

Исследование электрических свойств глинистых алюмосиликатов методами электрических измерений

Д.В. Ольховатов, К.М. Ермолов, С.Н. Сулавко, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

Аннотация: Существующие на сегодняшний день методы оценки пластичности грунтов имеют значительную трудоемкость и характеризуются низким качеством получаемых результатов. В силу важности этой характеристики для определения прочности земляного полотна при проектировании строительства железных и автомобильных дорог большое значение имеет развитие новых эффективных методов ее достоверного определения. В данной работе для решения этой задачи предложен метод, базирующийся на корреляции механических и электрических свойств связных грунтов. Метод апробирован на примере грунтообразующих минералов монтмориллонита и каолинита.

Ключевые слова: слоистый алюмосиликат, пластичность грунтов, предел раскатывания и текучести, абсорбция, набухание, электрические измерения, корреляция механических и электрических свойств.

1. Введение

Для выбора оптимальных технологических процессов при проведении земляных работ, обеспечения долговечности и прочности земляного полотна, автомобильных и железных дорог, правильного выбора рабочего оборудования строительных машин требуется усовершенствование инженерно-геологических методик исследования физико-механических характеристик грунтов.

Одним из главных показателей при классификации грунтов является их пластичность. На практике в инженерно-геологических исследованиях в качестве характеристики пластичности используют значения влажности, при которой происходит переход грунта из твердого состояния в пластичное (*Plastic limit PL* или влажность на границе раскатывания W_p) и из пластичного в текучее (*Liquid limit LL* или влажность на границе текучести - W_L).

Интервал влажности между пределами пластичности и текучести характеризуется числом пластичности I_p или IP , которое используется как классификационный показатель грунта.

Методы определения параметров W_P и W_L в Российской Федерации регламентированы ГОСТ 5180-84.

Согласно этому стандарту, влажность на границе текучести соответствует состоянию, при котором подготовленная грунтовая паста обеспечивает погружение в нее балансирного конуса установленных размеров и массы. В международном стандарте *ICO/TC 17892-12:2004* также используется конус, но с другими параметрами и глубиной погружения, в стандарте *ASTM D 4318-10* – прибор и методика А. Казагранде. Эта методика основана на установлении взаимосвязи между влажностью образца грунта и количеством ударов чаши с грунтовой пастой о резиновое основание, необходимых для устранения продольного углубления, специальным образом сделанного на поверхности образца. Между методами также имеются различия в размере анализируемых фракций.

Измерение нижнего предела пластичности проводится по одинаковой методике, и величина W_P определяется как влажность раскатываемой в жгут грунтовой пасты, при которой она теряет свою связность и начинает распадаться на отдельные фрагменты установленного размера. Различия методов измерения величины влажности на пределе раскатывания заключаются лишь в размерах анализируемой фракции, а также допущении к использованию специального устройства для раскатывания грунта в жгут.

Существующие на сегодняшний день традиционные методы оценки пластичности грунтов трудоемки, характеризуются низким качеством получаемых результатов и зачастую не объективны в силу неоднозначности методик и изменчивости самих грунтов.

Таким образом, для достоверного анализа показателей пластичности связных грунтов большое значение имеет развитие новых методик, базирующихся на апробированных физических принципах и реализуемых в практике научного сопровождения строительства.

2. Общие закономерности гидратации и гидрофизические свойства

Физические и химические свойства слоистых алюмосиликатов (СА) [1] связаны с взаимодействием поверхности минералов и воды [2], в основе которого лежит Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие, электростатическое взаимодействие и образование водородной связи [3].

Процессы гидратации СА с кристаллической решеткой типа 2:1 (монтмориллонит) являются наиболее изученными на сегодняшний день. Содержание воды в межпакетном пространстве может зависеть от происхождения, приложенного напряжения, температуры, величины заряда слоя, типа межпакетных катионов, химического потенциала воды [4 – 7].

Набухание монтмориллонитов происходит из-за размещения молекул воды в межпакетном пространстве. Ступенчато набухание минерала происходит при низком содержании воды (менее $0.5 m_{\text{воды}}/m_{\text{минерала}}$) [8].

