

Макеева Г.Г., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Егоров Ю.М., ведущий научный сотрудник, ООО «Салют» г. Москва

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ I РОДА ПОДОБНОГО II В МОНО- И ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ

Установлены температурные интервалы низкочастотной и высокочастотной релаксации и диэлектрических потерь изученных грунтов.

Ключевые слова: связанная вода, глинистый грунт, температура, СВЧ-поле.

OBSERVATION OF PHASE TRANSITION OF I-ST KIND LIKE II-ND IN BOUND WATER OF MONO- AND POLYMINERAL CLAY SOILS

The temperature intervals of low and high frequency dielectric relaxation and dielectric loss for examined soils were established.

Keywords: clay bound water, clay soil, temperature, MW-field.

Введение. Изучение влияния размерного эффекта и энергии связи пленок связанной воды в глинистых грунтах с различной структурой на механизм фазовых переходов воды представляет не только общефизический интерес, а также имеет практическое применение. Фазовые переходы связанной воды в глинистых грунтах различной дисперсности являются основой для повышения достоверности данных при определении свойств грунтов прямыми и косвенными методами [1]. Связанную воду в дисперсных системах можно рассматривать как несобственные сегнетоэлектрики [1,2].

Сегнетоэлектрические соединения являются удобными объектами для наблюдения для изучения оптических и электрических свойств твердых тел. О первом экспериментальном оптическом наблюдении трикритической точки на кристаллах сульфоиодида сурьмы SbSI было сообщено в работе Е.И. Герзанича и В.М. Фридкина [3]. В работе описаны данные по экспериментальному наблюдению фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно- и полиминеральных глинистых грунтах.

Материалы и методы. Для проведения исследования использовались моно- и полиминеральные глинистые грунты. По классификации В.В. Охотина глинистые грунты были представлены глиной пылеватой (каолин, eN_1 , Положское м-е, Украина), глиной тяжелой ($m\epsilon^2$, с. Гумбри, Грузия), глиной легкой ($a - dQ_{IV}$, г. Уфа).

Закономерности дегидратации грунтов были изучены на лабораторной установке в специальной герметической ячейке, расположенной в волноводной линии СВЧ с генератором «Хурма», сконструированной Ю.М.Егоровым. Ячейка оборудована измерительными приборами: датчиком веса и ваттметром, сопряженными с компьютером. Это позволяет осуществлять синхронную запись характеристик СВЧ- поля и веса образца грунта, фиксируемых датчиками в герметичной ячейке: изменение веса образца грунта, изменение поглощенной и отраженной мощностей при различных выходных мощностях генератора. Эксперименты были проведены на трех разных выходных мощностях генератора: 265, 500, 830 Вт. Цифровые данные получены с дискретностью считывания 10^{-3} сек, что обеспечило приемлемое разрешение экспериментальных зависимостей.

Получены данные по изменению влажности в зависимости от температуры, а также данные по кинетике изменения влажности, электромагнитного поглощения грунтами при разных мощностях СВЧ – поля.

Результаты и их обсуждение. Дисперсные грунты как многокомпонентные системы являются энергетически неоднородными системами и обладают высокой концентрацией электронов и спин-поляризованных электронов (связанная вода), что приводит к поглощению энергии электромагнитных волн. Поглощение энергии электромагнитных волн прочно связанной водой дисперсных систем является лимитирующей стадией и соответствует энергии связи воды равной величине слоевого заряда на частоте излучения (>1000 МГц). Существуют два механизма поглощения воды и электромагнитной энергии. Плотность связанной воды является постоянной величиной и не зависит от механизма фазового перехода. Свойства пленок связанной воды при поглощении энергии электромагнитных волн зависят от механизма фазового перехода, обусловленного размерным эффектом, структурой минерала на гетерогенной поверхности и энергией связи воды дисперсных систем [1].

