

Упрочнение поликристаллического льда наночастицами SiO₂

© Ю.И. Головин,^{1,2} А.А. Самодуров,¹ В.В. Родаев,¹ А.И. Тюрин,¹ Д.Ю. Головин,¹ С.С. Разливалова,¹
В.М. Бузник^{1,2}

¹ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392036 Тамбов, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: tyurinaalexander@yandex.ru, yugolovin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2023 г.

В окончательной редакции 26 июля 2023 г.

Принято к публикации 27 июля 2023 г.

Представлены результаты упрочнения льда наночастицами диоксида кремния, вводимыми в дистиллированную воду перед ее кристаллизацией. Получены стабильные гидрозолы с содержанием SiO₂ в них от 0.003 до 5 wt.%. Выявлены распределения наночастиц по размерам с максимумом вблизи 40 nm и динамика дзета-потенциала в них в течение недели. Методом одноосного сжатия установлены концентрационные зависимости максимальных напряжений, выдерживаемых образцом, модуля Юнга и неупругой деформации до и после достижения пиковой нагрузки. Наибольшее изменение этих характеристик происходило в диапазоне содержания SiO₂ от 0.01 до 1 wt.%. Показано, что прочность поликристаллического льда и исследованных ледовых композитов лимитировано стартом и последующим ростом трещин Гриффитса с размерами, близкими к среднему размеру зерен.

Ключевые слова: поликристаллический лед, механические свойства, зеренная структура, ледовые композиты, упрочнение наночастицами, соотношения Холла–Петча и Гриффитса.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56284.149-23

Введение

Освоение Арктики, предусмотренное государственными программами РФ, нуждается в создании дорожно-транспортной, производственной, бытовой, социальной инфраструктуры. Эти долговременные планы подразумевают строительство дорог, взлетно-посадочных полос, переправ, зданий и других сооружений различного назначения. Все это требует больших объемов конструкционных и строительных материалов, желательных из местных, возобновляемых, экологически чистых источников сырья [1–3]. Лед, повсеместно доступный в регионах с холодным климатом и не требующий утилизации по окончании срока эксплуатации, мог бы быть одним из самых перспективных строительных материалов, но в этом качестве он обладает недостаточной прочностью и высокой хрупкостью [4–8]. Поэтому многие северные народы при возведении своих зимних жилищ — иглу из снега и льда — издавна упрочняли их мхом, ягелем и другими растительными компонентами.

Исключая из рассмотрения методы повышение несущей способности льда при строительстве зимних переправ, железных и автомобильных дорог путем укладывания на его поверхность бревен, веток, шпал, брусьев, досок и других конструктивных элементов метрового масштаба, исторически первым инженерным подходом к упрочнению льда было его армирование макродобавками миллиметровых размеров. Чаще всего их роль играли дешевые отходы лесотехнической промышленно-

сти (опилки, стружки, щепа) [9]. Наиболее известный из подобного рода проектов Habbakuk (Аввакум) [10] предусматривал строительство в Атлантике во время Второй мировой войны больших плавучих океанских островов-аэродромов из ледовых композитов (ЛК). Добавление в замораживаемую воду оптимального количества древесных опилок (14 wt.%, что составляет около трети от объема материала) приводило к упрочнению льда до 4 раз.

В течение более чем вековой истории инженерных разработок, направленных на упрочнение льда различными добавками микро- и макромасштабных размеров, был предложен ряд подходов и технологий, которые позволяюткратно повысить несущую способность конструкций из ЛК [11–15]. Это дало возможность возводить из них довольно крупные гидротехнические сооружения и купольные помещения диаметром в десятки метров [16–18]. В последние десятилетия в качестве армирующих компонентов в лабораторных условиях стали использовать высокопрочные микроволокна — от микроцеллюлозы и базальта до кевлара и наноструктурированного углерода [19–26]. Однако потенциал подходов и методов упрочнения льда макро- и микродобавками очень ограничен, что препятствует их широкому применению при строительстве крупных сооружений. В частности, эти методы не технологичны и требуют принятия специальных мер для получения стабильных суспензий. Упрочнение длинными („бесконечными“) микроволокнами нуждается в технологиях их

последней укладки и заморозки, а волокнистыми матрицами — в методах борьбы с захваченными пузырьками воздуха. Как правило, все эти методы изготовления ЛК увеличивают прочность льда не более чем в 3–4 раза, и лишь в редких, рекордных случаях — до 5–6 раз. Они экологически не безупречны и требуют специальных мер по утилизации используемых модификаторов после окончания жизненного цикла сооружения.

В конечном итоге стало ясно, что радикального упрочнения ЛК только с помощью микро- и макроразмерных армирующих добавок достичь невозможно. Основная причина состоит в том, что армирование этими компонентами практически не действует на микроструктуру основы ЛК — льда, какие бы высокопрочные армирующие элементы не применялись. Прочность армированных ЛК лимитируется несовершенством кристаллической структуры льда и большим числом структурных дефектов, присутствующих в нем. По-видимому, по этой причине попытки модифицировать молекулярную структуру льда с помощью полимерных добавок (фторорганических соединений, поливинилового спирта) также не увенчались большими успехами [27–31].

В этой связи важно отметить, что, несмотря на относительную слабость водородных связей между молекулами H_2O [32], которые и определяют фундаментальные механические характеристики льда, теоретический предел его прочности σ_{th} весьма высок. Как известно, прочность и модуль Юнга E идеальных бездефектных кристаллов, которую принято называть идеальной или теоретической, обусловлены свойствами межатомных/молекулярных связей и их плотностью на единицу площади. Классические и квантовые теории физики твердого тела из первых принципов, как и компьютерное моделирование, дают величину $\sigma_{th} \approx (0.07–0.1)E$ [33–35]. При обычных для северных регионов зимних температурах, всего на несколько десятков градусов ниже температуры плавления льда, для оценок можно принять $\sigma_{th} \approx 0.05E_d \approx 500$ МПа, где $E_d \approx 10$ ГПа — динамическое значение модуля Юнга чистого льда [4,7,8]. Прочность природных льдов, определяемая экспериментально, обычно на 2–3 порядка величины меньше σ_{th} и составляет 0.5–10 МПа [4,7]. Это означает наличие большого и пока не используемого резерва для упрочнения льда и ЛК. Главная причина столь сильного расхождения теоретических предсказаний и эксперимента, очевидно, состоит в наличии широкого спектра структурных дефектов в реальных льдах и ЛК, в первую очередь, микро- и макротрещин, пузырьков воздуха и других несплошностей. Поэтому поиски новых идей и подходов к реализации существующего потенциала упрочнения льда продолжают оставаться актуальными и по сей день.

В качестве одного из направлений таких поисков в настоящей работе представлены результаты исследования добавки наночастиц (НЧ) в замораживаемую воду. В отличие от макро- и микроразмерных компонентов ЛК НЧ потенциально способны привести к разнообразным изменениям микроструктуры льда на более мелких

масштабных уровнях по сравнению с простым армированием. Однако имеющаяся информация о влиянии НЧ на микроструктуру и свойства ЛК весьма скудна. Данные о влиянии НЧ на зарождение кристаллитов в поликристаллическом льде, на их рост, прочность и теплофизические характеристики в прудах-отстойниках промышленных сточных вод и торфяных карьерах приведены в [36,37], а в Желтой реке в Китае — в [38]. В водах этих водоемов нано- и микроразмерные частицы могут присутствовать в концентрации до 0.1 wt.%. В [39,40] описаны результаты исследования процессов ингибирования наночастицами целлюлозы роста зерен льда при рекристаллизации. Результаты нескольких попыток модификации микроструктуры и упрочнения льда с помощью сознательного введения гидрофильных НЧ в его структуру описаны в [41–44].