Согласно [9], в межпакетном пространстве монтмориллонитов могут образоваться два типа гидратных комплексов: внешние и внутренние гидратные сферы. В первом случае межпакетный катион взаимодействует с поверхностью минерала через водные лиганды и полностью окружен молекулами воды. Во втором случае катион непосредственно связан с неким количеством молекул воды с одной стороны и с минеральной поверхностью с другой.

Адсорбированная на поверхности слоистых алюмосиликатов вода имеет аномальные диэлектрические свойства [10, 11]. Многообразие взглядов на понятие «Связанная вода» породило большое количество классификаций воды в СА дисперсиях [12 – 14].

Классификация Королева В.А. и Злочевской Р.И. считается наиболее полной. По ней воду в дисперсных СА возможно представить в виде связанной, свободной и переходного типа.

Связанная вода в СА дисперсиях задерживается из-за возникающей химической связи с адсорбционными центрами поверхности минералов, изменяющих свойства и структуру воды [15].

Вода переходного типа удерживается вблизи поверхности минералов за счет более слабых связей и в меньшей степени подвержена действию внешних сил.

К третьей разновидности относится свободная вода, обладающая физическими свойствами обычной воды.

Алюмосиликатные дисперсии по мере увеличения содержания воды приобретают пластичность, которая проявляется в определенном интервале влажности [15]. Верхний предел интервала показывает массовую влажность СА дисперсии, при которой она переходит из пластичного состояния в текучее, а нижний предел указывает на массовую влажность достаточную для перехода из твердого в пластичное состояние. Известно, что природа пластичности алюмосиликатных дисперсий связана с молекулами воды, которые адсорбируются на поверхности слоистых алюмосиликатов, образующих жесткую пленку определенного порядка, которая связывает вместе частицы минералов [16]. Исследования, выполненные в работе [17] показывают, что наименьшей пластичностью среди СА обладают иллит и каолинит, а наибольшей – монтмориллонит. Согласно [18], зависимость сопротивления сдвигу от влажности может быть использована в качестве меры пластичности.

В данной работе исследуется корреляция механических и электрических свойств слоистых алюмосиликатов.

3. Методика эксперимента

Для изучения диэлектрических свойств образцов глинистых алюмосиликатов использовалась установка, принципиальная схема которой показана на рис. 1.

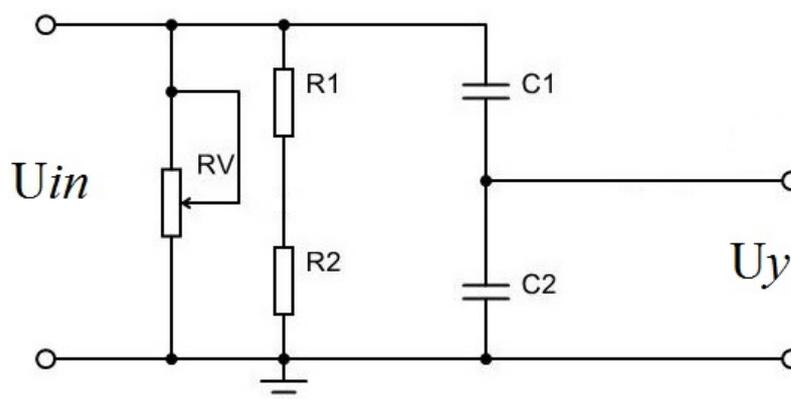


Рис. 1. – Принципиальная схема установки

Величина подаваемого на делитель напряжения, состоящего из сопротивлений R_1 и R_2 , регулировалась переменным резистором RV . Параллельно делителю включены два конденсатора C_1 и C_2 . Конденсатор C_1 заполнен диэлектриком с постоянной диэлектрической проницаемостью в указанном диапазоне частот, а конденсатор C_2 заполнен образцом глинистого алюмосиликата.

