

ИЗМЕРЕНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
672090, Чита, ул. Бутина, 26, Россия, gsbord@chitaonline.ru*

Рассмотрены особенности измерений температурных зависимостей диэлектрических параметров увлажненных дисперсных сред на низких частотах при отрицательных температурах. Указаны методические ошибки ранее выполненных измерений, не учитывающих влияния размеров образца, напряженности зондирующего электрического поля, особенностей фазовых переходов и эффекта перколяции. Изложена методика одновременных электрических и калориметрических измерений для повышения информативности исследований структурных изменений в среде. Установлена необходимость выбора временного интервала между отдельными измерениями при изучении динамических явлений. Приведены результаты измерений диэлектрических параметров увлажненного песка и древесины, подтверждающие необходимость учета отмеченных факторов.

Диэлектрическая проницаемость, увлажненные дисперсные среды, температурная зависимость, низкие частоты

MEASUREMENTS OF LOW FREQUENCY DIELECTRIC PERMITTIVITY FOR MOISTENED DISPERSED MEDIA AT NEGATIVE TEMPERATURES

G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov, T.G. Filippova

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
672090, Chita, Butina str., 26, Russia, gsbord@chitaonline.ru*

The peculiarities of the measurements of temperature dependence on dielectric permittivity for moistened dispersed media at low frequency are considered. Specified are the errors of the earlier measurements, which have ignored the influence of the sample's size, the probing electric field strength, the phase transition peculiarities and the percolation effect. The method of simultaneous electric and calorimetric measurements is examined. The results (confirming the necessity of taking into account the above-mentioned factors) of measurements of dielectric parameters for moistened sand and pinewood are presented.

Dielectric permittivity, moistened dispersed media, temperature dependence, low-frequency

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические измерения увлажненных дисперсных сред в широком интервале температур являются эффективным инструментом исследования структурных превращений, так как позволяют изучать объект без механических и тепловых воздействий [Эме, 1967; Фролов, 1998]. Вместе с тем анализ обширных литературных данных показывает, что существуют серьезные методические ошибки при проведении диэлектрических измерений, особенно вблизи 0 °С. На некоторые погрешности измерений указано в работе [Бордонский и др., 2006а]. Погрешности связаны с тем, что не учитывается ряд важных факторов, влияющих на результаты измерений. Эти факторы заключаются в следующем: 1) при понижении температуры образца свободная вода в дисперсной среде может некоторое время находиться в переохлажденном состоянии, причем при различных температурах в разных областях образца; 2) при исследовании динамических процессов (при замораживании с оп-

ределенной скоростью) в образце всегда имеется некоторый градиент температуры, как из-за особенностей отвода тепла, так и за счет влияния теплоты фазового перехода; 3) размеры образца могут определять его области, подверженные в данный момент фазовому переходу; 4) скорость отвода (или притока) тепла, а также направление процесса влияют на изменения свойств образца; 5) параметры установки и измерительной процедуры могут влиять на результаты измерений. Например, при низкой скорости последовательных измерений можно не заметить быстрых вариаций электрических величин. Большая амплитуда внешнего электрического поля может создавать миграцию ионов. Кроме того, в работах [Черняк, 1987; Бордонский и др., 2006б] отмечена нелинейность диэлектрического отклика при наложении внешнего квазистационарного электрического поля с возникновением петель гистерезиса. Нелинейность среды следует учитывать при выборе методик ди-

электрических измерений. Например, в методе временной диэлектрической спектроскопии (ВДС) на образец подается короткий импульс электрического напряжения и определяется спектральный отклик среды [Физические..., 1984]. Однако такой способ пригоден для линейных сред. Поэтому на мерзлые дисперсные среды желательнее подавать синусоидальные сигналы с малой амплитудой.