Приведенный краткий обзор литературы демонстрирует следующее состояние проблемы упрочнения льда. Несмотря на то, что протестирован весь диапазон характерных размеров модификаторов — от молекулярного до хорошо воспроизводимого макроскопического — радикального упрочнения ЛК более чем в 4–5 раз достичь не удалось. Это при том, что теория допускает дальнейшее повышение прочности, как минимум, еще на порядок величины. Однако на карте методов модификации механических характеристик льда остаются почти не исследованные „белые пятна“. Наименее изученной и многообещающей областью представляется промежуточный интервал между молекулярным и микроуровнем, а именно нано- и субмикро-масштабный. Этот структурно-иерархический уровень можно освоить путем введения в замораживаемую воду НЧ природного и синтетического происхождения, органической и неорганической природы. Этот подход согласуется с одной из двух концепций, хорошо известных в физическом материаловедении. Согласно первой из них, необходимо уменьшать концентрацию дефектов, стремясь к получению идеального монокристалла. Это вряд ли перспективно для материалов на основе льда, но, учитывая его хрупкость, устранение микро- и макротрещин, а также других макронеоднородностей, играющих роль сильных концентраторов напряжений, может способствовать существенному упрочнению. В соответствии со второй концепцией значительного упрочнения поликристаллических материалов и приближения к теоретической прочности можно достичь путем увеличения концентрации мелких структурных дефектов, в пределе доводя материал до аморфного состояния.

В недавних работах [43,44] нами показано, что введение НЧ в структуру льда позволяет достичь увеличения прочности на сжатие более чем в 6 раз. Механизмы этого упрочнения пока не вполне ясны, но обнаруженное уменьшение размеров зерен с ростом концентрации примеси и размеров связанных с ними трещин определенно указывает на существенную роль последних в формировании механических характеристик

поликристаллического льда. Выяснение роли НЧ и зернограничного разрушения в формировании механических характеристик ЛК нуждается в систематическом исследовании. В отличие от армирования макроразмерными компонентами и микроволокнами введение НЧ в структуру ЛК может иметь многоплановый характер, а индуцируемые их присутствием эффекты — множество различных причин и микромеханизмов. В частности, следствием введения НЧ в лед может стать уменьшение размеров зерен и обусловленное им повышение предела текучести, согласно соотношению Холла–Петча, и уменьшение длины зернограничных трещин, блокировка межзеренного проскальзывания, дисперсионное упрочнение объема зерен и многие другие изменения в микроструктуре льда.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании принципиальных возможностей упрочнения льда гидрофильными НЧ диоксида кремния и выяснении микромеханизмов деструкции под нагрузкой, определяющих его прочность на одноосное сжатие.

1. Материалы и методы

Образцы ЛК формировали из гидрозолей, содержащих НЧ диоксида кремния (Aldrich, США). Заявленный изготовителем размер D этих НЧ составлял 10–20 nm. Он был рассчитан по удельной площади поверхности НЧ, определенной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для приготовления гидрозолей с массовой долей НЧ ω в диапазоне 0.003–5 wt.% сначала получали исходный 5 wt.% золь путем диспергирования соответствующей навески НЧ в дистиллированной воде при помощи зондового ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750 (Sonic & Materials, США). Частота ультразвукового воздействия составляла 20 kHz, а его мощность была ограничена величиной 100 W для предотвращения разогрева гидрозоль. Затем из полученного 5 wt.% гидрозоль путем отбора проб и их последовательного разбавления дистиллированной водой приготавливали гидрозоль с меньшей массовой долей НЧ.

Распределение НЧ по размерам D в приготовленных гидрозольях анализировали методом динамического светорассеяния (DLS) с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания), который также использовали для определения дзета-потенциала гидрозолей. Из рис. 1, *a* следует, что имело место мономодальное распределение НЧ по размеру, максимум которого находился вблизи $D = 40$ nm. При этом положение максимума распределения не зависело от массовой доли НЧ в гидрозоль. На вставке рис. 1, *a* приведено изображение НЧ, полученное на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Merlin (Carl Zeiss, Германия) с полевым катодом. Анализ SEM-изображений показал, что НЧ имели размер 25 ± 7 nm и форму, близкую к

сферической. Заметим, что размеры НЧ, определенные методами DLS и SEM, несколько отличались в большую сторону от заявленного поставщиком, что может быть обусловлено как спецификой используемого производителем косвенного метода определения размера НЧ, так и гигроскопичностью НЧ диоксида кремния.

Приготовленные гидрозоль были стабильными во времени независимо от массовой доли НЧ в них. На это указывают сохраняющиеся с течением времени характер распределения последних по размерам и положение максимума распределения (рис. 1). По истечении 6 суток как медианный размер НЧ D_m , так и их дзета-потенциал (табл. 1) оставались неизменными в пределах статистического рассеяния данных. При этом для всех гидрозолей дзета-потенциал превышал по абсолютному значению 30 mV в любой момент времени, что является известным критерием устойчивости коллоидной системы.

Для получения образцов чистого льда и ЛК дистиллированную воду и гидрозоль НЧ заливали в специально изготовленные фторопластовые кюветы с 48 изолированными друг от друга ячейками размером $10 \times 10 \times 20$ mm. Кюветы имели тонкую нижнюю стенку (~ 1 mm) и располагались внутри морозильной камеры на массивной металлической пластине. После заливки образцов кюветы теплоизолировали сверху и с боков от атмосферы морозильной камеры толстостенным пенопластовым экраном. Заморозку образцов осуществляли при -10°C . Поскольку коэффициент теплопроводности льда более чем на порядок выше, чем у фторопласта, это техническое решение придавало тепловому потоку при кристаллизации преимущественное направление „сверху вниз“, что снижало внутренние напряжения и трещинообразование в образце.

Размеры образцов определялись несколькими соображениями. Их небольшой объем (2 cm^3) и одновременное изготовление 48 штук в одинаковых условиях позволяли иметь относительно небольшой разброс данных и представительную статистику. При этом поперечный размер в 10 mm превышал средний размер зерен в любых образцах более чем на порядок величины (см. разд. 2), а при больших концентрациях НЧ — и на два порядка величины. Это позволяет считать пренебрежимо малым влияние внешних размерных эффектов на результаты эксперимента.

Зеренную структуру полученных образцов чистого льда и ЛК с различным содержанием НЧ исследовали при помощи оптического микроскопа Axio Observer A1m (Carl Zeiss, Германия) в отраженном свете. Микроскоп был оснащен системой захвата и анализа изображений, а также съемной термокамерой с регулируемым принудительным охлаждением. Границы зерен визуализировались в результате сегрегации примесей в их окрестностях и термического травления.