В качестве источника переменного напряжения (U_{in}) использован генератор звуковых частот ЗГ-10. Величина напряжения на выходе генератора U_{in} и напряжение на выходе измерительной схемы U_y , а также отсутствие проводимости на изолированных обкладках конденсатора определялись с помощью цифрового вольтметра В7-38.

В экспериментах в качестве диэлектриков, размещаемых между обкладками конденсатора C_2 , использовались монтмориллонит и каолинит. Перед началом эксперимента к 1 г СА добавлялась дистиллированная вода с целью придания ему определенного значения влажности. Затем образец помещался в цилиндрический пластмассовый контейнер (диэлектрическая проницаемость – 2,6) с радиусом основания 25 мм. Контейнер, в свою очередь, размещался между обкладками плоского конденсатора C_2 , электроды которого выполнены в виде окружности с радиусом 24 мм из листовой меди.

При изготовлении образцов в зависимости от влажности менялась высота контейнера (h). Результаты соответствующих измерений приведены на рис. 2, 3 и 4. На этих рисунках вертикальными линиями отмечены значения влажности на границе раскатывания (монтмориллонит $W_p = 35,33\%$; каолинит $W_p = 26,25\%$) и границе текучести (монтмориллонит $W_L = 245,9\%$; каолинит $W_L = 46,17\%$). Эти значения определены независимым экспериментом, выполненным согласно ГОСТ 5180-2015. Красная линия на рис. 2 – результат аппроксимации эксперимента полиномом второй, степень которого подбиралась из лучшего согласия с экспериментом.

Статистическая обработка серий экспериментов позволила оценить среднее значение относительной погрешности измерений толщины образца значением в 15% - 20%.

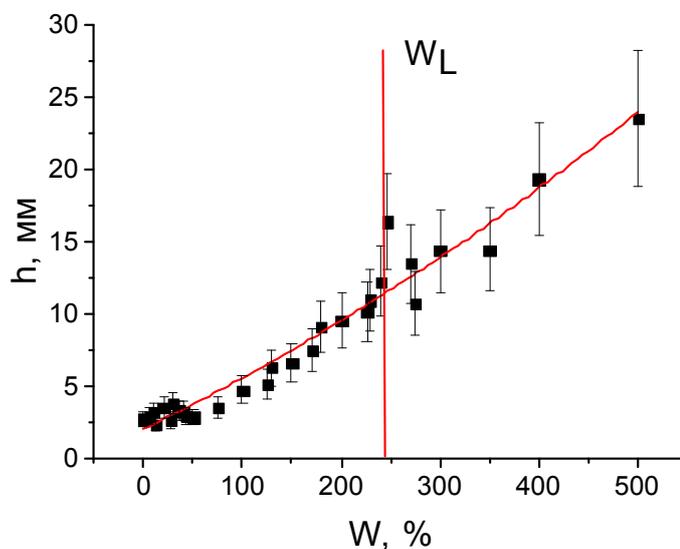


Рис. 2. – Толщина монтмориллонита в зависимости от его влажности. При аппроксимации использован полином второй степени.

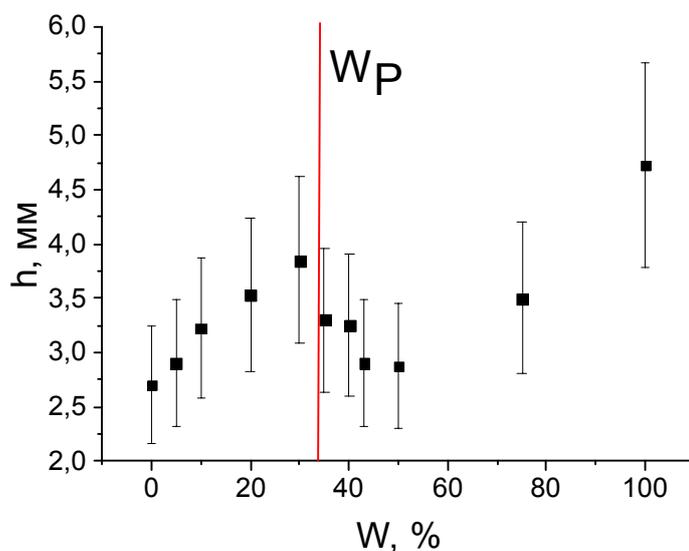


Рис. 3. – Толщина монтмориллонита в зависимости от его влажности.

