

05

Аморфизация льда при механических напряжениях

© Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита

E-mail: lgc255@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2017 г.

Исследованы диэлектрические параметры свежобразованного пресного льда в микроволновом диапазоне. Установлено, что такой лед содержит заметное количество аморфного льда. Его появление связывается с пластической деформацией при механических напряжениях. Представлена оценка изменения диэлектрической проницаемости, определяемой аморфным льдом, при состоянии медленного течения среды.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45163.16938

Аморфные водные льды активно изучались в физике воды в последние десятилетия [1,2]. Были открыты различные их модификации: LDA, HDA, VHDA — льды низкой, высокой плотности — и некоторые другие модификации. Эти льды существуют при температурах ниже -100°C в широком интервале давлений от 0 до 3 GPa и выше. Аморфный лед при атмосферном давлении (0.1 MPa) можно получить при температуре -160°C при конденсации пара на охлажденную подложку. При нагревании он кристаллизуется в лед I_h .

Тем более неожиданным оказалось обнаружение в [3,4] при рентгеноструктурных исследованиях некоторого количества аморфного льда в образцах замерзшей пресной воды при температурах $-(20-5)^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении. Это не соответствует известной в настоящее время диаграмме аморфных льдов [2]. Причины такого расхождения в [3,4] не обсуждались.

Цель настоящей работы — выполнить эксперименты для выяснения данного вопроса. Для этого были исследованы микроволновые характеристики льда: его действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части относительной диэлектрической проницаемости в резонаторах и волноводах. Микроволновые измерения позволяют изучить динамику свойств льда сразу

после его образования и в течение длительного времени существования образца.

Рабочая гипотеза о причинах обнаружения в [3,4] аморфного льда связывалась с тем, что в образцах льда, полученных при замерзании воды в прочных металлических кюветах при температуре кипения жидкого азота, образовывались локальные механические напряжения с медленной их релаксацией к равновесному состоянию. Еще в работе [5] было высказано предположение о том, что наблюдаемые при радиозондировании ледников Антарктиды особенности придонного слоя, в котором исчезают отражения зондирующих излучений (слоя EFZ — echo free zone [6]), связаны с пластической деформацией льда (течением), вызванной давлением верхних слоев. Течение кристаллов льда облегчено вдоль базисных плоскостей, поэтому их пластическая деформация возможна при незначительном сдвиговом напряжении. Медленная пластическая деформация называется ползучестью, достаточно быстрое течение льда наблюдается при превышении порога текучести (при давлениях 0.1–0.5 МПа для поликристаллического льда), при котором среда приобретает отрицательную дифференциальную вязкость [7].

Для изучения свойств льда были выполнены эксперименты по измерению резонансной частоты (f_R) и ширины резонансной кривой (Δf) резонатора, полностью заполненного льдом, в зависимости от времени его выдержки после замораживания воды. При этом условия измерения параметров льда близки к условиям измерений при постоянном внешнем давлении, если производится охлаждение резонатора, так как коэффициент термического расширения используемых металлов (для резонаторов и волноводов) в 2–3 раза меньше, чем для льда, и его взаимодействие со стенками отсутствует. Если резонатор нагревали, то условия измерения были ближе к случаю постоянного объема. Следует отметить, что эти условия строго не выполняются для всего объема образцов из-за неравномерности нагревания (охлаждения) и при релаксации напряжений.

При резонаторных измерениях использовался прямоугольный резонатор с типом колебаний H_{101} размером 8×14 mm (сечение) и длиной 15 mm. Для получения льда резонатор заполнялся водой, для чего одно из входных отверстий при снятых диафрагмах со щелями связи закрывалось массивной заглушкой и в образовавшуюся полость наливалась вода. Содержание солей в исходной воде составляло

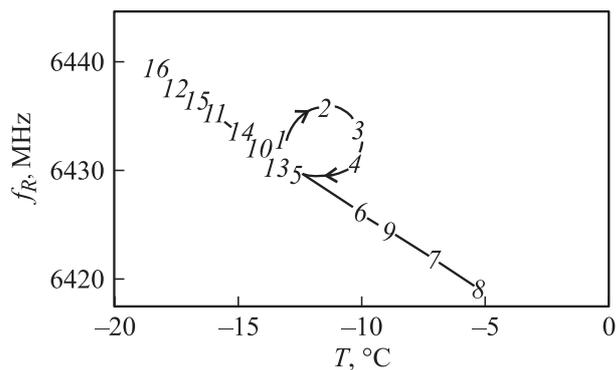


Рис. 1. Изменение резонансной частоты в зависимости от температуры и времени. Точка 1 соответствует началу эксперимента через час после образования льда в резонаторе. Точка 16 — измерение через 2 h. Измерения между точками выполнены через приблизительно одинаковые интервалы времени. Стрелками отмечена последовательность измерений во времени.