Механическую прочность изготовленных образцов чистого льда и ЛК с различным содержанием НЧ исследо-

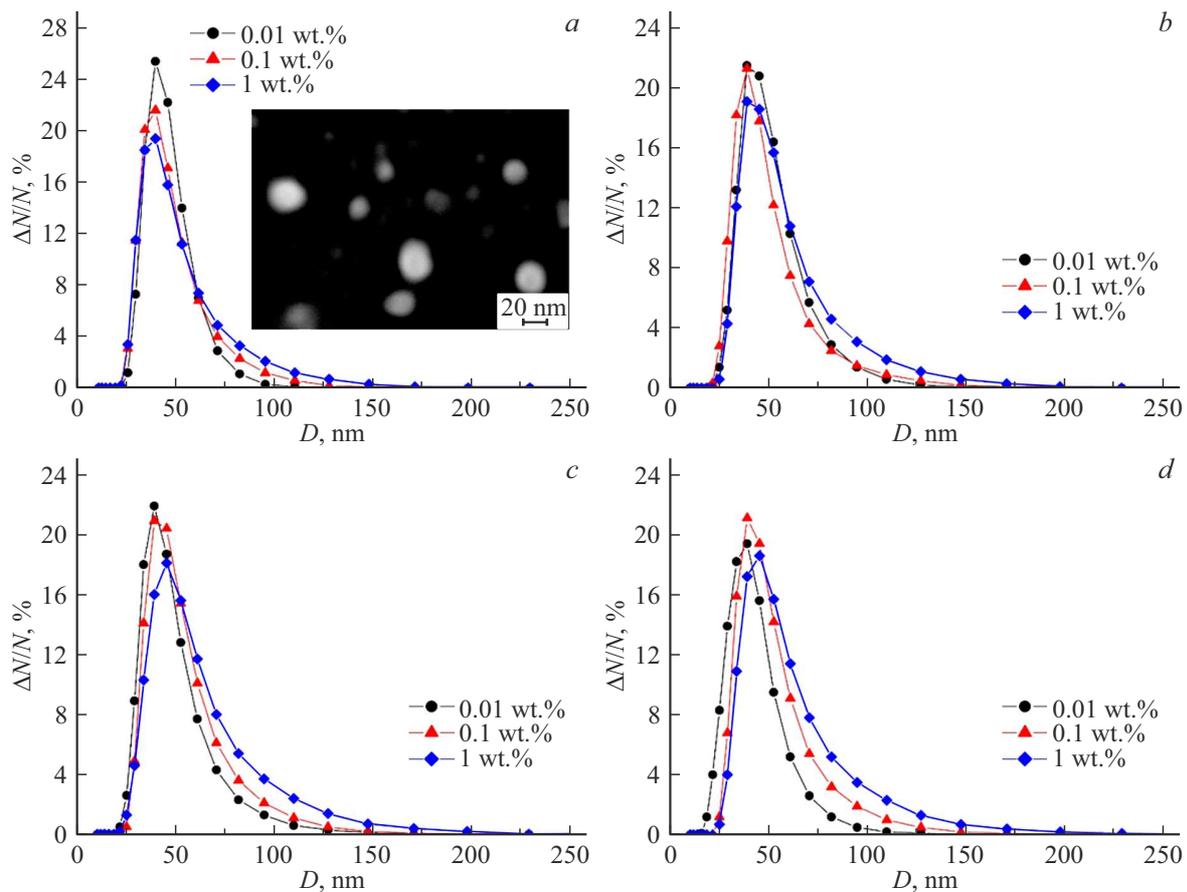


Рис. 1. Динамика изменения распределения НЧ по размерам D в суспензиях с различным их содержанием ω в течение 6 суток: свежеприготовленные суспензии (*a*), через одни сутки (*b*), через трие суток (*c*), через шесть суток (*d*). На вставке рис. 1, *a* представлено SEM-изображение НЧ.

Таблица 1. Дзета-потенциал суспензий с различным содержанием НЧ спустя различное время с момента их приготовления

Время, сутки	0			1			3			6		
	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1
Массовая доля НЧ-SiO ₂ , wt.%	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1	0.01	0.1	1
Дзета-потенциал, mV	-39 ± 5	-40 ± 5	-38 ± 4	-41 ± 4	-38 ± 4	-37 ± 5	-38 ± 6	-39 ± 5	-35 ± 5	-38 ± 3	-37 ± 4	-34 ± 6
Среднее значение дзета-потенциала, mV	-39 ± 5			-39 ± 4			-37 ± 5			-36 ± 4		

вали методом одноосного сжатия при помощи сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS, США). Внутри климатической камеры машины поддерживали температуру -10°C путем продувки ее парами жидкого азота. Скорость относительной деформации во всех экспериментах составляла $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Испытаниям на одноосное сжатие подвергали не менее

восьми образцов при каждой концентрации НЧ. Всего было испытано 142 образца.

2. Результаты

На рис. 2, *a*, *c*, *e*, *g* показана типичная зеренная микроструктура приготовленных образцов чистого льда

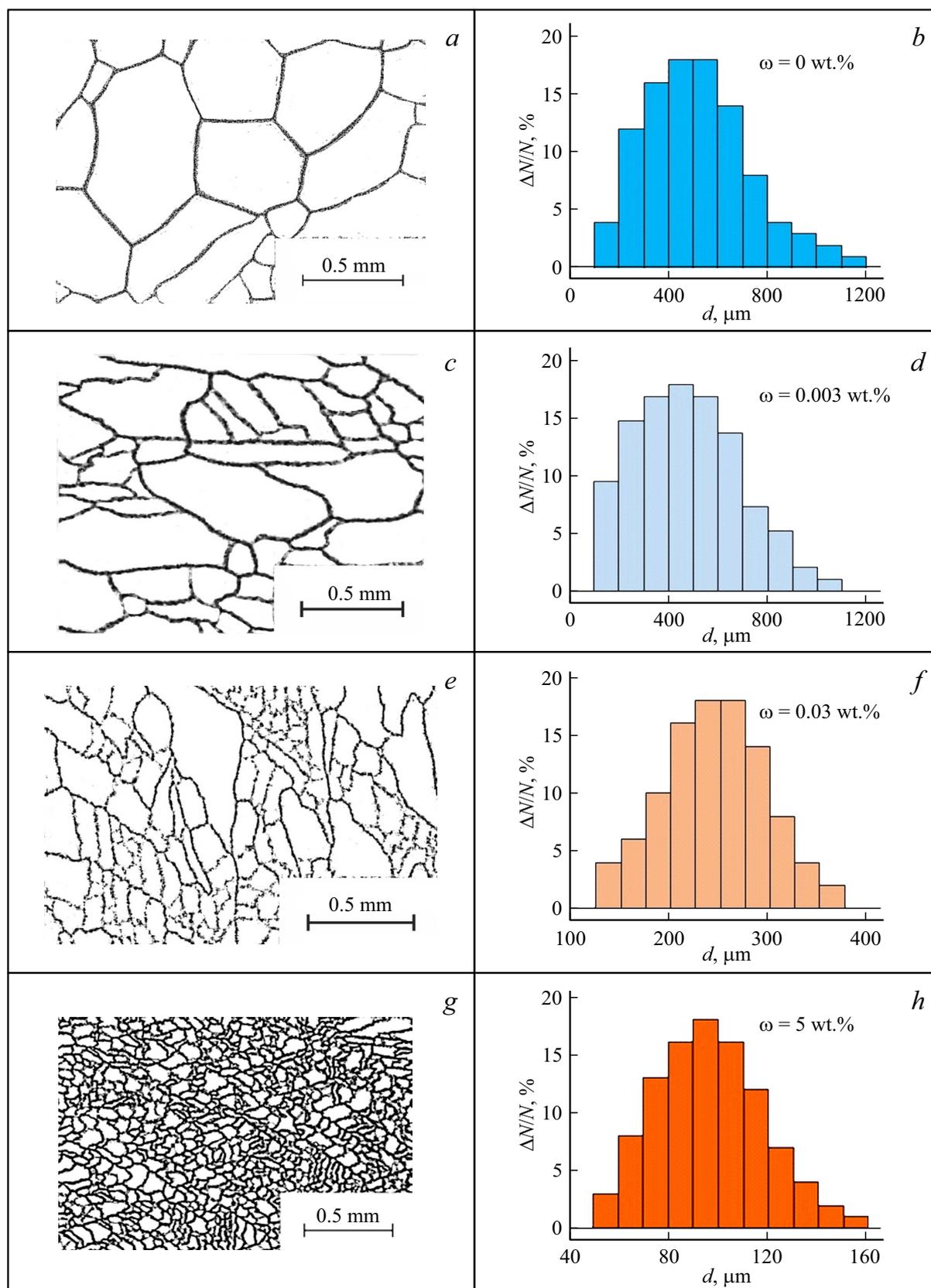


Рис. 2. Микроструктура (*a, c, e, g*) и распределение по размеру зерен (*b, d, f, h*) чистого льда и ЛК с различным содержанием НЧ ω . Чистый лед — (*a, b*); ЛК ($\omega = 0.003 \text{ wt.}\%$) — (*c, d*); ЛК ($\omega = 0.03 \text{ wt.}\%$) — (*e, f*); ЛК ($\omega = 5 \text{ wt.}\%$) — (*g, h*).

