

УДК 537.226

DOI: 10.21209/2308-8761-2017-12-4-88-96

Сергей Васильевич Цыренжапов,

младший научный сотрудник,

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

(672000, Россия, г. Чита, ул. Бутина, 26),

e-mail: lgc255@mail.ru

Георгий Степанович Бордонский,

доктор физико-математических наук, профессор,

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

(672000, Россия, г. Чита, ул. Бутина, 26),

e-mail: lgc255@mail.ru

Николай Петрович Сигачёв,

доктор технических наук, профессор,

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

(672000, Россия, г. Чита, ул. Бутина, 26),

e-mail: snp.zab@mail.ru

Использование микроволновых, электрических и тепловых измерений для изучения фазового состояния воды в нанопористых средах

В работе представлены методики измерений фазовых переходов в пористых средах с наноразмерными порами. Наряду с тепловыми измерениями предложено измерять электрические потенциалы и мощность микроволнового излучения, проходящего через исследуемые образцы. Микроволновое излучение чувствительно к фазовым переходам вода – лёд из-за существенного различия коэффициента поглощения в жидкости и льде. При использовании электродов из химически одинаковых металлов электрические потенциалы позволяют определить неоднородности в среде и переходы через точку перколяции. Резкое изменение потенциалов соответствует исчезновению сквозной проводимости среды. Представлены примеры эффективности предлагаемых методик при температурных измерениях увлажнённых нанопористых образцов. При одновременном использовании трёх методик возможно получение достаточно полной информации о фазовых переходах воды в разнообразных природных и искусственных средах.

Ключевые слова: фазовый переход, лёд, микроволновое излучение, электрические потенциалы, термометрия, нанопористые среды

Введение. Как известно, электромагнитные методы позволяют исследовать разнообразные объекты без их разрушения. Используя разные участки спектра от нулевой частоты до микроволновой области, можно получать, например, информацию о состоянии воды в объёме дисперсных сред [12]. В частности, в работах [1; 3] была показана эффективность изучения фазового состояния воды в криогелях в процессе их формирования при циклическом охлаждении и нагревании в интервале температур $-100 \dots +20$ °С при просвечивании образцов в микроволновом диапазоне. На более низких частотах широко используются методы диэлектрической и импедансной спектроскопии [8; 9], позволяющие также определять фазовые переходы и физико-химические особенности дисперсных сред. Частным случаем

импедансной спектроскопии является измерение проводимости образцов на постоянном токе. Можно выделить специальный случай измерений с использованием собственных квазистационарных потенциалов, применяемый в геофизике [6]. Так, в исследовании [2] впервые была показана принципиальная возможность измерения собственных квазистационарных электрических потенциалов во льду с использованием электродов из одинаковых металлов. Однако этот метод остался неразработанным, так как, на первый взгляд, потенциалы в такой схеме измерений (для одинаковых электродов в изотропной и однородной среде) не должны были возникать.

Цель работы – исследовать возможности использования микроволновых, электрических и тепловых измерений при их сочетании или при одновременном использовании. Под тепловыми измерениями подразумевается термометрия объекта при различных режимах изменения температуры (при охлаждении или нагревании). Рассматриваются увлажнённые дисперсные среды в интервале температур от -70°C до $+30^\circ\text{C}$, характерном для условий вблизи земной поверхности.

Теория методов.

1. *Микроволновые измерения.* Микроволновые измерения основаны на поглощении излучения в среде с различными компонентами, имеющими коэффициент затухания по интенсивности α , определяемый из уравнения переноса электромагнитного излучения

$$I = I_0 e^{-\alpha z},$$

где I – интенсивность излучения в зависимости от расстояния z , прошедшего в среде электромагнитной волной, I_0 – начальное значение интенсивности. α – определяется комплексной относительной диэлектрической проницаемостью среды ($\hat{\epsilon}$).