Установлены свойства пленок связанной воды при разных механизмах фазовых переходов. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода не зависит от температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного II (с шириной зоны дисперсии в $\sim 1-4-5$ условных монослоев в зависимости от размерного эффекта, места локализации заряда дисперсных грунтов) зависит от температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Для таких дисперсных систем невозможно установить точку Кюри. Установлены температурные интервалы низкочастотной и высокочастотной релаксации и диэлектрических потерь изученных грунтов. Причем температура структурной неустойчивости грунтов в первом случае меньше, чем во втором. Толщина водной пленки воды переходного состояния зависит от температуры ($T < T_K$). При превышении энергии связи пленки равной одному монослою энергии межслоевого взаимодействия условных слоев в пределах пленок воды можно наблюдать послынную дегидратацию дисперсных систем.

На границе воды переходного состояния и прочно связанной воды при дегидратации обнаруживается скачок влажности, обусловленный скачком спонтанной поляризации при переходе сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу в дисперсных системах. Эта критическая точка Кюри, которая смещена в сторону высоких температур. Температуре фазового перехода воды в пленке связанной воды ($h_{св.в.}$) соответствует температура структурной неустойчивости ($T_{св.в.}$) дисперсных грунтов, когда происходит разрыв химической связи молекул воды с отрицательной гетерогенной поверхностью (рис.1 и рис. 2). Время достижения температуры структурной неустойчивости ($T_{св.в.}$) дисперсных грунтов зависит от мощности воздействия (рис. 3 и рис.4). РЭМ –изображение этих глин показано на рис. 5.

Диэлектрическая проницаемость моно- и полиминеральных глинистых грунтов с фазовым переходом связанной воды I рода подобного второму обнаруживает сложную дисперсию в зависимости от частоты электромагнитного поля. На рис. 1 и рис. 2 приведены данные по дегидратации глинистых грунтов различного минерального состава и дисперсности при мощности СВЧ воздействия 265 Вт.

Например, на кривой изменения $W=f(T)$ глины легкой (рис. 1, слева) видно как фазовый переход второго рода переходит в фазовый переход первого рода. Эта критическая точка Кюри ($T \sim 70^{\circ}\text{C}$), которая смещается в сторону высоких температур ($T \sim 150^{\circ}\text{C}$), на границе при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу связанной воды характеризуется скачком поляризации. При достижении $T \sim 70^{\circ}\text{C}$ на кривой $W=f(T)$ скачок влажности, до этой температуры проявляется низкочастотная дисперсия и фазовый переход второго рода. При этом происходит уменьшение диэлектрической проницаемости и возрастание диэлектрических потерь.

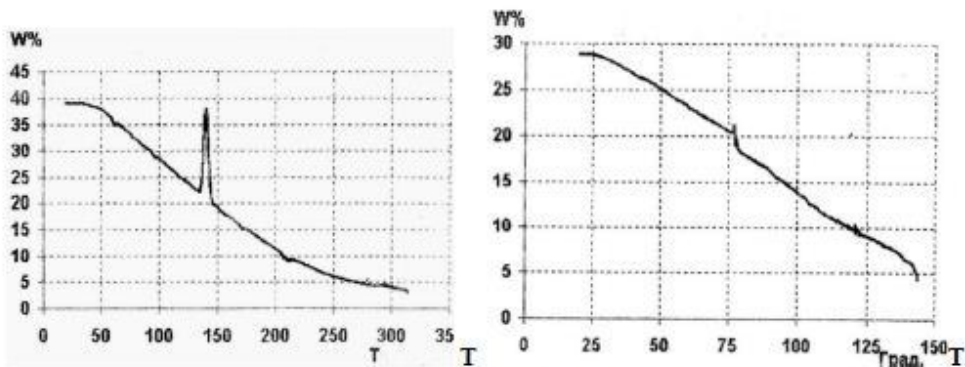


Рис. 1. Изменение влажности моно- и полиминеральных глин с фазовым переходом связанной воды I рода подобного второму в процессе дегидратации при мощности 265Вт: глины легкая (а – dQ_{IV} , г. Уфа) (слева) и глины пылеватой (каолин, eN_1 , Положское м-е, Украина) (справа).