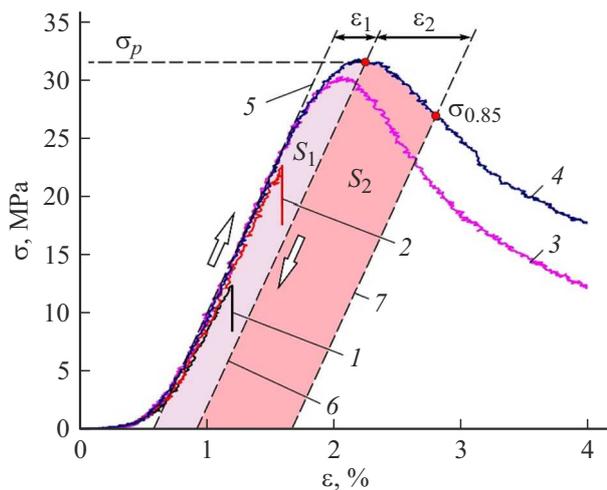


Рис. 3. Типичные кривые деформации σ - ε для чистого льда — 1, ЛК ($\omega = 0.3\%$) — 2, ЛК ($\omega = 3\%$) — 3 и ЛК ($\omega = 5\%$) — 4. Точкой $\sigma_{0.85}$ обозначено напряжение, равное 85% от σ_p . Площади S_1 и S_2 , ограниченные кривой и штриховыми линиями 5–6 и 6–7, пропорциональны удельным работам A_1 и A_2 , затраченным на деформирование образцов до достижения σ_p и далее до $\sigma_{0.85}$ соответственно. Соответствующие относительные неупругие деформации обозначены как ε_1 и ε_2 .

и ЛК с различным содержанием НЧ. Из рисунков видно, что увеличение содержания НЧ ведет к уменьшению размеров зерен d , усредненных для каждого зерна по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Проведенный анализ распределения зерен по размеру (рис. 2, *b, d, f, h*) показал, что в чистом льде величина d варьируется в диапазоне от 100 до 1200 μm при медианном значении $d_m = 500 \pm 50 \mu\text{m}$. С увеличением ω наблюдалось сужение диапазона значений d и смещение d_m в сторону меньших значений. Так, если при $\omega = 0.003 \text{ wt.}\%$ $d_m = 450 \pm 50 \mu\text{m}$, то при $\omega = 5 \text{ wt.}\%$ $d_m = 95 \pm 5 \mu\text{m}$.

На рис. 3 представлены типичные для образцов чистого льда и ЛК диаграммы нагружения в координатах σ - ε , где σ — инженерные напряжения одноосного сжатия, а ε — относительная деформация. На кривых σ - ε можно выделить несколько характерных участков. Начальный участок диаграммы нагружения с малым наклоном, возникающий вследствие небольших неровностей торцов образца, в дальнейшем не принимался во внимание и исключался при анализе диаграммы. Далее имел место линейный рост деформации с ростом нагрузки, который в чистом льду и ЛК с малыми содержаниями НЧ $\omega < 0.01 \text{ wt.}\%$ наблюдался вплоть до хрупкого разрушения материала без фиксируемой испытательной машиной необратимой деформации. Наклон линейного участка (вдоль линии 5) принимался за условный модуль Юнга E материала. При $\omega > 0.01 \text{ wt.}\%$ возникала необратимая деформация ε_1 перед разрушением и достоверно фиксируемое упрочнение по сравнению

с чистым льдом. При $\omega > 3 \text{ wt.}\%$ напряжение после достижения максимума σ_p не падало скачком в нуль, а плавно убывало. При этом образец сохранял целостность. В результате в этих ЛК наблюдался „псевдозуб текучести“ и длительный участок квазипластического течения ($> 10\%$ деформации), что качественно отличало эти образцы от образцов с меньшим ω , которые демонстрировали квазихрупкое разрушение сразу после достижения максимума напряжения. В дальнейшем под прочностью чистого льда и ЛК будем понимать это пиковое напряжение σ_p , выдерживаемое материалом при тестировании. Упрочнение льда НЧ будем характеризовать коэффициентом $k = \sigma_p / \sigma_p^*$, где σ_p^* — максимальное напряжение, выдерживаемое чистым льдом. Соответственно для чистого льда $k = 1$. Напряжение $\sigma_{0.85}$, составляющее 85% от σ_p , часто принимают за меру несущей способности ЛК, разрушающихся вязкоупруго [45].

Концентрационные зависимости σ_p , E , ε_1 , ε_2 , A_1 и A_2 представлены на рис. 4 и 5. Символами A_1 и A_2 обозначены удельные работы (пропорциональны площадям S_1 и S_2 , отмеченным на рис. 3), затраченные на деформирование образцов до достижения σ_p и далее до $\sigma_{0.85}$ соответственно. Соответствующие относительные неупругие деформации обозначены как ε_1 и ε_2 (см. рис. 3).

В целом для всех зависимостей имел место рост рассматриваемых механических характеристик ЛК с увеличением ω . Однако чувствительность отдельных характеристик к изменению ω была различной. Зависимость $\sigma_p(\omega)$ характеризовалась замедлением роста при $\omega > 1 \text{ wt.}\%$, затем она выходила в насыщение (рис. 4, *a*). Коэффициент k достигал 2.5 при $\omega = 5 \text{ wt.}\%$. Зависимость $E(\omega)$ была выражена намного слабее, чем $\sigma_p(\omega)$ (рис. 4, *b*). В максимуме прирост E в ЛК (при $\omega = 1 \text{ wt.}\%$) не превышал 25% по сравнению с чистым льдом, а при дальнейшем увеличении содержания НЧ в ЛК их модуль Юнга даже немного снижался.

Важно отметить, что при $\omega > 1-3 \text{ wt.}\%$ происходило насыщение роста механических характеристик, так что с практической точки зрения дальнейшее увеличение ω не имеет большого смысла. Как уже было отмечено выше, в отличие от чистого льда в ЛК при $\omega > 0.01 \text{ wt.}\%$ начинали проявляться признаки необратимой деформации, которая выражалась в отклонении зависимости σ - ε от прямой линии 5. Это происходило при напряжениях, превышавших σ_p^* для чистого льда (рис. 3). Величина этой необратимой деформации ε_1 возрастала с увеличением ω (рис. 5, *a*). Пропорционально ε_1 и σ_p росла и работа A_1 (рис. 5, *b*), затрачиваемая на деформацию до достижения пикового напряжения σ_p . При $\omega = 1-3 \text{ wt.}\%$ происходил хрупко-вязкий переход. Энергия до полного разрушения возрастала при этом более чем на порядок величины, а при изменении напряжения до $\sigma_{0.85}$ A_2 превышала A_1 в 2.5–3 раза (рис. 5).