Если среда состоит из различных компонент, например, из двух, то при использовании приближения для эффективной диэлектрической проницаемости ($\hat{\epsilon}_{ef}$) на основе рефракционной формулы [12]

$$\sqrt{\hat{\epsilon}_{ef}} = \sqrt{\hat{\epsilon}_1} V_1 + \sqrt{\hat{\epsilon}_2} (1 - V_1),$$

где $\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_2$ – соответствующие двум компонентам дисперсной среды значения комплексной диэлектрической проницаемости, V_1 – объёмная доля первого компонента. Имеем для I

$$I = I_0 e^{-(\alpha_1 + \alpha_2)z}.$$

В общем случае среды из N компонент

$$I = I_0 e^{-(\sum \alpha_N)z};$$

$$\sqrt{\hat{\epsilon}} = \sum_N \sqrt{\hat{\epsilon}_N} V_N.$$

Для случая воды, находящейся в порах диэлектрика, свойства которого не зависят от температуры (T) (например, α_1), из измерений можно найти $\alpha_2(T)$ для воды, а, следовательно, и диэлектрическую проницаемость $\hat{\epsilon}_2$, зависящую от температуры по формулам:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa, \kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'},$$

где λ_0 – длина волны в свободном пространстве, κ – мнимая часть коэффициента преломления, ϵ', ϵ'' – действительная и мнимая части относительной диэлектрической проницаемости. При фазовых превращениях воды в дисперсной среде $\hat{\epsilon}_2$ изменяется, что позволяет определить её состояние в том или ином объекте.

2. *Измерения электрических потенциалов в среде.* При помещении в исследуемый объ-

ект двух электродов из различных металлов между ними возникает электродвижущая сила (ЭДС), определяемая разностью химических потенциалов среды и металлов. В случае использования химически одинаковых материалов такая ЭДС не должна возникать из-за симметрии электрической цепи. Однако в [2] при использовании одинаковых электродов при исследовании льдов, легированных HF ; NH_3 ; $NaCl$ наблюдали ЭДС $\sim 0,1 \div 0,3$ В и её уменьшение при понижении температуры. Обнаружено различие ЭДС для разных легирующих веществ и её гистерезис при циклическом изменении температуры. Причём наблюдали более резкое изменение ЭДС вблизи эвтектической температуры для $NaCl$.

Объяснение эффекта может быть связано с тем, что в среде возникают неоднородные механические напряжения, для случая изменения температуры мёрзлых структур. При этом ЭДС может возникать из-за «псевдопьезоэффекта» [11] и акустоэлектрического эффекта [4]. ЭДС исчезает в случае исчезновения сквозной проводимости, т.е. при переходе через точку перколяции [5; 7]. В наибольшей степени эти эффекты будут проявляться при фазовых переходах воды из-за образования или таяния её кристаллов. Следовательно, эффект можно использовать для регистрации фазовых переходов. Знак эффекта может изменяться в случае скачков градиентов температуры в среде вблизи электродов.

3. *Термометрия образцов.* Термометрия образцов при постоянной скорости изменения температуры в тепловой камере позволяет определить температуру фазового перехода вода – лёд, т. к. выделение или поглощение тепла приводит к изменению тангенса угла наклона касательной к графику измеряемой величины от времени. Кроме того, определяется переохлаждение воды, проявляющееся в виде «петель» на графиках температуры от времени для режима охлаждения среды. Для размытого фазового перехода наблюдается слабовыраженное изменение тангенса угла наклона касательной к графикам (производной температуры по времени $\partial T/\partial t$).

Экспериментальная установка и измерения.

Установка. Общие теоретические представления использованы при разработке конкретной установки для измерений на небольших образцах из нанопористых сред. Схема установки представлена на рис. 1.

В установке в качестве источника излучения используется маломощный генератор микроволнового излучения, мощностью 1–10 мВт, на частоты от 10 ГГц до 50 ГГц. Выбор частоты измерения определяется задачей и толщиной образца. Для образцов с большим затуханием используются менее высокие частоты. Атенюатор (АТТ) используется для регулировки мощности излучения, что необходимо для установки оптимальных параметров измерений. В качестве приёмника излучения используют детекторные головки с усилением сигнала и последующим синхронным детектированием. Для этой цели излучение генератора модулируется с использованием модулятора (МОД), управляемого сигналом от синхронного детектора. В данном варианте в качестве тепловой камеры использовали климатическую камеру Еспес с диапазоном температур $+100 \dots - 65$ °С. Камеру подключали к системе регулировки её температуры, объединённой с компьютером, для задания изменения температуры во времени. Такая система позволяла проводить непрерывные измерения с любым заданием температуры внутри камеры на протяжении в несколько суток.

