

03;05.1

## Сверхнизкая упругая стабильность NaCl–H<sub>2</sub>O льда при температурах 100–215 K

© Е.Г. Фатеев

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск  
E-mail: e.g.fateev@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 августа 2009 г.

Обнаружена сверхнизкая упругая стабильность слабосоленого NaCl–H<sub>2</sub>O льда в широком диапазоне низких температур 100–215 K в условиях сильного одноосного сжатия. Уровень упругой стабильности соленого льда (при малых массовых долях соли  $p = 0.0001 - 0.01$ ) меньше, чем у чистого водного льда, в 15–30 раз. Явление может быть использовано для управления производством пара, водорода и кислорода во взрывных генераторах фрагментов, а также в других процессах со льдом при низких температурах.

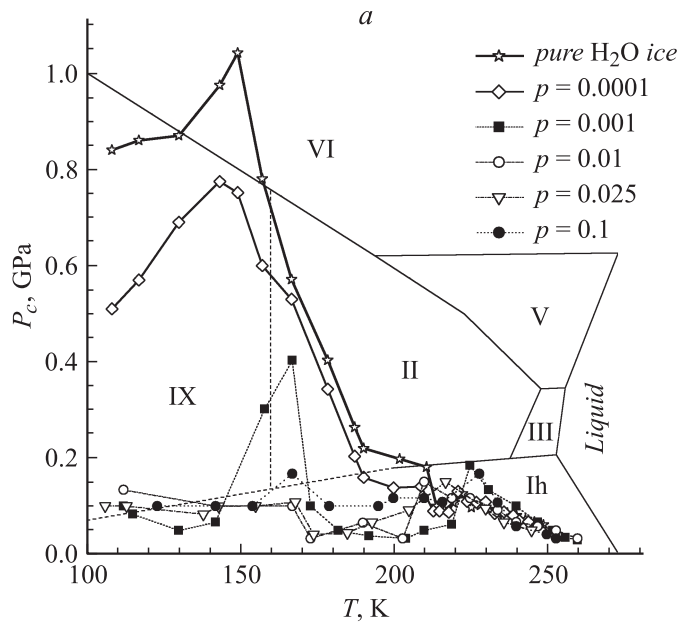
Недавно обсуждалась возможность взрывной генерации газообразных продуктов типа водяного пара [1], водорода и кислорода и радикалов на их основе [2] в генераторах микро- и нанофрагментов льда. Аналоги взрывных генераторов льда могут также существовать и в природе [3]. Эффективность производства газов может зависеть от напора давления и геометрических параметров генератора [1]. Очевидно также, что производительность генерации газов должна зависеть и от упруговязких свойств льда, которыми можно управлять посредством тепловых и электромагнитных полей [4]. В этом письме представлено экспериментальное свидетельство возможности эффективного управления упругими свойствами H<sub>2</sub>O льда при добавлении в воду (до низкотемпературной заморозки) сверхмалых долей соли NaCl.

До сих пор эксперименты с упругой нестабильностью твердых растворов NaCl–H<sub>2</sub>O при сильном сжатии в области высоких давлений не проводились. Известные исследования упругой нестабильности (без взрывного поведения) соленого льда при его сжатии [5] проведены при давлениях на порядок меньших, чем в данной работе. В условиях высоких давлений, однако, пороговые зависимости упругой нестабильности от температуры  $P_c(T)$  для твердых растворов NaCl–H<sub>2</sub>O могут иметь,

как это продемонстрировано недавно для твердых смесей NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O [6], нетривиальный вид. Необычность поведения  $P_c(T)$  обусловлена сильным влиянием на стабильность тех или иных структурных состояний растворов.

Эксперименты проводились с генерированием фрагментов в процессе взрывной нестабильности Бриджмена по методике, полностью совпадающей с описанной в недавней работе [6]. Необходимо отметить, что существуют и другие методы генерации микро- и нанофрагментов [7]. Взрывные нестабильности Бриджмена могут возбуждаться со многими твердыми диэлектриками в условиях их медленного одноосного сжатия со скоростями  $\partial P/\partial t \leq 0.1$  GPa/s в области высоких давлений ( $P < 10$  GPa) на наковальнях с открытыми границами [8]. Соответствующая схема эксперимента представлена, в частности, в статье [9]. Эффект сопровождается ударными волнами и высокоскоростным ( $\sim 0.5$ – $2$  km/s) выбросом микродисперсно-разрушенного вещества за пределы системы сжатия. Это явление возникает, как и в других генераторах фрагментов [7], при переходе упругой энергии сильно сжатого тела в механическую работу со сверхбыстрой объемной разгрузкой системы после достижения в ней некоторых критических  $P$ – $T$  параметров [10].