Практически во всех работах по диэлектromетрии мерзлых сред совокупность отмеченных факторов не учитывается. Цель настоящей статьи заключается в развитии методики температурных диэлектрических измерений увлажненных дисперсных сред при отрицательных температурах. Рассматривается интервал частот 10 Гц–1 МГц. Данный интервал частот перекрывает диапазон частот релаксации молекулярных диполей во льду и позволяет сделать выводы о структурных превращениях воды. Расширение частотного предела в область сверхнизких частот, а также ультра- и сверхвысоких частот требует использования специальной техники измерений и в настоящей работе не рассматривается. Эффективность предлагаемой методики показана при сравнении измерений двух различных сред – увлажненного песка и древесины сосны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента основана на описании, представленном в работе [Бордонский и др., 2006а]. Ее особенность заключается в одновременном проведении как электромагнитных, так и калориметрических измерений. Для повышения скорости калориметрических измерений использовалась разновидность метода дифференциальной сканирующей калориметрии, заключающейся в термометрии образца при равномерном отводе тепла от него. Равномерность теплоотдачи достигается подачей охлаждающего газа с заданной температурой и постоянной скоростью потока. Запись температуры осуществлялась с использованием малоинерционных термопар, что позволяло сопоставлять диэлектрические и тепловые измерения и выявить области фазовых переходов. Схема измерений представлена на рис. 1. Она позволяет выполнять охлаждение небольших образцов до $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с анализом хода температурных (и временных) изменений диэлектрических параметров. Дополнительно можно проводить цикл охлаждения–нагревание исследуемого образца.

В представленной методике при тепловых измерениях использовалось до четырех термопар, помещенных в различные участки образца. Для изучения динамики структурных превращений регистрация параметров исследуемой среды осуществлялась с интервалом в несколько десятков миллисекунд. Увеличение скорости опроса гра-

ничивается нижней частотой используемого измерительного сигнала. В экспериментальной установке применялась многоканальная система сбора информации Agilent 34970, подключенная к компьютеру со специальным блоком для работы с термопарами; 22-разрядный АЦП позволяет измерять температуру с точностью до $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. При измерениях использованы медьконстантановые термопары с постоянной времени ~ 100 мс.

Для получения диэлектрических параметров применялся метод емкостной ячейки. Исследуемый образец помещался в емкостную ячейку с плоскими электродами, измерялась емкость ячейки и ее электрическое сопротивление. По этим данным определялись действительная и мнимая части относительной диэлектрической проницаемости среды [Фролов, 1998]. В случае, если среда содержит жидкую воду со сквозной электропроводностью, эквивалентная схема ячейки должна быть модифицирована согласно работе [Бордонский и др., 2006а]. Однако этот случай реализуется при положительных температурах при существовании в среде значительного количества жидкой фазы.

Емкость ячейки и ее сопротивление измерялись автоматически с использованием измерителя АМ-3001 (Актаком) на частотах 120 Гц, 1 кГц, 10 и 100 кГц с частотой 5 измерений в секунду. Амплитуда сигнала на измерительных электродах не превышала 1 В. Размеры плоской емкостной ячейки $60 \times 60 \times 5\text{ мм}^3$. Точность абсолютных измерений емкости и электрического сопротивления 0,1 %, а для значений действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей относительной диэлектрической проницаемости точность измерений порядка 1 %.

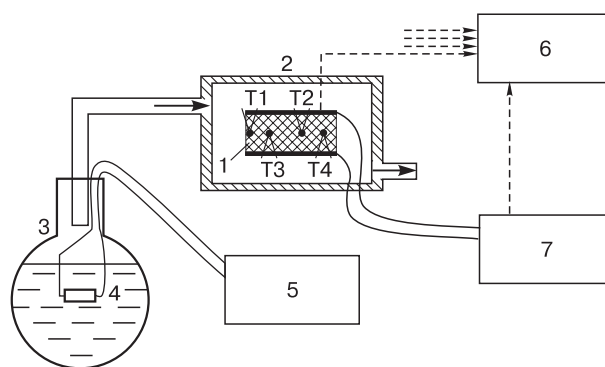


Рис. 1. Схема измерений температурной зависимости диэлектрических параметров увлажненной дисперсной среды:

1 – измерительная ячейка; 2 – термокамера; 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 4 – резистор-испаритель; 5 – стабилизированный источник тока для питания испарителя; 6 – система сбора информации для измерения температур; 7 – измеритель емкости и сопротивления; T1–T4 – измерительные термопары.