около 1 mg/l. Замораживание производилось при температуре -20°C приблизительно в течение 30 min.

Результаты одного из измерений температурного хода резонансной частоты резонатора в первые часы после образования в нем льда представлены на рис. 1.

По ходу изменения резонансной частоты в зависимости от времени обнаружены тонкие структурные превращения в среде. Они не объясняются возможным вымерзанием остаточных жидких включений. Действительно, от точки 1 во времени имеет место возрастание резонансной частоты, что вроде бы соответствует вымерзанию жидкости из-за уменьшения эффективной ε' среды. Однако от точки 2 до точки 5 частота падает, что эквивалентно росту ε' , а это не может наблюдаться, если вымерзают жидкие включения. Далее, после точки 5, наблюдалась линейная зависимость резонансной частоты от температуры льда, которая объясняется зависимостью размеров резонатора и ε' от температуры.

В другом опыте (рис. 2) наблюдали за изменением резонансной частоты и ширины резонансной кривой резонатора со льдом на уровне 0.5

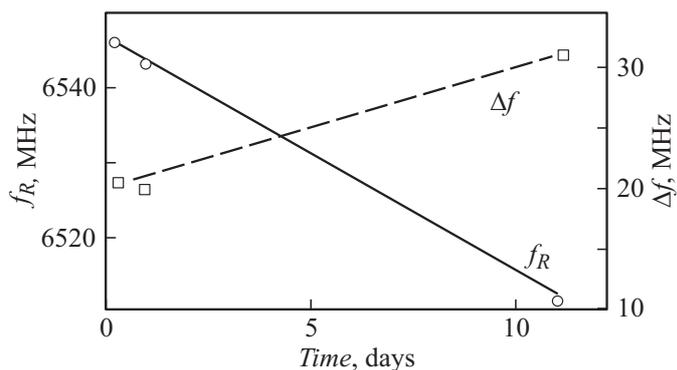


Рис. 2. Изменение резонансной частоты (сплошная линия) и ширины резонансной кривой за 11 суток существования образца льда. Значения параметров приведены для температуры образца -23°C .

пропускания мощности при выдержке его в течение 11 суток при температуре -23°C .

Определение ϵ' исходя из данных рис. 2 для льда со временем его жизни 6 h дает значение 3.127, а для того же льда через 11 суток оно равно 3.161. Вычисление выполнено по формуле $\epsilon' = (f_0/f_R)^2$, справедливой для случая малых потерь в среде и слабой связи с волноводной линией передачи сигнала (здесь f_0 — резонансная частота пустого резонатора). Значение 3.127 для ϵ' значительно расходится с общепринятым для пресного льда, которое равно 3.18 для данной температуры и частоты [8]. Если бы в образце находилось некоторое остаточное количество незамерзшей жидкости в первые часы после заморозания основной массы воды, то наблюдалась бы обратная картина, т. е. ϵ' должна была быть больше, чем ϵ' для выдержанного льда из-за высокого значения диэлектрической проницаемости жидких включений. Несколько меньшее значение ϵ' льда в резонаторе по сравнению с общепринятым после его длительной выдержки объясняется наличием в образце мелких пузырьков воздуха в объеме $\sim 0.5\%$.