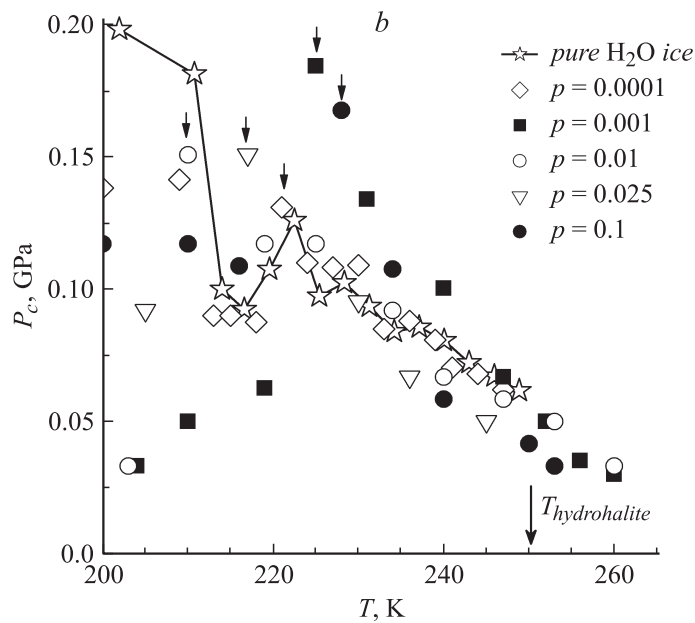
В экспериментах использовались наковальни Бриджмена со вставками из сверхтвердого сплава на основе карбида вольфрама ВК-16, имеющими форму усеченного конуса с рабочей площадкой диаметром  $d = 10$  mm. Температура вблизи образца измерялась термопарой Си-копель, спай которой подводился непосредственно к краю образца. Образцы готовили следующим образом. В отдельной металлической плоской кювете охлаждали некоторый объем смеси при данной массовой доле соли NaCl  $p = m_{\text{NaCl}}/(m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}})$  со скоростью  $\approx 5$  K/s до  $\approx 230$  K. Затем лед дробился, перемешивался и формовался в диски толщиной  $\approx 0.4$  mm и диаметром 10 mm. Все образцы помещались в термостат при  $\approx 230$  K. Далее обе наковальни без образцов охлаждались до температуры, чуть ниже необходимой в пределе до  $\sim 100$  K. После этого один из образцов помещался между наковальнями, которые устанавливались под пресс. При достижении заданной температуры при некотором естественном малом разогреве ( $\partial T/\partial t \approx 0.1$  K/s) системы сжатия начиналась процедура нагружения до момента возбуждения взрывной нестабильности. Скорость нагружения была фиксированной и составляла  $\partial P/\partial t \approx 0.01$  GPa/s. Для получения каждой точки в



*a* — зависимости порога возбуждения взрывной неустойчивости NaCl–H<sub>2</sub>O льда от температуры  $P_c(T)$  для пяти массовых долей соли  $p$  показаны совместно с фазовой диаграммой [21] (фазы льда обозначены римскими цифрами, а обычный гексагональный лед индексом Ih) и пороговой кривой  $P_c(T)$  для чистого водяного льда [10]; *b* —  $P_c(T)$  зависимости на участке температур 210–260 К. Граница образования гидрогалита показана стрелкой. Маленькими стрелками указаны максимумы стабильности для пяти массовых долей соли в области 210–230 К.

пороговых зависимостях осуществляли по 5 опытов. Представленная методика предусматривает получение при относительно быстрой начальной заморозке однородных по составу твердых ледяных смесей.

Результаты экспериментов представлены на рисунке, *a*, *b*. Чтобы избежать путаницы, на рисунке у точек не показаны среднестатистические отклонения, которые растут начиная от 10–15% при  $P_c \sim 0.03$ –0.1 GPa и до 25–45% при  $P_c \sim 0.6$ –1 GPa. Из рисунка видно, что взрывная неустойчивость, как и у чистого водяного льда,



существует во всем температурном диапазоне при  $T < 260$  К. Причем упругая нестабильность взрывного типа в отличие от смесей с аммиаком [6] наблюдается при любых долях соли (от 0.0001 и до 0.1) в твердом растворе. Критические зависимости  $P_c(T)$  для всех исследованных смесей имеют нетривиальный вид. Так, при понижении температуры в диапазоне 215–260 К стабильность смесей монотонно растет с изгибом вблизи 235–240 К (см. рисунок). После этого изгиба уровень упругой стабильности ледяных смесей становится больше, чем у чистого водяного льда. Однако при  $T < 215$  К характер пороговых кривых резко меняется. Здесь наблюдается сверхнизкое падение стабильности соленого льда при всех долях NaCl. Падение стабильности (до 15–30 раз относительно чистого льда) происходит при очень малых массовых долях соли и достигает наибольшей глубины для  $p = 0.001$ . При дальнейшем росте доли NaCl вплоть до  $p \sim 0.1$  стабильность смеси несколько растет, но все равно остается значительно ниже

порогов устойчивости для температур  $T < 215$  К. Причем в интервале 155–165 К обнаружено более слабое влияние NaCl на стабильность ледяной смеси при  $p \sim 0.001$ .