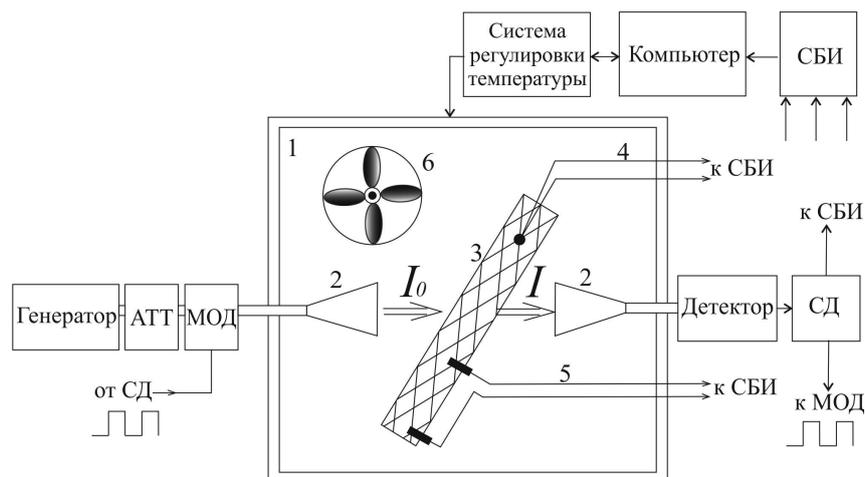


Рис. 1. 1 – тепловая камера с регулируемой температурой; 2 – рупорные антенны; 3 – исследуемый образец; 4 – термопара „Т^с“; 5 – электроды для измерения потенциалов; 6 – вентилятор, АТТ – аттенюатор, МОД – модулятор, I_0 , I – интенсивности микроволнового излучения на входе и выходе через образец, СД – синхронный детектор, СБИ – система сбора информации

Fig. 1. 1 – thermal camera with adjustable temperature; 2 – horn antenna; 3 – investigated sample; 4 – thermocouple „T^c“; 5 – electrodes for measuring potentials; 6 – fan, АТТ – attenuator, MOD – modulator, I_0 , I is the intensity of microwave radiation input and output through the sample, SD – synchronous detector, SBI – system information gathering

При измерении электрических потенциалов использовали химически инертные позолоченные металлические электроды различной формы (штыревые, плоские пластины). Исследование по вышеизложенным методикам было выполнено для различных материалов, один из них был изготовлен из цементно-песчаной смеси. Его размеры – диаметр 7 см, высота 6 см. В эксперименте использовали генератор на частоту 37 ГГц (длина волны в свободном пространстве 8,1 мм). При помощи СБИ сигналы с образца измеряли со скоростью 1 измерение в секунду. Изменение температуры задавалось от +20 до –50 °С. Нагрев и охлаждение образца занимало от 1 до 3 часов в различных циклах изменения температуры. Опытные образцы из цементно-песчаной смеси формировали в течение 30 суток, перед помещением в измерительную установку их выдерживали в воде в течение 48 часов.

Измерения. Для апробирования предложенных методик были выполнены измерения по определению фазового состояния воды в образцах из цементно-песчаной смеси и порошка силикатного материала SBA-15, имеющего наноразмерные поры, и используемого в качестве сорбента. Фазовые переходы воды наиболее выражены при отрицательных температурах, для них ожидали существенных изменений сигналов датчиков. Камера Espes позволяла получить охлаждение до –65 °С. Для дополнительного охлаждения в некоторых экспериментах использовали другую камеру с охлаждением образца жидким азотом. Это связано с тем, что в порах размерами порядка 1 нм вода замерзает по имеющимся данным при температуре около –100 °С, поэтому требуется более глубокое охлаждение образцов с такими порами.

Температурные исследования образца из цементно-песчаной смеси. На рис. 2 приведены результаты измерений температуры внутри образца на глубине 2 см от поверхности и одновременного измерения разности потенциалов на измерительных электродах.

Результаты измерений проходящей мощности излучения и температуры образца при его охлаждении представлены на рис. 3.