Большую роль в механическом поведении любых поликристаллических материалов могут сыграть разме-

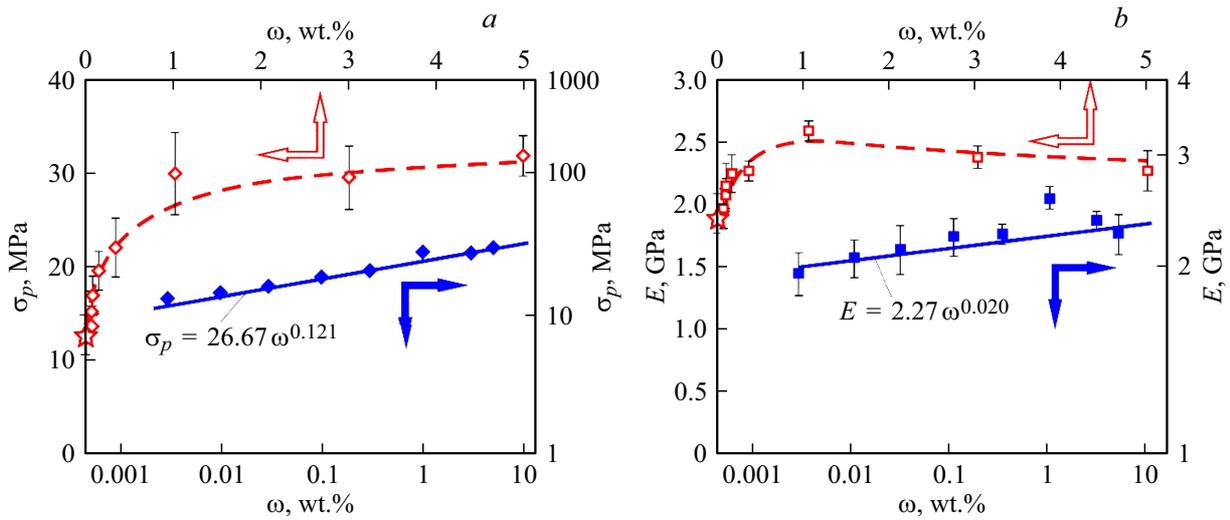


Рис. 4. Зависимости пиковых напряжений σ_p (a) и модуля Юнга E (b) от массовой доли НЧ ω в линейных (пустые красные значки (в онлайн версии)) и логарифмических (сплошные синие значки (в онлайн версии)) координатах. Механические характеристики чистого льда отмечены звездочкой.

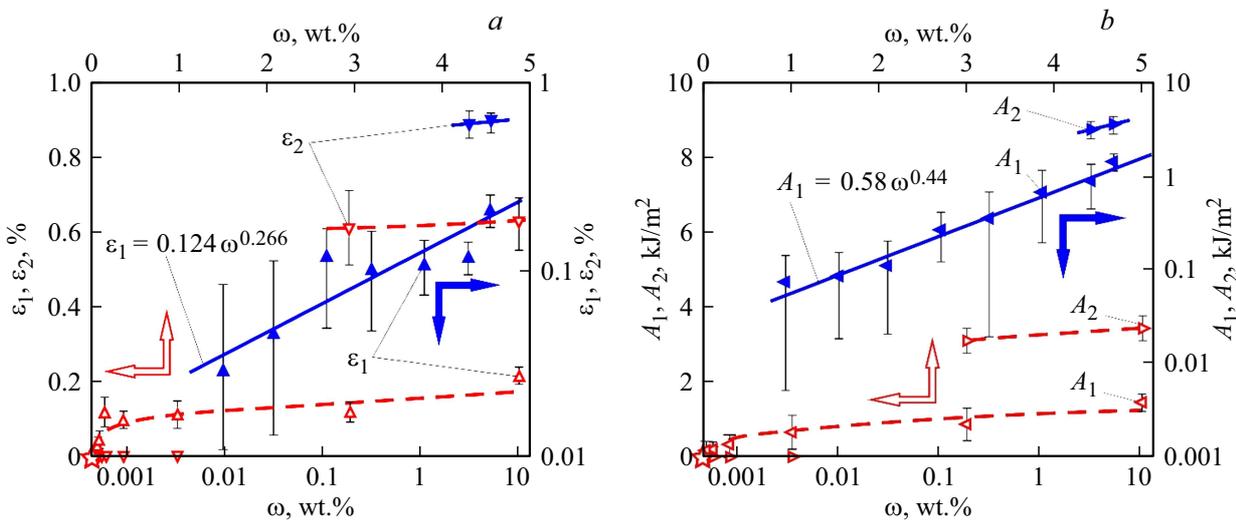


Рис. 5. Зависимости относительных неупругих деформаций ϵ_1 и ϵ_2 (a) и удельных работ A_1 и A_2 (b) от массовой доли НЧ ω в линейных (пустые красные значки (в онлайн версии)) и логарифмических (сплошные синие значки (в онлайн версии)) координатах. Параметры чистого льда отмечены звездочкой.

ры зерен и прочность межзеренных границ. Во льду подобные эффекты описаны в [46]. Из зависимости $d_m(\omega)$, представленной на рис. 6, следует, что введение в лед НЧ в концентрации 1–2 wt.% приводит к уменьшению d_m по сравнению с чистым льдом до 6 раз. При дальнейшем увеличении ω наблюдалось насыщение зависимости $d_m(\omega)$, как и в случае рассмотренных выше механических характеристик ЛК, что указывает на сильную связь последних с размером зерен. Аналогичная зависимость наблюдалась и для размера зерен d_{10} , характеризующего 10% зерен с максимальными размерами в распределении (рис. 6).

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных показал, что наиболее сильное влияние на

исследованные механические характеристики и зеренную структуру ЛК оказывают НЧ при ω в диапазоне от 0.01 до 1–2 wt.%. Перестройка экспериментальных данных в указанном диапазоне концентраций НЧ в двойных логарифмических координатах показала, что рассматриваемые механические характеристики ЛК демонстрируют линейную связь с концентрацией НЧ с высокими коэффициентами корреляции r (табл. 2). Для модуля Юнга, имевшего очень слабую зависимость от ω , величина r была значительно ниже, чем для остальных механических характеристик ЛК. Хорошее спрямление данных по механическим характеристикам и размеру зерна в двойных логарифмических координатах позволяет говорить о степенном характере их зависимостей