Частотный диапазон измерителя АМ-3001 и число частот в некоторых случаях оказываются недостаточными. В настоящее время промышленность выпускает недорогие измерители иммитанса, работающие в широком интервале частот. Например, для частотных измерений нами используется измеритель Е7-20 (производства Беларуси), вырабатывающий до 1500 частот в интервале 25 Гц–1 МГц. За счет автоматизации получается большой массив данных измерений, позволяющий получить достаточно полную информацию о свойствах исследуемой среды.

В настоящей работе приведены результаты измерений параметров двух различного вида дисперсных сред, позволяющие продемонстрировать особенности применения предлагаемой методики измерений.

В качестве одной из дисперсных сред был выбран песчаный грунт с составом 48 % кварца, 51 % полевого шпата, 1 % примеси других минералов. Размеры гранул песка 0,2–0,4 мм. Песок промывался дистиллированной водой для удаления солей, из него также удалялась ферромагнитная фракция. Другая дисперсная среда, используемая в исследовании, – древесина сосны. Образец изготовлен из свежей древесины молодой сосны, полученной в зимнее время. Срезы древесины выполнены таким образом, что ее волокна параллельны вектору электрического поля, создаваемого в ячейке. Скорость охлаждения образцов порядка 100 °С/ч, она устанавливалась по значению электрического тока через испаритель. Электрический ток создавался стабилизированным источником питания. В начале эксперимента скорость охлаждения выше, а при завершении падает в несколько раз. При слабо изменяющихся тепловых свойствах среды запись температуры от времени и ее произ-

водных носит монотонный характер, в противном случае наблюдаются скачки, выбросы и изгибы на графиках.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ песка с весовой влажностью 9 %, а также древесины сосны с влажностью 40 % на частоте 1 кГц приведены на рис. 2, 3. При исследовании песка использовались четыре термодпары, для древесины – две термодпары. Они вставлялись в образец через боковую поверхность ячейки вблизи ее центральной части и помещались на разную глубину.

Как следует из рис. 2, 3, зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для древесины сосны отличаются от тех же параметров песчаной среды. Скачки ϵ' древесины при охлаждении оказываются менее выражены, поэтому на врезке представлен участок графика вблизи 0 °С. Кроме того, график $\text{tg}\delta$ дан в логарифмическом масштабе, чтобы более рельефно представить экстремум вблизи –100 °С.

Для выяснения особенностей поведения ϵ' и $\text{tg}\delta$ от температуры и структурных превращений в средах приведены зависимости температуры от времени охлаждения для песка (рис. 4) и первой производной температуры от времени для древесины сосны (рис. 5). Нахождение производных позволяет более точно определить момент перехода первого рода вода–лед в дисперсной среде, особенно если он не выражен ярко на графике зависимости температуры от времени.

На рис. 6 приведена зависимость производной тангенса угла потерь по времени от температуры для древесины сосны.