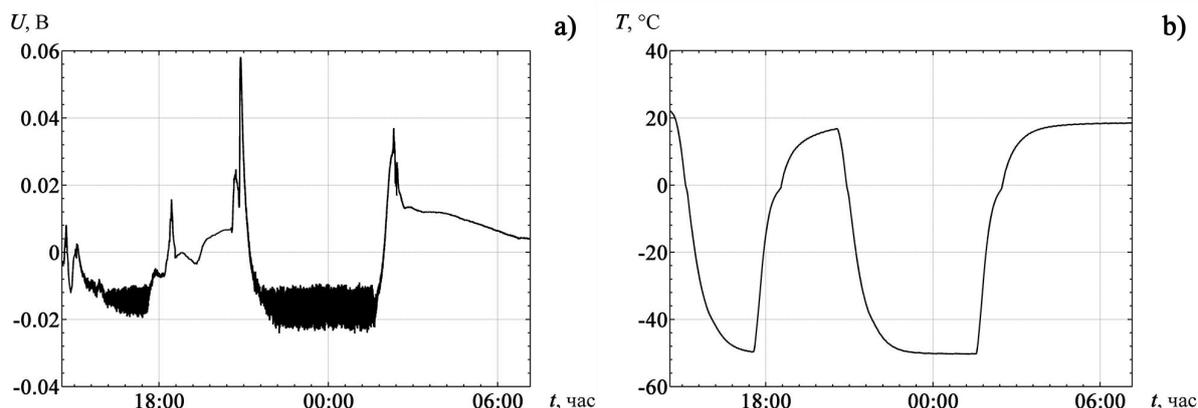


Рис. 2. а) изменение разности потенциалов (U) на электродах в зависимости от времени; б) зависимость температуры образца от времени при циклическом линейном изменении температуры воздуха внутри камеры

Fig. 2. a) the change in the potential difference (U) on the electrodes depending on time; b) dependence of sample temperature on time at a cyclic linear temperature change of the air within the chamber

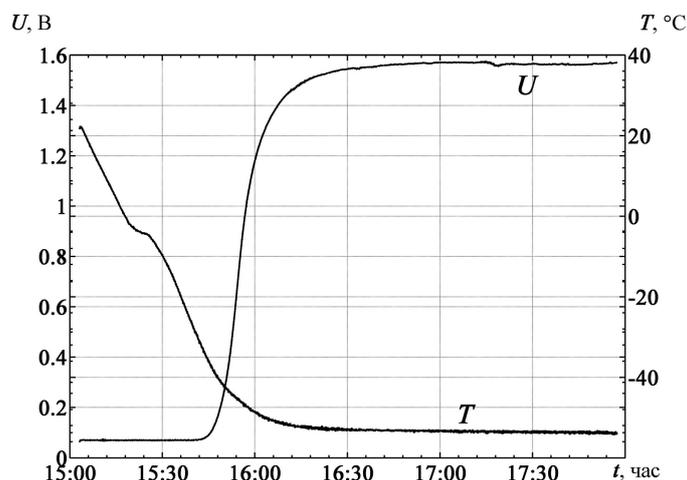


Рис. 3. Зависимость проходящей мощности микроволнового излучения на частоте 37 ГГц (в единицах напряжения на выходе прибора) и температуры образца из цементно-песчаной смеси от времени при его охлаждении

Fig. 3. The dependence of the power passing microwave radiation at a frequency of 37 GHz (in units of the output voltage of the device) and the temperature of the sample from cement-sand mixture from the time when it cools

На рис. 4 приведены результаты измерений проходящей мощности излучения на частоте 94 ГГц через силикатный материал SBA-15 в процессе охлаждения среды. Данный материал имеет гексагонально упорядочные в сечении цилиндрические поры – средний диаметр цилиндрических пор 10,8 нм, кроме них имелись поры с диаметром ~ 2 нм. Весовая влажность образца $\sim 120\%$.