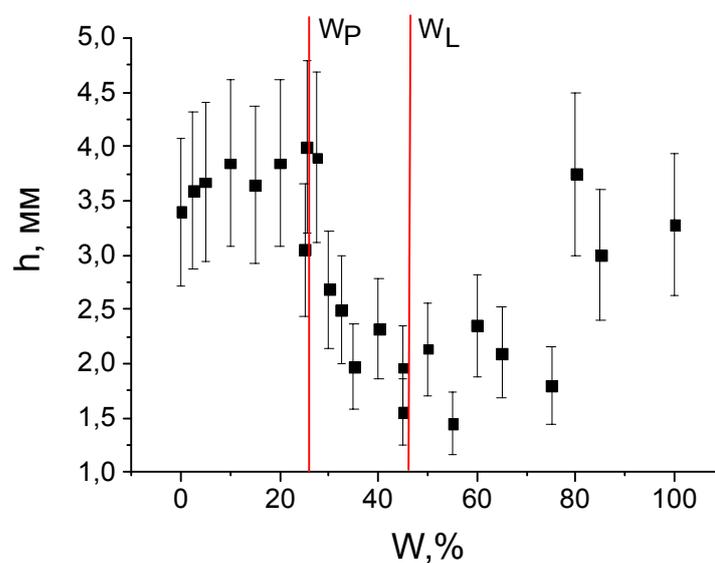


Рис. 4. – Толщина каолинита в зависимости от его влажности.

Сравнение результатов, приведенных на рис. 2 – 4 позволяет отметить то, что при достижении влажности на границе раскатывания толщина образца достигает локального максимума. Это значение влажности может

интерпретироваться как завершение формирования слоя адсорбированной воды. Дальнейший рост влажности до начала текучести приводит к уменьшению объема в случае каолинита, что может интерпретироваться ростом сил поверхностного натяжения, связанным с заполнением водой пор образца. Увеличение влажности выше предела текучести приводит к монотонному росту объема за счет добавляемой воды. В случае монтмориллонита уменьшение объема с ростом влажности, сменяется его уменьшением, что может объясняться набуханием этого минерала.

4. Изучение диэлектрических свойств слоистых алюмосиликатов

При изучении корреляции механических и электрических свойств монтмориллонита и каолинита измерения с использованием схемы рис.1, выполнялись для частот 20 Гц и 200 Гц. На вход схемы прикладывалось напряжение с амплитудой 100 В.

По результатам экспериментов, были определены зависимости напряжения на обкладках конденсатора. Эти величины, деленные на выходное напряжение генератора и толщину диэлектрика, приведены на рис. 5 и 6 для монтмориллонита и каолинита, соответственно.

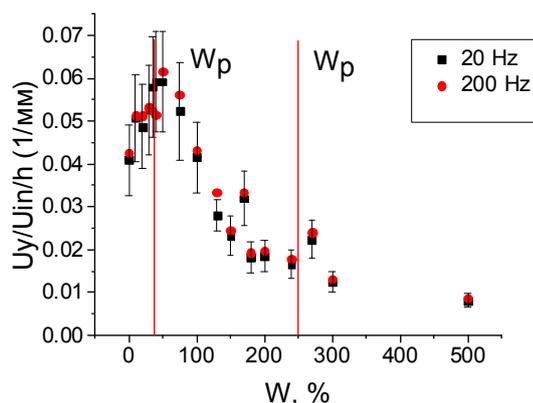


Рис. 5. – Зависимость относительного напряжения на образце монтмориллонита от влажности