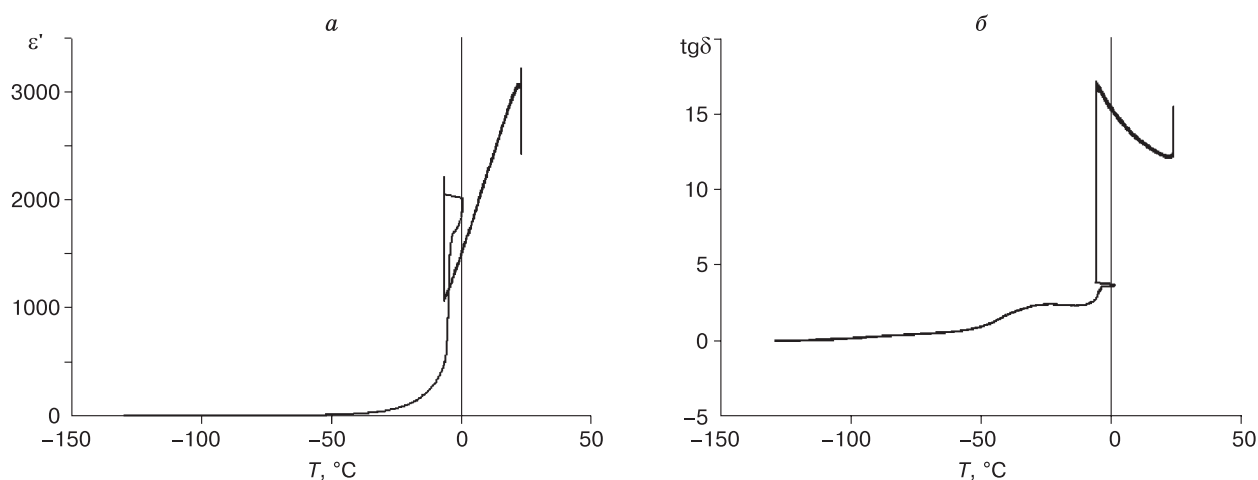


Рис. 2. Зависимости электрических параметров ϵ' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) увлажненного песка от температуры (T), измеренной в образце на глубине 2 мм от боковой поверхности ячейки, при ее понижении.

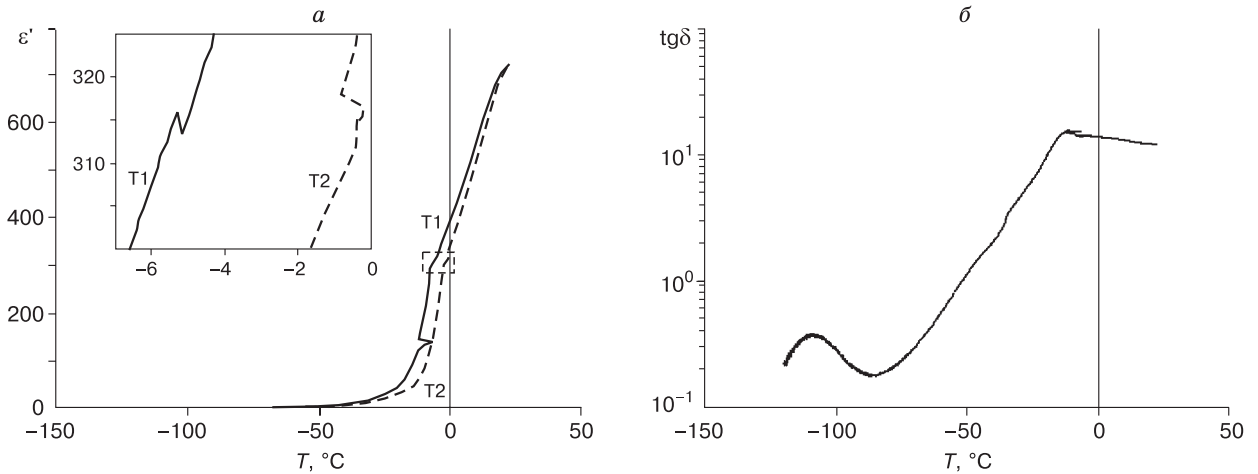


Рис. 3. Зависимости электрических параметров ϵ' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) увлажненной древесины сосны от температуры (T), измеренной в образце на глубине 2 мм (Т1) и 11 мм (Т2) от боковой поверхности ячейки, при ее понижении.

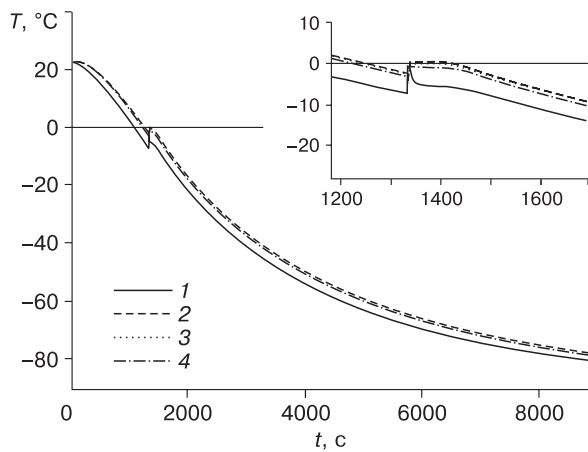


Рис. 4. Зависимость температуры (T) от времени (t) охлаждения для термодар (Т1–Т4), установленных на разных глубинах в образце из увлажненного песка:

1 – Т1, 2 мм; 2 – Т2, 15 мм; 3 – Т3, 10 мм; 4 – Т4, 5 мм.