Как было установлено в экспериментах, измерение микроволнового затухания в образцах, имеющих жидкие наноразмерные включения ($\sim 1-15$ нм), позволяют определять фазовые превращения воды при охлаждении среды. Эти превращения определяются по изменению проходящей мощности излучения. Фазовые переходы воды в более крупных порах имеют резкий отклик при измерениях, они могут быть также зарегистрированы при тепловых и микроволновых измерениях. В случае малого количества воды резкий фазовый переход регистрируется по измерениям собственных электрических потенциалов, что

следует из рис. 2. Однако, в этом случае требуется сквозная проводимость в среде для регистрации потенциалов. Поэтому такой вид измерений эффективен для определения точки перколяции и связанной с ней фазового перехода особого вида (геометрического фазового перехода) [5; 7]. Метод измерения потенциалов позволяет определить некоторые особенности среды по возникновению шумовой ЭДС (рис. 2). Её природа может быть связана с медленными изменениями структуры и миграцией ионов по незамёрзшим плёнкам в объёме образца.

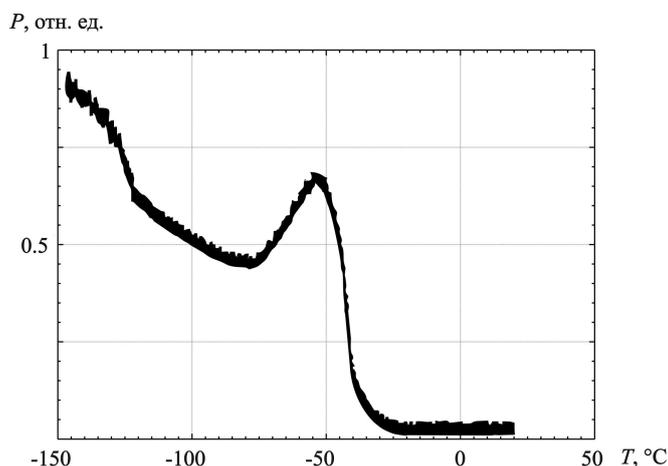


Рис. 4. Результаты измерения проходящей мощности (в относительных единицах) микроволнового излучения через образец SBA-15 на частоте 94 ГГц в процессе охлаждения до $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 4. The results of measurements of passing power (in relative units) of microwave radiation through the sample SBA-15 at a frequency of 94 GHz in the process of cooling to $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$

Обсуждение результатов.

Выводы.

1. В работе показано, что применение микроволновых, электрических и тепловых измерений, особенно при их совместном использовании, позволяет эффективно изучать фазовые превращения воды в дисперсных и пористых средах.

2. Микроволновое излучение наиболее пригодно для исследования нанопористых сред, для которых фазовые переходы могут быть растянуты на некоторый интервал температур.

3. Измерение потенциалов с использованием химически одинаковых электродов позволяет зарегистрировать неоднородности в среде, определяемые механическими напряжениями, вариациями химического состава и особые эффекты, связанные с перколяционными явлениями.

Список литературы

1. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Крылов С. Д., Сигачев Н. П., Щегрина К. А. Изучение свойств криогелей по их микроволновым характеристикам // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 3. С. 304–311.

2. Бордонский Г. С., Истомина А. С., Крылов С. Д. Диэлектрическая проницаемость и электрические потенциалы льда с включениями // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, № 3. С. 198–202.

3. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. Структурные превращения переохлаждённой воды в нанопорах по данным о поглощении микроволнового излучения // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 11. С. 1806–1812.

4. Бордонский Г. С., Цыренжапов С. В., Харин Ю. В. Акустоэлектрический эффект в пресном льду // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 2. С. 169–174.
5. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: URSS, 2012. 112 с.
6. Федьинский В. В., Тархов А. Г. Электроразведка: справ. геофизика. М.: Недра, 1979. 518 с.
7. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1970. 416 с.
8. Barsukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. N. Y.: Wiley, 2005. 608 p.
9. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94, вып. 5–6. Р. 433-437.
10. Komarov V., Wang S., Tang J. Permittivity and measurements // Encyclopedia of RF and Microwave Engineering / edited by K. Chang. J. Wiley & Sons, Inc., 2005. P. 3693–3711.
11. Petrenko V., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford Univ. Press., 1999. 347 p.
12. Sharkov E.A. Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations. Berlin, N. Y., London, Paris, Tokyo. Springer / PRAXIS, 2003. 613 p.

Статья поступила в редакцию 05.05.2017; принята к публикации 15.05.2017

Библиографическое описание статьи

Цыренжапов С. В., Бордонский Г. С., Сигачёв Н. П. Использование микроволновых, электрических и тепловых измерений для изучения фазового состояния воды в нанопористых средах // Учёные записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. 2017. Т. 12, № 4. С. 88–96. DOI: 10.21209/2308-8761-2017-12-4-88-96.