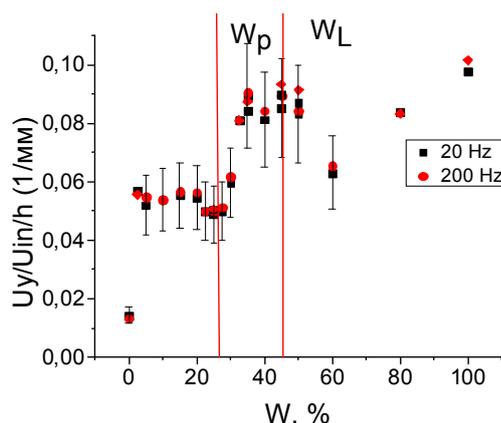


Рис. 6. – Зависимость относительного напряжения на образце каолинита от влажности

На рис. 5 и 6 наблюдаются аномалии в районе значений пределов пластичности, что свидетельствует о корреляции электрических и механических свойств монтмориллонита и каолинита.

5. Обсуждение полученных результатов и выводы

В работе рассмотрены корреляции двух грунтообразующих минералов монтмориллонита и каолинита. Эти минералы обладают близкими значениями влажностей на границе раскатывания (монтмориллонит $W_p = 35,33\%$; каолинит $W_p = 26,25\%$) и заметно различающимися значениями влажностей на границе текучести (монтмориллонит $W_L = 245,9\%$; каолинит $W_L = 46,17\%$).

Выполним аппроксимацию экспериментальных данных, приведенных на рисунках 3-6. Для этой цели используем полином третьей степени, построенный на экспериментальных точках (для рис. 8 – пятой степени). В случае монтмориллонита вблизи пределов раскатывания и текучести получим результаты, приведенные на рис. 7 - 9.

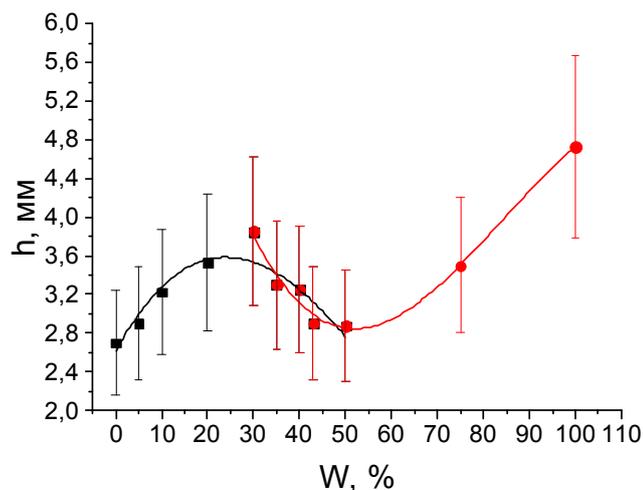


Рис. 7. – Толщина монтмориллонита в зависимости от влажности и аппроксимация экспериментальных точек в диапазонах 0% - 50% и 30% - 100%.

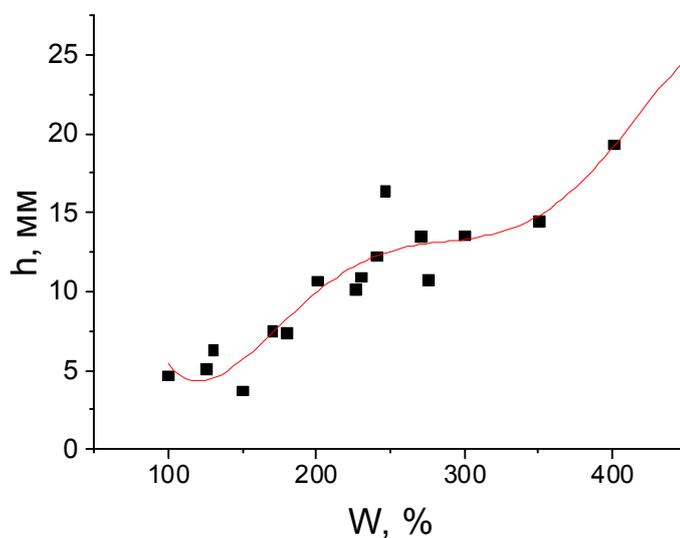


Рис. 8. – Толщина монтмориллонита в зависимости от влажности и аппроксимация экспериментальных точек в диапазонах 100% - 400%.