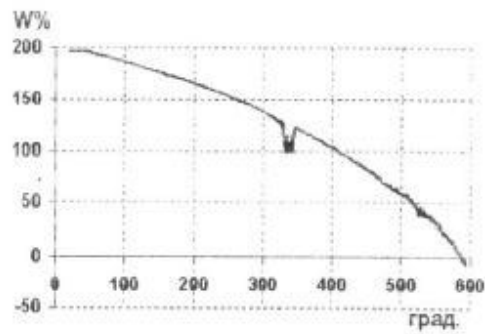


Рис. 2. Изменение влажности глины тяжелой ($m\epsilon^2$, с. Гумбри, Грузия) с фазовым переходом связанной воды I рода подобного второму в процессе дегидратации при мощности 265 Вт.

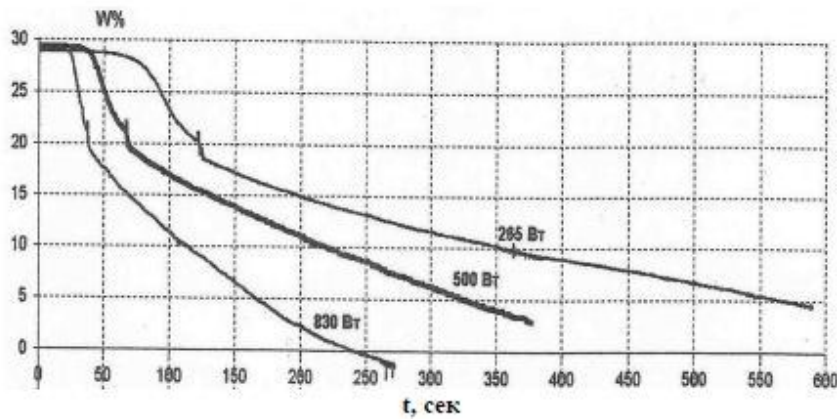


Рис. 3. Кинетика изменения влажности глины пылеватой с крупнодисперсной микроструктурой с доменной беспорядочной микротекстурой (каолин, eN_1 , Положское м-е, Украина) в зависимости от мощности генератора 265 Вт, 500 Вт, 830 Вт

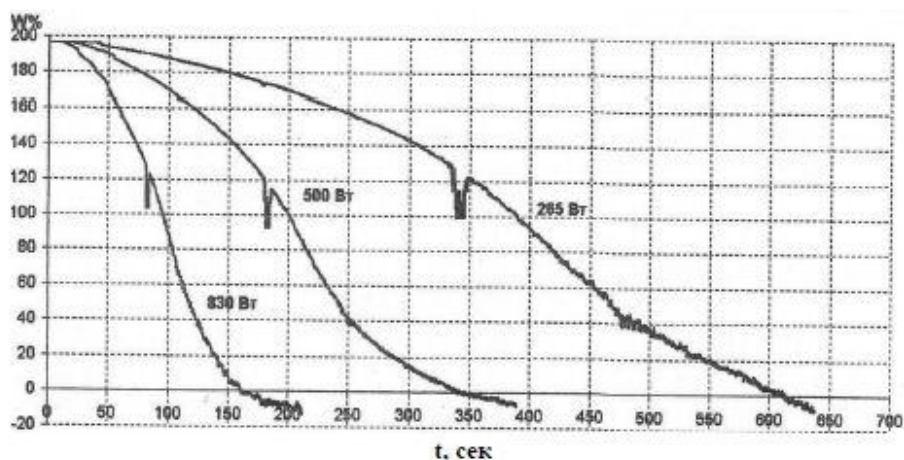


Рис. 4. Кинетика изменения влажности глины тяжелой с тонкодисперсной микроструктурой с губчатой беспорядочной микротекстурой ($m\epsilon^2$, с. Гумбри, Грузия) в зависимости от мощности генератора 265 Вт, 500 Вт, 830 Вт