Sergey V. Tsyrenzhapov,
Junior Researcher, Institute of Natural Resources,
Ecology and Cryology, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences
(26 Butina st., Chita, 672000, Russia),
e-mail: lgc255@mail.ru

Georgy S. Bordonskiy,
Doctor of Physics and Mathematics,
Chief of the Laboratory of Cryogenesis Geophysics,
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
(26 Butina st., Chita, 672000, Russia),
e-mail: lgc255@mail.ru

Nikolay P. Sigachev,
Doctor of Engineering Science, Director,
Institute of Natural Resources, Ecology
and Cryology Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences
(26 Butina st., Chita, 672000, Russia),
e-mail: snp.zab@mail.ru

Using Microwave, Electric and Thermal Measurements for Study of the Phase State of Water in Nano-Porous Media

The measurement techniques of phase transitions in nanoporous media are presented. Along with thermal measurements it is offered to measure electric potentials and power of the microwave radiation propagated through the studied specimens. Microwave radiations are sensitive to phase transition of water-ice because of essential distinction of electromagnetic losses in liquid and ice. When using electrodes from chemically identical metals, electric potentials allow us to define inhomogeneities in the media and transitions through a percolation point. Jump of potentials corresponds to disappearance of through conduction of the media. Examples of effectiveness of the offered techniques at temperature measurements of the wet nanoporous specimens are presented. If three techniques are used simultaneously, it is possible to obtain rather complete information on phase transitions of water in various natural and artificial media.

Keywords: phase transition, ice, microwave radiation, electric potentials, thermal measurements, nanoporous specimens

References

1. Bordonskii G. S., Gurulev A. A., Krylov S. D., Sigachev N. P., Shchegrina K. A. Izuchenie svoystv kriogelei po ikh mikrovolnovym kharakteristikam // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2016. T. 18, № 3. S. 304–311.
2. Bordonskii G. S., Istomin A. S., Krylov S. D. Dielektricheskaya pronitsaemost' i elektricheskie potentsialy l'da s vklyuchenyami // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2009. T.11, № 3. S. 198–202.
3. Bordonskii G. S., Krylov S. D. Strukturnye prevrashcheniya pereokhlazhdennoi vody v nanoporakh po dannym o pogloshchenii mikrovolnovogo izlucheniya // Zhurnal fizicheskoi khimii. 2012. T. 86, № 11. S. 1806–1812.
4. Bordonskii G. S., Tsyrenzhapov S. V., Kharin Yu. V. Akustoelektricheskii effekt v presnom l'du // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2012. T. 14, № 2. S. 169–174.

5. Tarasevich Yu. Yu. Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy. M.: URSS, 2012. 112 с.
6. Fedynskii V. V., Tarkhov A. G. Elektrozvedka: sprav. geofizika. M.: Nedra, 1979. 518 с.
7. Shklovskii B. I., Efros A. L. Elektronnyye svoistva legirovannykh poluprovodnikov. M.: Nauka, 1970. 416 с.
8. Barsukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. N. Y.: Wiley, 2005. 608 p.
9. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water // Pis'ma v ZhETF. 2011. T. 94, vyp. 5–6. S. 433–437.
10. Komarov V., Wang S., Tang J. Permittivity and measurements // Encyclopedia of RF and Microwave Engineering / edited by K. Chang. J. Wiley & Sons, Inc., 2005. P. 3693–3711.
11. Petrenko V., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford Univ. Press., 1999. 347 p.
12. Sharkov E.A. Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations. Berlin, N. Y., London, Paris, Tokyo. Springer / PRAXIS, 2003. 613 p.

Received: May 05, 2017; accepted for publication May 15, 2017

Reference to article

Tsyrenzhapov S. V., Bordonskiy G. S., Sigachev N. P. Using Microwave, Electric and Thermal Measurements for Study of the Phase State of Water in Nano-Porous Media // Scholarly Notes Of Transbaikal State University. Series Physics, Mathematics, Engineering, Technology. 2017. Vol. 12, No 4. No. 4. P. 88–96. DOI: 10.21209/2308-8761-2017-12-4-88-96.