указывающее на разрушение микроосцилляторов, в системах истинного затвердения предшествует необратимому нарастанию их прочности — образованию конденсационной структуры, по устоявшейся в коллоидной химии терминологии [8]. Поэтому можно предположить, что здесь материальные носители микроосцилляторов (образующиеся в прослойках гидроксокомплексы) встраиваются в указанную структуру, обеспечивая механическую прочность монолита в целом. Сохранение же на длительное время таких осцилляторов в системах ложного затвердения указывает на то, что их материальные носители в такую структуру не встраиваются. Соответственно, системы способны к обратимым циклам ложного затвердения и разжижения, как на рис. 2.

Без излишней детализации сложных коллоидно-химических процессов, опираясь на результаты диэлектрических измерений, можно утверждать об универсальности гидроксокомплексов — носителей электрических микроосцилляторов в водонасыщенных системах. В зависимости от того, успевают или не успевают эти носители должным образом перестраиваться, образуется (по терминологии [6, 8]), либо конденсационная структура истинного затвердения, либо коагуляционная структура ложного затвердения (рис. 3).

Феноменологический анализ предполагает установление взаимосвязи между контролируемыми диэлектрическими показателями ϵ и σ водонасыщенных систем и соответствующими показателями компонентов этих систем — дисперси-

онной среды (водной матрицы) ϵ_1 , σ_1 и дисперсной минеральной фазы ϵ_2 , σ_2 . Имеется значительное количество работ, посвященных установлению таких взаимосвязей [9—11]. Однако удается получить только приближенные соотношения, обычно без детализации эффектов физического и химического взаимодействия в системе. Такова, прежде всего, широко распространенная в практике исследования диэлектрических характеристик гетерогенных диэлектриков формула Максвелла-Гарнетта, учитывающая взаимную поляризацию компонентов разбавленной суспензии сферических частиц с их объемной концентрацией q_1 :

$$(\epsilon - \epsilon_2)/(\epsilon + 2\epsilon_2) = q_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon_2).$$

Выражение (1) недостаточно удовлетворительно описывает исследуемые водонасыщенные системы, прежде всего потому, что в нем не учтено протекание коллоидно-химических процессов на границе дисперсной и дисперсионной фаз и образование прослоек из продуктов гидратации, влияющих на диэлектрические свойства системы. Подобные факторы приняты во внимание в так называемой межфазной степенной модели [10], в рамках которой выполняется соотношение

$$\epsilon^B = q_1\epsilon_1^B + q_2\epsilon_3^B + (1 - q_1 - q_2)\epsilon_2^B,$$

где ϵ_3 , $q_2 = kq_1(1 - q_1)/(1 + kq_1)$ — диэлектрическая проницаемость и объемная доля новообразований, возникших в результате межфазных взаимодействий, соответственно; k — коэффициент, зависящий от толщины межфазного слоя.

Данная модель лучше, чем формула Максвелла-Гарнетта описывает диэлектрическую характеристику ϵ суспензии диоксида кварца при ее разном солесодержании (рис. 4) даже несмотря на то, что при этом концентрационная зависимость удельной проводимости суспензии меняется в широких пределах. Более того, задавая известные численные значения ϵ_1 , ϵ_2 , можно на основе межфазной степенной модели описать также и зависимость ϵ от содержания связующего компонента в системе истинного затвердения. Для системы же ложного затвердения такое описание сделать не удается.

Изложенное показывает, что рассмотрение процессов истинного и ложного затвердения как конкурирующих (см. рис. 3) возможно лишь в ограниченных пределах. Первоначально восходящая ветвь $\epsilon(t)$ на приведенных рисунках показывает, что непосредственно после образования дисперсной системы в ней начинают накапливаться материальные носители микроэлектрических осцилляторов, дальнейшее поведение которых различно. В системах истинного затвердения они своевременно встраиваются в так называемую конденсационную, т. е. прочную, необратимо сформированную структуру [6], а в системах ложного затвердения — скапливаются и стабилизируются, предположительно, вследствие слишком быстрой гидратации. Это предположение согласуется с моделью синтеза прочности вяжущих систем, оперирующей представлением о формировании «стесненности» в межчастичных прослойках цементных паст при быстром и избыточном накоплении в них гидратированных новообразований [5, 12]. При этом в системе вместо конденсационной структуры формируется коагуляционная, характеризующаяся невысокой прочностью и способностью к обратному разрушению, как на рис. 2.

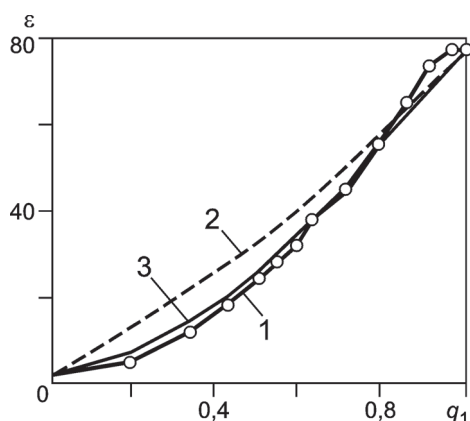


Рис. 4. Эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ кварцевой суспензии водного раствора NaCl с удельными проводимостями $0,5 > \sigma > 0,55$ См/м в зависимости от объемной концентрации дисперсионной среды:

1 — эксперимент; 2 — модель Максвелла-Гарнетта; 3 — межфазная степенная модель при $\epsilon_1 = 78$, $\epsilon_2 = 1,9$

В рамках описанного представления о коллоидно-химическом структурообразовании можно предложить кинетическую модель образования и встраивания в структуру затвердения носителей микроосцилляторов. Используя схему расчета, приведенную в [4], степень завершенности процесса образования носителей микроосцилляторов без учета конкурирующего с ним процесса конденсации представим как

$$v_1 = 1 - 1/(1 + t/\tau_1) = 1/(1 + \tau_1/t),$$

где τ_1 — продолжительность элементарного акта структурообразования. Введя время τ_2 элементарного акта конденсационного процесса в модели бинарных соединений, запишем в виде

$$v_2 = 1/(1 + \tau_2/t).$$

Если в системе одновременно протекают процессы истинного и ложного затвердения, то с учетом условия нормировки записанные выражения приобретают вид

$$v_1 = 1/(1 + \tau_1/t + \tau_1/\tau_2); v_2 = 1/(1 + \tau_2/t + \tau_2/\tau_1).$$

В частности, при $t \rightarrow \infty$:

$$v_1 = 1/(1 + \tau_1/\tau_2); v_2 = 1/(1 + \tau_2/\tau_1).$$

Доля каждой из перечисленных структур в заданный момент времени тем выше, чем длиннее период элементарного акта структурообразования конкурирующей структуры. Для испытанных образцов минеральных систем отношение времен релаксации приведены в таблице.

Отношение времен релаксации для минеральных систем разного состава

Клинкерный минерал водонасыщенной системы	τ_2/τ_1
$4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	8
$2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$	15
$8\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	12
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	4
CaSO_4	0,2
$5\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	0,4
CaOAl_2O_3	0,2

Из таблицы следует, что относительно высокое содержание в клинкерных минералах оксида кальция, способствующего их ускоренному выщелачиванию, сопровождается уменьшением τ_1 и ростом $\tau_2/\tau_1 > 1$, что согласно модели создает условия «стесненности» и ложного затвердения. Более умеренное содержание указанного оксида обеспечивает условие $\tau_2/\tau_1 > 1$, при котором наблюдается истинное затвердение.

Разработанная для анализа водонасыщенных минеральных систем техника диэлектрических измерений позволяет обнаружить их повышенную поляризуемость на начальном этапе образования [7]. Системы истинного затвердения достаточно быстро выходят из начального состояния с образованием конденсационных структур, обеспечивающих повышенную и стабильную во времени прочность. Их радиочас-

тотная диэлектрическая проницаемость ϵ коррелирует с межфазной степенной моделью или с пониженной точностью — с моделью Максвелла-Гарнетта. Системы ложного затвердения нельзя описать указанными моделями. Они характеризуются низкой и обратимо нарушающейся прочностью при стабильно повышенной мегагерцовой поляризуемости, отражающей присутствие носителей электрических микроосцилляторов (гидросокомплексов), скапливающихся в межчастичных прослойках в условиях «стесненности». На практике обнаружить опасные для инженерно-строительных и эксплуатационных работ системы ложного затвердения можно по их повышенной диэлектрической проницаемости.

Приведенные результаты указывают на принципиальную возможность различать с помощью техники диэлектрических измерений водонасыщенные минеральные системы истинного и ложного затвердения с целью решения практических задач заблаговременного выявления нежелательных проявлений тиксотропии.

Литература

1. **Предотвращение** катастрофических паводков и обеспечение безопасности территории Крымского района Краснодарского края / Под ред. В. И. Данилова-Данильяна и М. В. Болгова. М.: ОВП РАН, 2013.
2. **Трофимов В. Т. и др.** Грунтоведение. М.: Наука, 2005.
3. **Бетхер О. В., Вологодина И. В.** Осадочные горные породы. Томск.: НТЛ, 2007.
4. **Розенталь О. М., Подкин Ю. Г.** Методы и средства диэлектрических измерений водных растворов электролитов // Измерительная техника. 2014. № 1. С. 67—70; **Rozen-tal O. M., Podkin Yu. G.** Methods and Means of Dielectric Measurements of Aqueous Solutions of Electrolytes // Measurement Techniques. 2014. V. 57. N. 1. P. 103—108.
5. **Сычев М. М.** Образование структуры затвердения и характер процессов гидратации // Цемент. 1989. № 2. С. 19—20.
6. **Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.** Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2006.
7. **Подкин Ю. Г., Розенталь О. М.** Техника диэлектрических измерений водонасыщенных систем // Измерительная техника. 2014. № 7. С. 61—65.
8. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry** / Ed. K. S. Birdi. N.Y.: CRC Press, 2003.
9. **Заринский В. А. и др.** Поляризационные процессы в гетерогенных структурах // Прикладная физика. 2006. № 1. С. 30—37.
10. **Ezzat M., Sabiha N. A., Izzularab M.** Accurate model for computing dielectric constant of dielectric nanocomposites [Электрон. ресурс]. [http:// Springerlink.com](http://Springerlink.com) (дата обращения 27.02.2013).
11. **Сушко М. Я., Криськив С. К.** Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 97—101.
12. **Сватовская Л. Б.** Термодинамический и электронный аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты. Учеб. пособие. СПб.: Стройиздат, 2004.

Дата принятия 04.06.2014 г.