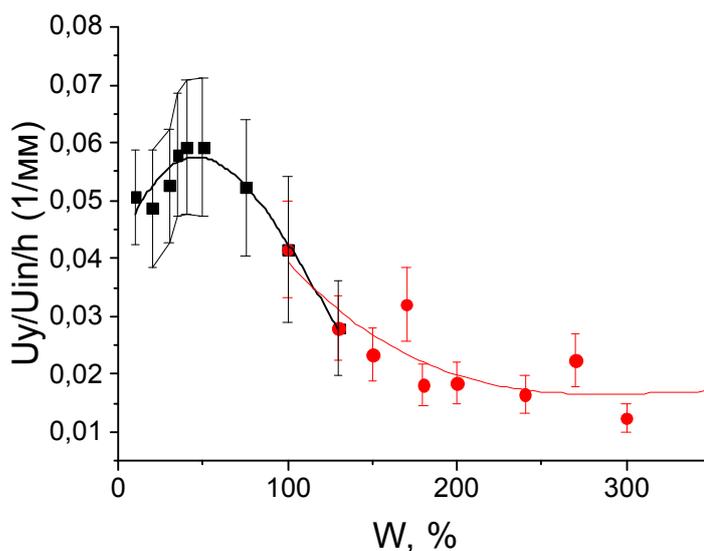


Рис. 9. – Зависимость относительного напряжения на образце монтмориллонита от влажности и аппроксимация экспериментальных точек в диапазонах 2% - 130% и 100% - 500%. Частота генератора 20 Гц.

Из рис. 7 видно, что увеличение влажности монтмориллонита выше значения предела раскатывания первоначально приводит к уменьшению толщины образца, но при влажности выше 50% дальнейшее добавления молекул воды приводит к его набуханию.

Точки локальных максимумов и минимумов аппроксимирующих кривых, определенные на рис. 7 - 9, приведены в таблице 1.

В случае каолинита вблизи пределов раскатывания и текучести получим результаты, приведенные на рис. 10 и 11.

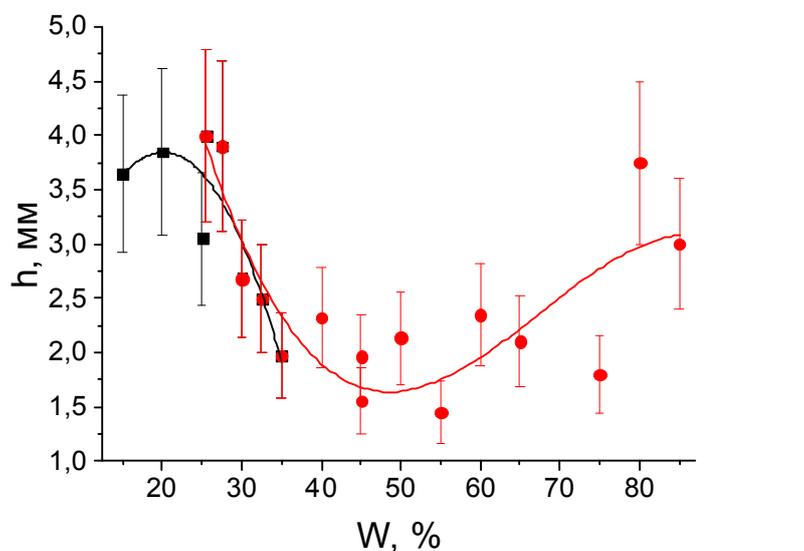


Рис. 10. – Толщина каолинита в зависимости от влажности и аппроксимация экспериментальных точек в диапазонах 0% - 35% и 25% - 85%.