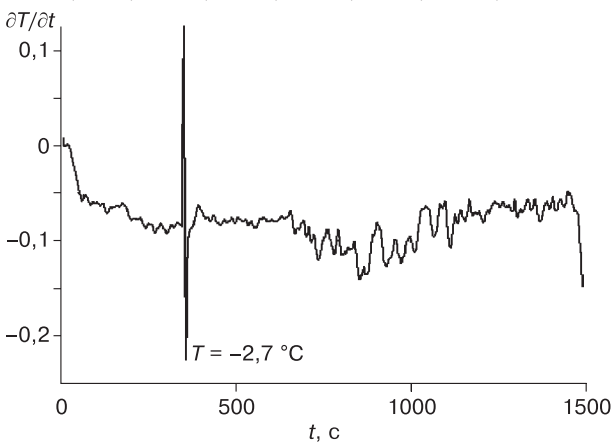


Рис. 5. Зависимость первой производной по температуре ($\partial T/\partial t$) для одной из термодар от времени (t) для образца из древесины.

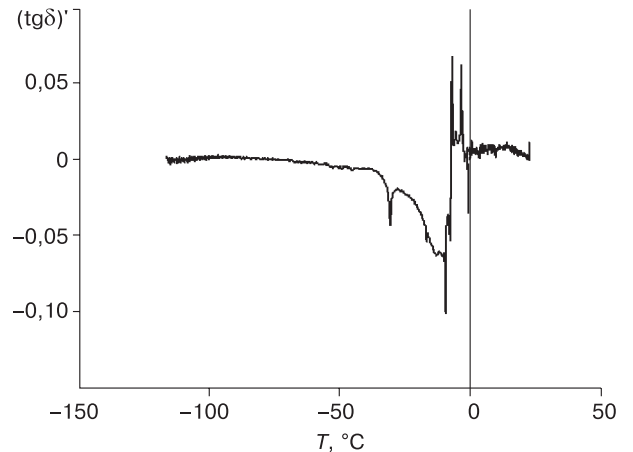


Рис. 6. Зависимость первой производной тангенса угла потерь $(\text{tg}\delta)'$ по времени (t) от температуры (T) для древесины сосны.

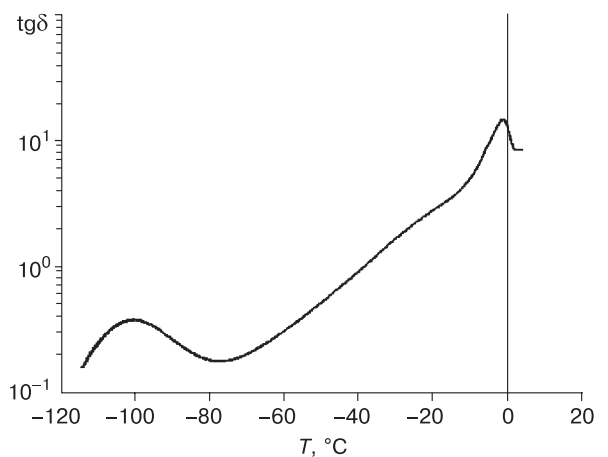


Рис. 7. Изменение тангенса угла потерь ($\text{tg}\delta$) в процессе нагревания образца из древесины сосны.

При измерениях получены также зависимости исследуемых параметров при нагревании образцов от минимальной температуры до положительных температур. В качестве примера на рис. 7 приведена зависимость $\text{tg}\delta$ при нагревании древесины от -114 до $+5$ °С.

Интересную информацию можно получить и при рассмотрении других величин. Например, если построить график зависимости электрического сопротивления измерительной ячейки $R(T)$, то экстремумы величины совпадают с фазовыми переходами. Зависимости ϵ'' от частоты сигнала в двойном логарифмическом масштабе при различных температурах оказываются линейными с одинаковыми углами наклона. Однако этот угол изменяется при вариациях влажности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Два типа дисперсных сред дают различное поведение зависимостей ϵ' и $\text{tg}\delta$ от температуры. Характер тепловых процессов также различен для увлажненного песка и свежеприготовленного образца из древесины сосны.