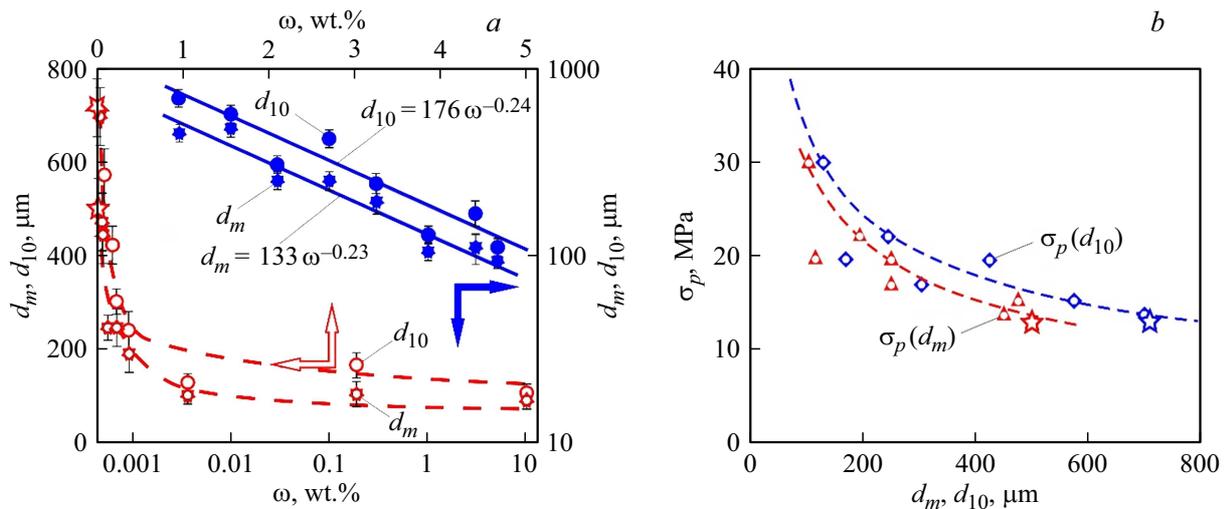


Рис. 6. Зависимость размера зерен d_m и d_{10} чистого льда (звездочка) и ЛК с добавками НЧ от их массовой доли ω в линейных (пустые красные значки (в онлайн версии)) и логарифмических (сплошные синие значки (в онлайн версии)) координатах (a). Зависимость пикового напряжения σ_p чистого льда и ЛК с НЧ от размера зерен d_m и d_{10} (b).

Таблица 2. Наклон n и коэффициент корреляции r для зависимостей между логарифмами различных физико-механических характеристик ЛК и логарифмом ω

d_m		σ_p		E		ϵ_1		A_1	
n	r	n	r	n	r	n	r	n	r
-0.23 ± 0.03	-0.930	0.12 ± 0.01	0.987	0.02 ± 0.01	0.725	0.27 ± 0.05	0.923	0.44 ± 0.08	0.968

от ω (рис. 4–6), что дает возможность количественно оценить, а затем и сравнить силу влияния концентрации НЧ на те или иные характеристики ЛК по безразмерной величине n .

3. Обсуждение

Как следует из рис. 6, с ростом концентрации НЧ наблюдалось более чем шестикратное уменьшение наиболее вероятного размера зерен. Поэтому в первую очередь обсудим механизмы упрочнения ЛК, связанные с этим эффектом. Наблюдавшееся уменьшение размера зерен, очевидно, обусловлено ростом количества центров гетерогенного зарождения кристаллитов в объеме образца по мере роста ω . Однако далеко не каждая НЧ успевает стать центром зародышеобразования. Простые оценки показывают, что в зависимости от концентрации примеси средний размер зерен превышает среднее расстояние между НЧ с диаметром 40 нм на 2–3 порядка величины. Большая часть НЧ оттесняется фронтом кристаллизации на границы зерен и меняет их структуру.

Границы зерен, тройные стыки, текстура — важнейшие компоненты микроструктуры любых поликристаллических материалов, в том числе льда и ЛК. Границы зерен являются источником и стоком для дислокаций, концентраторами напряжений и вслед-

ствие этого местом облегченного зарождения трещин и зернограницного проскальзывания [46]. Как известно, упрочняющее действие этих факторов может быть описано универсальным эмпирическим соотношением Холла–Петча (1) [6–8,46]:

$$\sigma_p = a + G/d_m^n, \tag{1}$$

где a , G и $n \approx 0.5$ можно в первом приближении считать константами материала.

Подобным соотношениям подчиняется вероятность размножения и движения дислокаций в плоскостях базисного скольжения, что приводит к дисперсионному упрочнению. Границы зерен могут быть эффективным барьером и блокировать прорыв дислокационного скопления из одного зерна в другое. НЧ могут как тормозить зернограницное проскальзывание, так и охрупчивать границы зерен. В вышеперечисленных процессах n может несколько отличаться от 0.5 и лежать в диапазоне от 0.3 до 0.8 [47].

Низкая вязкость разрушения чистого льда (она примерно на порядок меньше, чем у силикатных стекол) обуславливает легкое зарождение микротрещин в нем. Как правило, прочность межзеренных границ во льду и ЛК с невысоким содержанием НЧ значительно ниже прочности самих зерен, а локальные напряжения — выше, поэтому трещины образуются преимущественно по границам зерен. Их наиболее вероятная длина

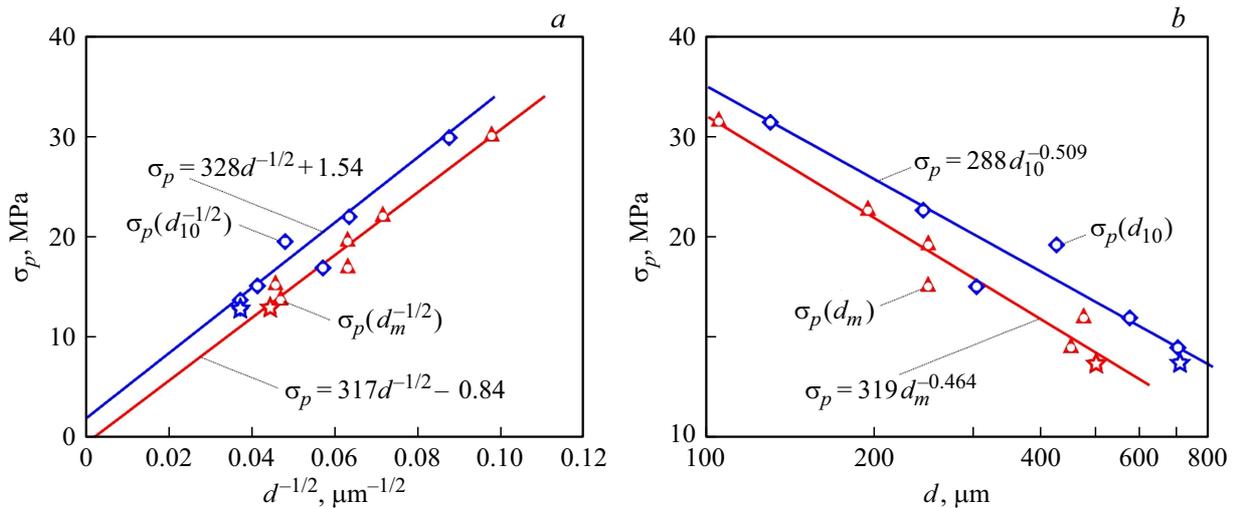


Рис. 7. Зависимость пикового напряжения σ_p ЛК с НЧ от d_m и d_{10} , аппроксимированная соотношением Гриффитса, изображенная в линеаризующих координатах $d^{-1/2}$ (а), и соотношением Холла–Петча, изображенная в логарифмических координатах (б).

совпадает с размером зерен, поэтому уменьшение d_m (и, по-видимому, в еще большей степени d_{10}) может привести к упрочнению в соответствии с соотношением Гриффитса [8]:

$$\sigma_p = B/d_m^{1/2}, \quad (2)$$

где $B = (2E\gamma)^{1/2}$, а γ — эффективная поверхностная энергия.

Чтобы сделать выбор между вышеупомянутыми возможностями упрочнения с помощью НЧ, которые характеризуются близкими закономерностями, были найдены и построены в различных координатах зависимости $\sigma_p = f(d_m)$ (рис. 7). Поскольку экспериментальные концентрационные зависимости и σ_p , и d_m демонстрируют степенной характер, следует ожидать, что и зависимость напряжений от размеров зерна окажется степенной. Как показано в [43,44], нелинейная регрессия экспериментальной зависимости $\sigma_p(d_m)$ для ЛК, содержащего наночастицы SiO₂, степенными функциями методами, описанными в [48], дает показатель степени -0.5 с погрешностью около 10%.