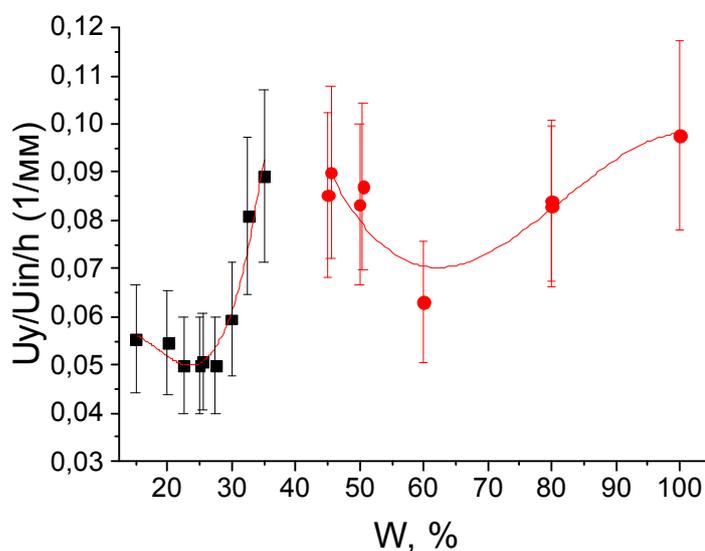


Рис. 11. – Зависимость относительного напряжения на образце каолинита от влажности и аппроксимация экспериментальных точек в диапазонах 0% - 35% и 45% - 100%. Частота генератора 20 Гц.

Из рис. 10 видно, что увеличение влажности каолинита выше значения предела раскатывания приводит к уменьшению толщины вплоть до влажности на границе текучести.

Точки локальных максимумов и минимумов аппроксимирующих кривых, определенные на рис. 10 и 11, приведены в таблице 1.

Таблица № 1

Влажности на границе раскатывания и текучести, определенные различными методами

Минерал	Метод	$W_p, \%$	$W_L, \%$
Монтмориллонит	ГОСТ 5180-2015	35	246
	Измерение толщины образца	24	273
	Измерение напряжения	43	286
Каолинит	ГОСТ 5180-2015	26	46
	Измерение толщины образца	21	48
	Измерение напряжения	24	62

Сравнение данных, приведенных в таблице 1, позволяют заключить, что метод измерения толщины образцов грунтообразующих минералов и метод электрических измерений на частотах до 200 Гц, позволяет получать значения влажности на границе раскатывания и текучести, отличающиеся от результатов традиционных методов на величину до 15%.

Изученная корреляция механических и электрических свойств минералов может послужить основой для создания нового цифрового устройства способного быстро и достаточно точно определять, как пределы пластичности, так и другие характеристики грунтов.

Статья подготовлена на основе результатов исследований, выполненных ФГБОУ ВО РГУПС с привлечением ассигнований федерального бюджета в рамках государственного задания на 2018 г. бюджетным организациям высшего образования, подведомственным Росжелдор.

Литература

1. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А. Моделирование ab initio электронной структуры слоистых алюмосиликатов // Инженерный вестник Дона, 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861.
2. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А. Квантово-химическое исследование сорбционных свойств катионзамещенных форм монтмориллонита // Инженерный вестник Дона, 2015, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3170.
3. Schoonheydt, R. A., Johnston C. T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Developments in Clay Science, Vol. 5. Elsevier Ltd. All rights reserved, 2013. pp. 87-113.
4. Sposito, G., Prost R. Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews. 1982. Vol. 22. pp. 553-573.
5. Be'rend, I., Cases J.-M., Francois M., Uriot J.-P., Michot L., Masion A., Thomas F. Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonites: the Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ exchanged forms. Clays Clay Miner. 1995. Vol. 43. pp. 324-336.
6. Saiyouri, N., Tessier D., Hicher P. Y. Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. Clay Miner, 2004. Vol. 39. pp. 469-479.
7. Ferrage, E., Vidal O., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Cuadros J. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. American Mineralogist. 2011. Vol. 96. pp. 207–223.



8. Lagaly, G. Chapter 8-Colloid Clay science. Handbook of Clay Science. I. De'ka'ny; In: F. Bergaya, G. Lagaly. Developments in Clay Science. Elsevier, 2013. pp. 243-345.