Для получения полной картины изменения свойств пресного льда при возникновении течения среды рассмотрим ранее полученные авторами результаты [9], где приведены данные измерений поглощения

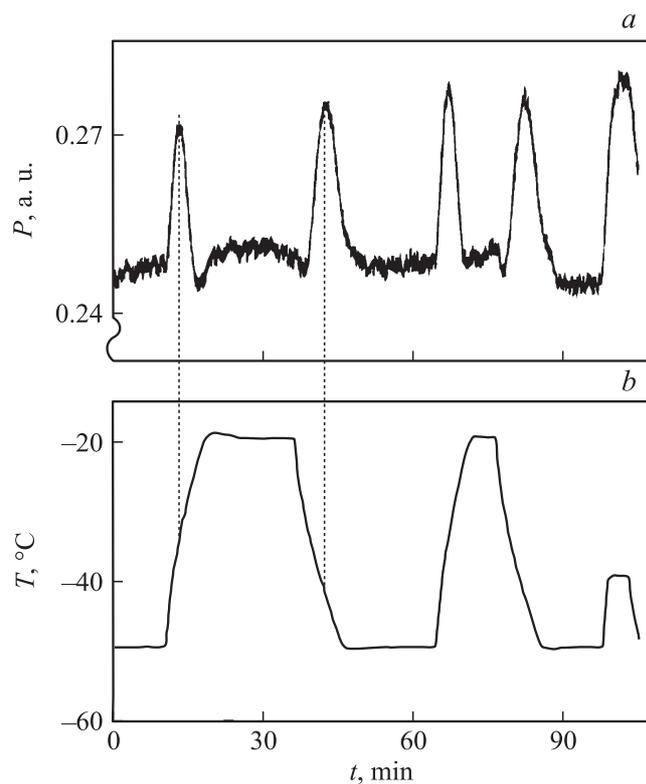


Рис. 3. Зависимости проходящей через лед в волноводе мощности излучения P на частоте 32 GHz (a) и температуры льда (b) от времени измерений t . Вертикальными пунктирными линиями отмечены экстремумы сигнала, совпадающие с резкими изменениями температуры. Мощность представлена в относительных единицах.

излучения, проходящего через круглый волновод на частоте 32 GHz со льдом и подвергающегося резким изменениям температуры (рис. 3). В эксперименте волновод длиной 5 см, выполненный из меди и имеющий толстые стенки, помещался в холодильную камеру и задавалось изменение температуры между значениями -20 и -50°C за время порядка 1 min. При этом из-за разности коэффициентов температурного

расширения льда и меди при нагревании волновода в среде должны были развиваться механические напряжения, приводящие к пластической деформации. Эксперимент показал выраженное уменьшение потерь проходящей мощности на 11% как при возрастании температуры, так и при ее понижении, что указывает на преобладающее влияние неравномерности нагревания (охлаждения) образца льда на обнаруженный эффект.

Полученные результаты на рис. 1–3 можно объяснить пластической деформацией и образованием в изучаемой среде при медленном ее течении особой фазы — аморфного льда. Оценим изменение ε' и ε'' такого льда. Значение ε' , как следует из рис. 2, на 0.034 меньше, чем для кристаллического льда (разность значений конечного и начального состояний), что соответствует уменьшению этой величины на 1%. Уменьшение ε'' , определяемое аморфной фазой, можно найти из изменений Δf (рис. 2) при -23°C на частоте 6.5 GHz

$$\Delta\varepsilon'' = \frac{(\Delta f)_1 - (\Delta f)_2}{f} \approx 5 \cdot 10^{-3},$$

где в числителе приведено изменение ширины резонансной кривой при выдержке льда.

Для нахождения значения ε''_a аморфной фазы по сравнению с ε''_c кристаллической фазы необходимо знать долю аморфного льда в начале измерений. В работах [3,4] сообщается о значительной доле аморфного льда в образцах, полученных при быстром замораживании воды, причем отмечается, что в некоторых образцах рефлексы, соответствующие кристаллической фазе при рентгеноструктурных измерениях, практически отсутствовали.