Образцы со льдом или с его смесями на основе соли NaCl ведут себя при нагружении в условиях одноосного сжатия как вязкоупругие тела. При температурах 260–270 К энергия сжатия диссипирует в соленом льде в виде пластичного течения. Лишь в области  $T < 260$  К соленый лед, как и чистый лед, приобретает упругие свойства с взрывной нестабильностью (см. рисунок, *b*). Естественно полагать, что вязкоупругий переход при 245–260 К связан с выделившимися из ледяной смеси включениями фазы гидрогалита ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (см., например, [11]). Зависимость стабильности от температуры при 215–260 К имеет явно аррениусовский характер, свидетельствующий о термоактивационных процессах (см., например, [12]), инициирующих взрывные явления [10]. Видно, однако, что при более низких температурах  $T < 215$  К на эти процессы в соленых ледяных смесях накладываются какие-то дополнительные и очень существенные факторы. Низкотемпературное поведение соленого льда, таким образом, кардинально отличается от поведения аммоний-водных льдов [6], у которых упругая стабильность при добавлении аммония только растет.

Имеется конкуренция вкладов, противоположных по направлению воздействий на стабильность смесей практически на всех температурных участках. Причем особый интерес вызывают видимые при  $T < 215$  К два участка с глубоким падением стабильности под влиянием слабых добавок ( $p \sim 0.001$ ) соли и ослабление силы ее влияния по середине этого участка при 155–165 К.

Аномально сильное влияние слабых концентраций соли на стабильность льда можно объяснить в первом приближении следующим образом. Известно [13], что при любых концентрациях соли в растворе, вплоть до  $p \sim 0.5$ , при его замораживании до 228 К, значительная доля ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  остается не связанной в гидрогалит. В то же время вокруг свободных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  могут выстраиваться диполи молекул воды. При этом возможно образование объемных вкраплений с ориентированными диполями со второй, третьей и так далее сферами влияния иона [14]. Причем в зависимости от концентрации соли и температуры раствора ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в нем могут „разрушать“ или „создавать“ вокруг себя ту или иную локальную структуру воды (см., например, [15]), а также менять направление своей активности [16].

Можно предположить, что при застывании растворов микрообъемы вкраплений с ориентированными диполями займут значительный общий объем льда. Причем структура включений в растворах NaCl–H<sub>2</sub>O может быть, очевидно, менее стабильной, чем у чистого водяного льда. В результате лед может напоминать конденсированную среду с включениями типа „квазидырок“ в модели „швейцарского сыра“ [17]. В то же время при замерзании в области высоких давлений, в растворах NaCl–H<sub>2</sub>O происходят расслоения с образованием тонких прослоек кристаллов NaCl [18]. Эти прослойки, очевидно, могут также представлять в объеме льда упругую фрактальную сетку.

Пороги стабильности материалов, подобные  $P_c(p)$ , находятся в корреляционной связи с упругими модулями  $\mu$ , т. е.  $\mu \propto P_c(p)$  (см., например, [19]). Таким образом, полученные необычные зависимости  $P_c(p)$  от массовой доли соли во льде  $p$  уместно объяснить в рамках теории перколяции для упругих сеток [20]. Кратко заметим, что на всех температурных участках имеется конкуренция упругих вкладов от 2 до 3 фрактальных сеток с разной структурой в общую упругость ледяной смеси. Полная интерпретация наблюдаемых особенностей низкотемпературной стабильности соленого льда в рамках теории перколяции для упругих сеток будет опубликована.

Таким образом, в этом письме представлено свидетельство возможности сильного влияния слабых концентраций соли NaCl на упругие свойства льда при высоких давлениях и низких температурах 100–225 К. Это явление можно использовать для управления газоразделения в генераторах микро- и наночастиц льда.

## Список литературы

- [1] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 9. С. 1–9.
- [2] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 23. С. 15–24.
- [3] Фатеев Е.Г. // Астрон. вестн. 2008. Т. 42. В. 2. С. 132–147.
- [4] Фатеев Е.Г. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 43–48.
- [5] Schulson E.M., Nikolayev O.Y. // J. Geophys. Res. 1995. V. 100 (B11). P. 22383–22400.
- [6] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. В. 4. С. 276–280.
- [7] Федоров В.Т., Хоконов Х.Б. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. В. 5. С. 1126–1128.
- [8] Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. N 15. P. 825–847.
- [9] Фатеев Е.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 2. С. 53–56.
- [10] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. В. 8. С. 482–486.

- [11] *Franks F.* // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. N 12. P. 2527–2537.
- [12] *Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А.* // ДАН СССР. 1981. Т. 259. В. 6. С. 1350–1353.
- [13] *Cho H., Shepson P.B., Barrie L.A.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11226–11232.
- [14] *White J.A., Schweigler E., Galli G.* et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 4668–4673.
- [15] *Corradini D., Gallo P., Rovere M.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 24. P. 244508 (9 pages).
- [16] *Крестов Г.А.* Термодинамика процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
- [17] *Halperin B.I., Feng S., Sen P.N.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 22. P. 2391–2394.
- [18] *Frank M.R., Scott H.P., Maglio S.J.* et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 2008. V. 170. N 1–2. P. 107–114.
- [19] *Sahimi M., Arbabi S.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 5. P. 608–611.
- [20] *Kantor Y., Webman M.I.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 21. P. 1891–1894.
- [21] *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* // Nature. 1998. V. 391. N 6664. P. 268–270.