На этом основании в настоящей работе использовали линейную регрессию в координатах $\sigma_p - d_m^{-1/2}$. В результате получены значения величины аддитивного члена $a = -1.7 \pm 2.2$ МПа (1) и безразмерного коэффициента корреляции $r = 0.956$. С учетом высоких значений коэффициента корреляции и того, что экспериментальные значения σ_p меняются в диапазоне $\sim 10-30$ МПа, величину аддитивного члена можно считать нулевой в пределах точности эксперимента, а зависимость $\sigma_p(d_m)$ — подчиняющейся закону $\sigma_p = Bd_m^{-1/2}$ (2). Непосредственная линейная регрессия данных в двойных логарифмических координатах также приводит к степени $n = -0.464$, близкой к $-1/2$. На рис. 7 экспериментальные зависимости $\sigma_p(d_m)$ и $\sigma_p(d_{10})$ показаны в линеаризующих $\sigma_p - d_m^{-1/2}$ и двойных логарифмических координатах

наряду с результатами линейной регрессии данных в этих координатах.

Таким образом, по результатам обработки полученных экспериментальных данных наиболее вероятным представляется механизм деформации и разрушения ЛК, обусловленный развитием трещин между зернами, образующимися из дефектов, начальный характерный размер которых линейно зависит от размеров зерен.

Появление и рост необратимой деформации в ЛК перед достижением максимальных напряжений и после него означает переход от хрупкого разрушения, характерного для чистого льда и ЛК с малым содержанием примеси, к вязко-упругому по мере роста ω . Природа этого перехода может быть очень многообразна и нуждается в прояснении.

Заключение

В условиях свободного одноосного сжатия выявлены закономерности упрочнения пресноводного льда высокодисперсными наночастицами диоксида кремния. Показано, что наибольший прирост механических свойств (прочность на сжатие, модуль Юнга, неупругая деформация до и после достижения пиковой нагрузки) происходит в интервале изменения массовой доли НЧ ω от 0.01 до 1 wt.%. При дальнейшем повышении содержания НЧ до 5 wt.% механические характеристики ЛК еще немного возрастали, но не так сильно, или вовсе не менялись, достигая насыщения при $\omega = 3-5$ wt.%.

Введение НЧ, являющихся дополнительными зародышами гетерогенного кристаллообразования, приводит к снижению размера зерен поликристаллического льда тем более сильному, чем выше концентрация примеси. В максимуме при $\omega = 5$ wt.% эффект уменьшения размера зерен достигал более, чем шестикратной величины по сравнению с чистым льдом. Экспериментальная

зависимость прочности от медианного размера зерен имела характер, аналогичный законам Холла–Петча или Гриффитса. Однако проведенный корреляционный статистический анализ данных показал, что аддитивная константа в соотношении Холла–Петча в пределах точности эксперимента близка к нулю или, как минимум, на порядок величины меньше самых низких значений пиковых напряжений при испытании на одноосное сжатие. Из этого следует, что преобладающим фактором, определяющим прочность поликристаллического льда, являлся размер межзеренных Гриффитсовских трещин, линейно связанный с поперечником зерен и численно практически равный ему. Этот результат дает указание направлений дальнейших поисков и разработок методов упрочнения ЛК путем предотвращения появления или блокирования роста этих трещин. Полученные результаты дают новый вектор для дальнейших поисков и разработок методов упрочнения ЛК путем модификации микроструктуры льда с помощью введения ультрадисперсных НЧ.

Методы модификации структуры и механических свойств льда и ЛК с помощью НЧ могут развиваться и применяться как независимо, так и в комбинации с другими известными методами. Среди них могут быть химическая модификация матрицы полимерными добавками, армирование микроволокнами природного и синтетического происхождения, термическая обработка, механическая „тренировка“ постоянными и осциллирующими напряжениями, термомеханическая обработка и другие технологии.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-19-00577). Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Дынкин, В.А. Верниковский, Н.Л. Добрецов, А.Э. Конторович, Н.С. Бортников, М.В. Флинт, Г.А. Романенко, А.Г. Литвак, В.М. Котляков, А.А. Величко, Т.Я. Хабрисева, А.Я. Капустин, И.И. Мохов, В.П. Мельников, В.А. Тишков, Н.И. Новикова, Е.А. Пивнева, В.В. Степанов, Л.И. Афтанас, М.И. Воевода, В.П. Пузырев, Л.М. Зеленый, А.Н. Чилингаров, Г.С. Казанин, Г.И. Иванов, Е.С. Макаров, В.И. Павленко, В.В. Рожнов, Л.И. Лобковский, А.И. Ханчук, В.В. Коломейченко, Р.В. Гольдштейн, Ю.В. Цветков, Г.А. Месяц, Р.И. Нигматулин, В.А. Рубаков, Л.Д. Фадеев, В.Е. Фортов, Н.Г. Яковлев, М.Ю. Овчинников, Я.В. Маштаков, С.С. Ткачев, И.Б. Петров, В.Г. Гитис, А.П. Вайншук, А.Б. Дерендяев, В.В. Клименко, В.М. Бузник, Е.Н. Каблов, А.А. Кошурина, В.В. Рожков, Г.Г. Матишов, А.И. Татаркин, В.А. Крюков, П.Я. Бакланов, А.В. Мошков, М.Т. Романов, Н.А. Горячев, Н.В. Гальцева, В.Е. Глотов, П.С. Минюк, А.В. Ложкин, А.С. Астахов, А.Л. Максимов, Я.Н. Семенихин, Е.М. Новосельцев, В.А. Стоник, В.В. Михайлов, Н.П. Похиленко, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, С.Ю. Мушников, Г.Ю. Калинин, В.А. Малышевский, О.А. Харьков, А.М. Асхабов, С.К. Кузнецов, И.Н. Бурцев, В.Д. Богданов, С.В. Корнилков, В.Л. Яковлев, В.Д. Кантемиров. *Научно-технические проблемы освоения Арктики* (Наука, М., 2015)
- [2] В.М. Бузник, Н.П. Бурковская, И.В. Зибарева, Н.П. Андреева, К.Г. Боголищын, Л.Б. Бойнович, С.Ю. Братская, Н.К. Васильев, С.В. Гнеденков, Г.Ю. Гончарова, В.П. Данилов, А.Г. Дедов, А.М. Егорин, А.М. Емельяненко, Л.Н. Ефимова, В.В. Железнов, А.В. Журко, Е.А. Иванова, В.К. Иванов, О.И. Койфман, Д.Ф. Кондаков, Т.А. Кочина, Л.Н. Красильникова, В.И. Лозинский, А.С. Лядов, А.Л. Максимов, Д.В. Машталар, А.И. Николаев, Е.А. Николаев, А.П. Петрова, С.Н. Попов, Н.П. Пророкова, А.А. Сагомонова, М.А. Санджиева, М.Д. Соколова, Я.А. Тиманцев, С.А. Хатилов, И.Н. Цветкова, Р.Н. Черепанин, О.А. Шилова. *Арктическое материаловедение: состояние и развитие* (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, М., 2021)
- [3] В.М. Бузник, Е.Н. Каблов. *Вестник РАН*, **87** (9), 831 (2017). [V.M. Buznik, E.N. Kablov. *Herald Russ. Academy Sci.*, **87** (5), 397 (2017). DOI: 10.1134/S101933161705001X]
- [4] L.U. Arenson, W. Colgan, H.P. Marshall. In: *Snow and Ice-Related Hazards, Risks, and Disasters*, Eds. W. Haeberli, C. Whiteman (Elsevier Inc., 2021), p. 35. DOI: 10.1016/B978-0-12-817129-5.00007-X
- [5] J.J. Petrovich. *J. Mater. Sci.*, **38**, 1 (2003). DOI: 10.1023/A:1021134128038
- [6] E.M. Schulson. *J. Minerals, Metals, Mater. Society*, **51** (2), 21 (1999). DOI: s11837-999-0206-4-1
- [7] G.W. Timco, W.F. Weeks. *Cold Regions Sci. Technol.*, **60**, 107 (2010). DOI: 10.1016/j.coldregions.2009.10.003
- [8] E.M. Schulson, P. Duval. *Creep and Fracture of Ice* (Cambridge: Cambridge University Press, 2009)
- [9] A. Pronk, N. Vasiliev, J. Belis. *Structures and Architecture*, **7**, 339 (2016). DOI: 10.1201/b20891-45
- [10] L.W. Gold. *Interdisciplinary Sci. Rev.*, **29** (4), 373 (2004). DOI: 10.1179/030801804225018783
- [11] N.K. Vasiliev, A.D.C. Pronk, I.N. Shatalina, F.H.M.E. Janssen, R.W.G. Houben. *Cold Regions Sci. Technol.*, **115**, 56 (2015). DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.03.006
- [12] J.H. Li, Z. Wei, C. Wu. *Mater. Design*, **67**, 464 (2015). DOI: 10.1016/j.matdes.2014.10.040
- [13] Н.К. Васильев, А.А. Иванов, И.Н. Шаталина. *Сибирский журнал чистой и прикладной математики*, **13** (3), 31 (2013). [N.K. Vasiliev, A.A. Ivanov, I.N. Shatalina. *Vestn. Novosib. Gos. Univ., Ser. Mat. Mekh. Inform.*, **13** (3), 31 (2013).]
- [14] О.В. Якименко, В.В. Сиротюк. *Усиление ледовых переправ геосинтетическими материалами* (СибАДИ, Омск, 2015)
- [15] Н.К. Васильев, А.Д.С. Пронк. *Изв. Всерос. НИИ гидротехники им. Б.Е. Веденеева*, **277**, 35 (2015).