Рассмотрим уширение резонансной кривой резонатора со льдом в виде

$$\Delta f = \Delta f_i + \Delta f_c(1 - c) + \Delta f_a c,$$

где Δf_i — уширение из-за связи с внешними цепями, Δf_c — уширение из-за потерь в кристаллической фракции, Δf_a — уширение из-за аморфной фракции, c — концентрация аморфного льда. При выдержке льда в течение 11 суток аморфный лед переходит в кристаллический, так как его ε' возвратилась к значению, известному для кристаллического льда. Δf_c можно найти, используя известные значения ε' и ε'' для поликристаллического льда при конкретной

температуре, частоте и содержании солей. При этом следует учесть и приблизительно двукратное повышение ϵ'' , существующее несколько недель после образования льда [10]. Значение Δf_c составляет 20 МГц ($\epsilon_c'' \sim 10^{-2}$). Отсюда при $\Delta f = 30$ МГц — $\Delta f_i = 10$ МГц. Если $c = 1$ (для начала измерений), то $\Delta f_a = 10$ МГц и $\epsilon_a'' = 0.5\epsilon_c''$. Если принять, что $c = 0.5$ (для начала измерений), то $\Delta f_a = 0$ и потери в аморфном льду практически отсутствуют по сравнению с кристаллическим льдом: Эти оценки согласуются с рис. 3, если доля аморфного льда в образце будет составлять ~ 0.1 от общего объема. Интересно отметить, что еще в ранних измерениях электромагнитных потерь в ядрах пресного льда на длине волны 8.2 мм было обнаружено, что погонное затухание в них изменялось от 13 до 0 дБ/м [11]. Исходя из этих данных, значение ϵ_a'' соответствует $\epsilon_a'' \ll \epsilon_c''$. Найденные изменения можно объяснить тем, что для аморфного льда уменьшение ϵ' и ϵ'' определяется отсутствием в структуре такого льда связанной сетки водородных связей и дефектов Бьеррума, поэтому он ближе по свойствам к диэлектрикам, чем к полупроводникам.

Недавно лед, названный пластическим (со структурой с разориентированными водородными связями), был обнаружен в порах силикатного материала SBA-15 при использовании методов дифракции нейтронов и ЯМР [12]. Пластический лед преобладал вблизи 0°C над льдами I_h и I_c в объеме пор образцов, причем его концентрация значительно уменьшалась при понижении температуры до -20°C . Следует также отметить, что аморфный лед может возникать при замерзании воды в порах нанометровых размеров вблизи температуры -45°C , при которой обнаружено повышение флуктуаций энтропии и плотности переохлажденной воды, определяемое влиянием ее второй критической точки [13].

Таким образом, в пресном льду при возникновении пластической деформации, вызванной температурными изменениями и механическими воздействиями на среду, возникает аморфизация льда. Компонента с нарушенными водородными связями при течении кристаллов не является жидкостью, поскольку ее микроволновые потери не возрастают, как для жидкой воды, а уменьшаются, как для диэлектрика. Аморфизация льда может возникать в разнообразных природных и искусственных образованиях. Вопрос об особенностях фазовых превращений льда при ползучести или быстром течении требует специального исследования.

Список литературы

- [1] *Loerting N., Giovambattista N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 919–998.
- [2] *Chaplin M.* Amorphous ice and glassy water. 2017. [Электронный ресурс]. URL <http://www1.lsbu.ac.uk/water/amorphous-ice.html>. (Дата обращения 19.06.2017).
- [3] *Silonov V.M., Chubarov V.V.* // Condens. Matter Phys. 2015. V. 7. N 1. P. 55–67.
- [4] *Силонов В.М., Чубаров В.В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 5. С. 108–112.
- [5] *Бордонский Г.С., Гурулев А.А.* // Исследование Земли из космоса. 2007. № 4. С. 3–7.
- [6] *Drews R., Eisen O., Weikusat I. et al.* // The Cryosphere. 2009. V. 3. N 2. P. 195–203.
- [7] *Petrenko V., Whitworth R.W.* Physics of ice. Oxford Univ. Press, 1999. 347 p.
- [8] *Mätzler C., Wegmüller U.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1987. V. 20. N 12. P. 1623–1630.
- [9] *Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д.* // Радиотехника и электроника. 2014. Т. 59. № 6. С. 587–592.
- [10] *Bordonsky G.S., Krylov S.D.* // IEEE Transact. Geoscience Remote Sensing. 1998. V. 36. N 2. P. 678–680.
- [11] *Глушнев В.Г., Слуцкер В.Д., Финкельштейн М.Н.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1976. Т. 19. № 9. С. 1305–1309.
- [12] *Webber J.B.W.* // Progr. Nucl. Magn. Res. Spectroscopy. 2010. N 56. P. 78–93.
- [13] *Бордонский Г.С., Гурулев А.А.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 8. С. 34–40.