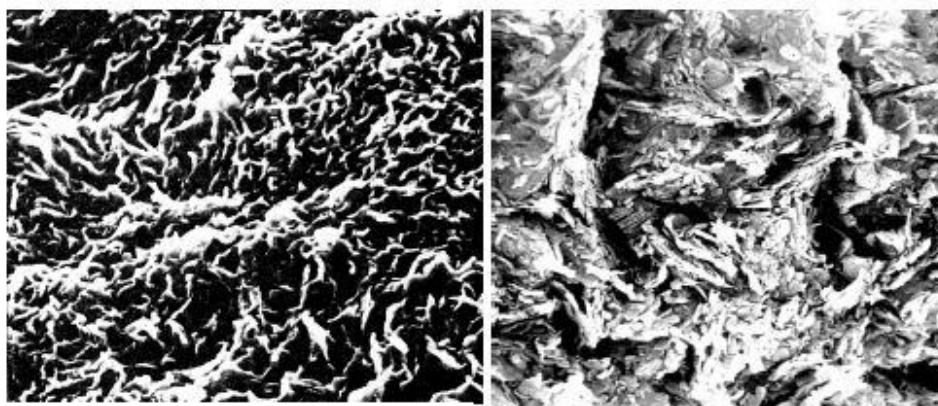


Рис. 5. РЭМ-изображение монтмориллонитовой глины с тонкодисперсной микроструктурой с губчатой беспорядочной микротекстурой (слева) и положского каолина с крупнодисперсной микроструктурой с доменной беспорядочной микротекстурой (справа).

При температуре от $T \sim 70^{\circ}\text{C}$ до $T \sim 220^{\circ}\text{C}$ – фазовый переход первого рода подобного второму. Диэлектрическая проницаемость и потери $\epsilon'(t)$ и $\epsilon''(t)$ зависят от температуры (давления, частоты) (фазовый переход I рода подобного второму). От температуры $T \sim 220$ - 250°C до температуры $T \sim 320^{\circ}\text{C}$ диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты электромагнитного поля (фазовый переход I рода). Температура структурной неустойчивости в пленке трансляционно-упорядоченной определяется энергией связи воды равной количеству условных монослоев (3-4 условных монослоя). Пленка связанной воды в различных интервалах связанной воды зависит от температуры, с увеличением температуры толщина пленки уменьшается за счет уменьшения параметра трансляционного порядка в центре пленки.

СВЧ-поле воздействует на грунт на атомно-молекулярном уровне, производя диэлектрический нагрев. При этом в грунте происходит миграция влаги и фазовые переходы связанной воды в зависимости от структурно-текстурных особенностей грунта и молекулярно-структурных особенностей воды, а также параметров СВЧ поля и возникающих поляризационных явлений на границах при фазовых переходах связанной воды и воды переходного состояния.

На рис. 4 и 5 приведены данные по кинетике изменения влажности мономинеральных глинистых грунтов каолинового и монтмориллонитового состава в зависимости от мощности генератора 265 Вт, 500 Вт, 830 Вт. С увеличением мощности СВЧ- воздействия время достижения температуры структурной неустойчивости ($T_{с.в.}$) дисперсных грунтов уменьшается в зависимости от структурно-текстурных особенностей грунта (рис. 5).

Выводы. Проведена модернизация лабораторной установки по исследованию процессов дегидратации дисперсных грунтов при воздействии СВЧ-поля.

Впервые получены данные по экспериментальному наблюдению фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно- и полиминеральных глинистых грунтах, данные о ширине зоны дисперсии глинистых грунтов различного состава и свойств, данные по температурным интервалам низкочастотной и высокочастотной релаксации и диэлектрических потерь. Полученные экспериментальные результаты являются основой для построения достоверной диэлектрической модели глинистых грунтов осадочного генезиса в различных интервалах связанной воды и термодинамических условий в СВЧ диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Макеева Т.Г.* Особенности процесса гидратации дисперсных грунтов осадочного генезиса // *Естественные и технические науки*, 2011, № 3, с. 246-249.
2. *Макеева Т.Г.* Theoretical substantiation of adhesive water density change in the dispersal system. // *International conf. «Clays, Clay Minerals and Layered Materials»*, Zvenigorod, abstracts, 2009. P. 209.
3. *Герзанич Е.И., Фридкин В.М.* Оптическое наблюдение фазового перехода SbSI вблизи критической точки Кюри. // *ЖЭТФ. М.: Изд-во МАИК Наука /Интерпериодика*, 1968. Т.8. С. 553-556.
4. *Макеева Т.Г.* Влияние структуры глинистых минералов на фазовые переходы связанной воды дисперсных грунтов при устройстве дорожных покрытий // *Мат-лы III Межд. конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к наноиндустрии»* Ижевск, ИжГТУ, 2011, с.94-95.