Рассмотрим различия свойств, выявленные при помощи изложенной методики одновременных измерений электрических и тепловых параметров двух сред.

Калориметрические измерения. Используемый метод измерений – сравнительный, он позволяет обнаруживать моменты фазовых переходов, а также некоторые их особенности. Например, особенностью поведения свободной воды в песке является одновременный ее переход из жидкого состояния в твердое во всем образце за время менее 1 с. При этом температура переохлаждения в разных его участках (см. рис. 4) отличалась на несколько градусов. Однако это оказалось справедливым лишь для используемой измерительной ячейки небольших размеров. Для образцов больших размеров этот эффект отсутствовал [Бордонский и др., 2006а]. Он не наблюдался и для древесины сосны. Для установления фазовых переходов с поглощением или выделением тепла целесообразно вычислять первую производную температуры по времени (см. рис. 5).

Измерение ϵ' . Характерной особенностью изменения ϵ' при охлаждении увлажненного песка является выброс на графике зависимости $\epsilon'(T)$ ниже 0 °С (см. рис. 2, а). Как было установлено в работе [Бордонский и др., 2006б], резкое возрастание ϵ' определяется переходом среды через точку перколяции, т. е. при исчезновении сквозной электрической проводимости в среде. Известно, что в точке перколяции резко возрастают флуктуации физических величин системы [Шкловский, Эфрос, 1970], в том числе и восприимчивость к электрическому полю. Рост ϵ' до максимального значения

отмечался за время около 1 с, что соответствовало наблюдаемой длительности фазового перехода. Последующая релаксация ϵ' к первоначальному значению наблюдалась примерно за 50 с.

При фазовых переходах с выделением тепла на графиках зависимостей электрических величин от температуры при охлаждении отмечается выброс (или петля) вдоль оси абсцисс в сторону повышения температуры. Петля на графике возникает из-за резкого повышения температуры при кристаллизации переохлажденной жидкости. В этой области производные от величин по времени (по температуре) имеют немонотонный ход и скачкообразный вид. Если фазовый переход растянут во времени, то наблюдается плавный горб ϵ' с уменьшенным приращением по сравнению с быстрым фазовым переходом, как это представлено в монографии [Фролов, 1998]. Для древесины сосны, несмотря на ее высокую влажность, перколяционный выброс ϵ' слабо выражен (см. рис. 3, а, врезка). По-видимому, это связано со слабой электрической связью водных капилляров между собой. На зависимостях, полученных с использованием двух термодар, фазовые переходы вблизи 0 °С обнаруживаются независимо по времени друг от друга в интервале температур, превышающем 10 °С (см. рис. 3). Кроме того, известно, что биологические структуры содержат криопротекторы, подавляющие образование кристаллов.

Высокие значения ϵ' сред – кажущиеся [Черняк, 1987]; они определяются, как показано в работах [Фролов, 1998; Бордонский и др., 2006а], особенностями эквивалентной схемы ячейки (заполненной средой) при образовании двойных электрических слоев на границе среда–измерительный электрод. По мере вымерзания жидких включений, наблюдаемые значения ϵ' монотонно уменьшаются.

Измерение тангенса угла потерь. Величина $\text{tg}\delta$ характеризует уменьшение в среде электрической проводимости и электромагнитных потерь. Представленные графики $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ (см. рис. 2, б, 3, б) указывают на характерный экстремум в области фазового перехода при температуре ниже 0 °С. Причем резкий фазовый переход в случае увлажненного песка соответствует таким же резким изменениям $\text{tg}\delta$, поскольку электрическая проводимость образовавшегося льда значительно ниже проводимости воды. Вместе с тем значение $\text{tg}\delta$ остается еще достаточно высоким, что указывает на существование заметного количества проводящей фракции (по-видимому, в виде кластеров незамерзшей воды). Для песка наблюдается также размытый экстремум значений $\text{tg}\delta$ при температуре $T \approx -25$ °С, который простирается от -10 до -50 °С. Его можно связать с переходом частоты релаксации льда через значение использованной в измерениях частоты 1 кГц.