9. Ferrage, E., Lanson B., Michot L. J., Robert J.-L. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling. The Journal of Physical Chemistry. 2010. Vol. 114. pp. 4515–4526.

10. Дерягин, Б. В., Крылов Н.А. Диэлектрическая проницаемость внутрикристаллических пленок воды в монтмориллоните. В кн. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М. Наука, 1974. – с.164-167.

11. Мецик, М. С., Щербаченко МЛ.А. Электрические свойства слюд. – Иркутск: изд-во ИГУ, 1990. – 328 с.

12. Sposito, G. Thermodynamics of swelling clay-water systems. Soil Science 1972. Vol. 114. pp. 243–251.

13. Кульчинский, Л. И. Роль воды в формировании свойств глинистых пород. – М.: Недра. – 1975. - 212 с.

14. Тарасевич, Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Изд-во «Наукова Думка», 1975. – 351 с.

15. Королев В. А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – с. 79-85.

16. Grimshaw, R. W. The Chemistry and Physics of Clays. Wiley-Interscience, New York. 1971. – P. 1024.

17. Mitchell, J. K. Fundamentals of Soil Behavior, third ed. J. K. Mitchell, K. Soga. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005. – P. 577.

18. Reed, J. S. Principles of Ceramic Processing, 2nd ed. Wiley, New York. 1995. – P. 688.

References

1. Kasprzhitsky A.S., Lazorenko G.I., Yavna V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861.
2. Kasprzhitsky A.S., Lazorenko G.I., Yavna V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3170.
3. Schoonheydt, R. A., Johnston C. T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Developments in Clay Science, Vol. 5. Elsevier Ltd. All rights reserved, 2013. pp. 87-113.
4. Sposito, G., Prost R. Structure of water adsorbed on smectites. Chemical Reviews. 1982. Vol. 22. pp. 553-573.
5. Be'rend, I., Cases J.-M., Francois M., Uriot J.-P., Michot L., Masion A., Thomas F. Clays Clay Miner. 1995. Vol. 43. pp. 324-336.
6. Saiyouri, N., Tessier D., Hicher P. Y. Clay Miner. 2004. Vol. 39. pp. 469-479.
7. Ferrage, E., Vidal O., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Cuadros J. American Mineralogist. 2011. Vol. 96. pp. 207–223.
8. Lagaly, G. Chapter 8-Colloid Clay science. Handbook of Clay Science. I. De'ka'ny; In: F. Bergaya, G. Lagaly. Developments in Clay Science. Elsevier, 2013. pp. 243-345.
9. Ferrage, E., Lanson B., Michot L. J., Robert J.-L. The Journal of Physical Chemistry. 2010. Vol. 114. pp. 4515–4526.
10. B. V. Deryagin, H. A. Krylov. M. Nauka, 1974. pp.164-167.
11. Mecik, M. S., SHCHerbachenko Jr. A. Elektricheskie svoystva slyud [Electrical properties of micas]. Irkutsk: IGU, 1990. P 328.
12. Sposito, G. Thermodynamics of swelling clay-water systems. Soil Science 1972. Vol. 114. pp. 243–251.



13. Kul'chinskij, L. I. Rol' vody v formirovanii svojstv glinistyh porod [The role of water in the formation of the properties of clay rocks]. M.: Nedra. 1975. P. 212.
14. Tarasevich, YU.I, Ovcharenko F.D. Adsorbciya na glinistyh mineralah [Adsorption on clay minerals], «Naukova Dumka», 1975. P. 351.
15. Korolev V. A. Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. №9. pp. 79-85.
16. Grimshaw, R. W. The Chemistry and Physics of Clays. Wiley-Interscience, New York. 1971. P. 1024.
17. Mitchell, J. K. Fundamentals of Soil Behavior, third ed. J. K. Mitchell, K. Soga. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005. P. 577.
18. Reed, J. S. Principles of Ceramic Processing, 2nd ed. Wiley, New York. 1995. – P. 688.