Для случая древесины на графике, представленном в логарифмическом масштабе (см. рис. 3, б), виден еще один экстремум $\text{tg}\delta$ при температуре ниже -100°C , отсутствующий на графике зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для увлажненного песка (см. рис. 2, б). Экстремумы $\text{tg}\delta$ имеют место для полярных диэлектриков вблизи частот релаксации диполей. Частота релаксации воды значительно выше используемой в измерениях частоты 1 кГц [Ахадов, 1972], даже с учетом низких температур. Например, частота релаксации кристаллического льда при -100°C составляет приблизительно 10 Гц [Petrenko, Whitworth, 1999], а для переохлажденной воды при -40°C она порядка единиц гигагерц [Meissner, Wentz, 2004]. Можно предположить, что при температуре ниже -100°C наблюдались структурные превращения воды в древесине, поскольку для высушенной древесины и увлажненного песка данный экстремум отсутствовал. По видимому, наблюдался переход капиллярной воды в аморфный лед. По данным [Саркисов, 2006], такой переход для переохлажденной воды должен соответствовать температуре около -120°C .

Два экстремума на зависимостях тангенса угла потерь наблюдались и в обратном процессе при нагревании образца древесины (см. рис. 7), причем вблизи 0°C он более четко выражен, чем при охлаждении.

Дополнительная математическая обработка результатов измерений позволяет выявить мало заметные на первый взгляд процессы, как следует из рис. 6, где приведена зависимость первой производной $\text{tg}\delta$ древесины от температуры. На графиках наблюдаются резкие изменения производной при температурах $-30, -23, -10^\circ\text{C}$ и скачки в интервале $-10...0^\circ\text{C}$, а вблизи -100°C явных выбросов не отмечено. Это связано, по-видимому, с малым содержанием жидкой воды, хотя экстремум хорошо виден на графике логарифма тангенса угла потерь. Представляется целесообразным выполнять анализ зависимостей $\text{tg}\delta$ от температуры как непосредственно, так и с использованием логарифма этой величины.

ВЫВОДЫ

Изложенная методика автоматизированных одновременных сравнительных калориметрических

и температурных низкочастотных диэлектрических измерений позволяет получить дополнительную информацию о структурных изменениях в увлажненных дисперсных средах.

В рассмотренной методике принципиально важным моментом является необходимость выполнения относительно быстрых измерений всех параметров с интервалом порядка 0,1 с. Это позволяет выявить быстро протекающие фазовые и перколяционные переходы, которые не регистрируются при медленной записи данных. Предполагается, что для дальнейшего совершенствования методики необходимы еще более быстрые измерения с интервалом 0,01–0,001 с. В данном случае, однако, возникают ограничения на частоту электрического зондирующего поля, период колебаний которого должен быть на два порядка меньше времени последовательных измерений.

Литература

- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд-во стандартов, 1972, 412 с.
- Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. Измерения диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред вблизи температуры фазового перехода вода–лед в процессе охлаждения // Конденсированные среды и межфазные границы, 2006а, т. 8, № 2, с. 95–100.
- Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. Температурная зависимость электрических параметров мерзлого песка на низких частотах // Радиотехника и электроника, 2006б, т. 51, № 3, с. 1–6.
- Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // Успехи физ. наук, 2006, т. 176, № 8, с. 833–845.
- Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика): Справочник геофизика / Ред. Н.Б. Дортман. М., Недра, 1984, 455 с.
- Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пущино, ОНТИ ПНЦ РАН, 1998, 515 с.
- Черняк Г.Я. Электромагнитные методы в гидрогеологии и инженерной геологии. М., Недра, 1987, 213 с.
- Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1970, 416 с.
- Эме Ф. Диэлектрические измерения. М., Химия, 1967, 223 с.
- Meissner T., Wentz F. The complex dielectric constant of pure and sea water from microwave satellite observation // IEEE Trans. on Geosci. and Remote Sensing, 2004, vol. 42, No. 9, p. 1836–1849.
- Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford, Oxford Univ. Press, 1999, 374 p.

Поступила в редакцию
23 ноября 2006 г.