- [16] A. Pronk, M. Mistur, Q. Li, X. Liu, R. Blok, R. Liu, Y. Wu, P. Luo, Y. Dong. *Structures*, **18**, 117 (2019). DOI: 10.1016/j.jstruc.2019.01.020
- [17] Y. Wu, X. Liu, B. Chen, Q. Li, P. Luo, A. Pronk. *Automation in Construction*, **106** (12), 102862 (2019). DOI: 10.1016/j.autcon.2019.102862
- [18] A.C. Сыромьятникова, Л.К. Федорова. *Арктика: экология и экономика*, **12** (2), 281 (2022). DOI: 10.25283/2223-4594-2022-2-281-287 [A.S. Syromyatnikova, L.K. Fedorova. *Arctic Ecology and Economy*, **12** (2), 281 (2022). DOI: 10.25283/2223-4594-2022-2-281-287]
- [19] N.K. Vasiliev. *Cold Regions Sci. Technol.*, **21**, 195 (1993). DOI: 10.1016/0165-232X(93)90007-U
- [20] A.S. Syromyatnikova, A.M. Bol'shakov, A.V. Alekseeva. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci.*, **459**, 062119 (2020). DOI: 10.1088/1755-1315/459/6/062119
- [21] В.М. Бузник, Г.Ю. Гончарова, Г.А. Нужный, Н.Д. Разомасов, Р.Н. Черепанин. *Материаловедение*, **9**, 33 (2018). DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-9-33-40 [V.M. Buznik, G.Yu. Goncharova, G.A. Nuzhnyi, N.D. Razomasov, R.N. Cherepanin. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **10**, 786 (2019). DOI: 10.1134/S2075113319040087]
- [22] P.J.S. Cruz, J. Belis. In: *Structures and Architecture*, eds. P.J.S. Cruz (Taylor & Francis Group: London, 2016), p. 348. DOI: 10.1201/b20891-46
- [23] X. Lou, Y. Wu. *Cold Regions Sci. Technol.*, **192**, 103381 (2021). DOI: 10.1016/j.coldregions.2021.103381
- [24] Е.В. Морозов, А.С. Воронин, С.В. Книга, В.М. Бузник. *Материаловедение*, **8**, 9 (2021). DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-8-9-18 [E.V. Morozov, A.S. Voronin, S.V. Kniga, V.M. Buznik. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **13**, 217 (2022). DOI: 10.1134/S2075113322010270]
- [25] V.M. Buznik, G.Y. Goncharova, D.V. Grinevich, G.A. Nuzhny, N.D. Razomasov, D.O. Turalin. *Cold Regions Sci. Technol.*, **196**, 103490 (2022). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103490
- [26] Г.А. Нужный, В.М. Бузник, Р.Н. Черепанин, Н.Д. Разомасов, Г.Ю. Гончарова. *Материаловедение*, **8**, 35 (2020). [G.A. Nuzhnyi, V.M. Buznik, R.N. Cherepanin, N.D. Razomasov, G.Y. Goncharova. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **12** (1), 236 (2021). DOI: 10.1134/S2075113321010287]
- [27] Q. Lu, Y. Ma, W. Yang. *Acta Polym. Sin.*, **009** (11), 1166 (2009). DOI: 10.3724/SP.J.1105.2009.01166
- [28] G.Y. Goncharova, N.D. Razomasov, G.V. Borshchev, V.M. Buznik. *Theor Found Chem. Eng.*, **55**, 1045 (2021). DOI: 10.1134/S0040579521050055
- [29] G.Y. Goncharova, R.O. Stepanov, T.S. Razomasova, I.A. Korolev, D.O. Turalin, Yu.A. Kulagin, Yu.G. Parshikov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **91** (Suppl. 1), S34 (2021). DOI: 10.1134/S1070363221130351
- [30] J. Xie, M.-L. Yan, J.-B. Yan. *Cold Reg Sci Technol.*, **206** (4), 103751 (2022). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103751
- [31] M.-L. Yan, X. Jian, J.-B. Yan. *J. Build. Eng.*, **65**, 105751 (2023). DOI: 10.1016/j.job.2022.105751
- [32] V.F. Petrenko, R.W. Whitworth. *Physics of Ice* (Oxford University Press, 2002)
- [33] H.T. Courtney. *Mechanical Behavior of Materials* (Waveland Press, 2005)
- [34] C.-T. Sun, Z. Jin. *Fracture Mechanics* (Waltham, MA: Academic Press, 2011)
- [35] J. Pokluda, M. Černý, P. Šandera, M. Šob. *J. Computer-Aided Mater. Des.*, **11**, 1 (2004). DOI: 10.1007/s10820-004-4567-2
- [36] W. Gao, D.W. Smith, D.C. Segro. *Cold Reg. Sci. Technol.*, **29** (2), 121 (1999). DOI: 10.1016/S0165-232X(99)00019-1
- [37] M. John, M. Suominen, Otto-V. Sormunen, M. Hasan, E. Kurvinen, P. Kujala, A. Mikkola, M. Louhi-Kultanen. *Water Res.*, **145**, 418 (2018). DOI: 10.1016/j.watres.2018.08.063
- [38] Y. Deng, L. Zongkun, L. Zhijun, J. Wang. *Cold Regions Sci. Technol.*, **168**, 102896 (2019). DOI: 10.1016/j.coldregions.2019.102896
- [39] T. Li, Y. Zhao, Q. Zhong, T. Wu. *Biomacromolecules*, **20**, 1667 (2019). DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00027
- [40] T. Li, Q. Zhong, B. Zhao, S. Lenaghan, S. Wang, T. Wu. *Carbohydrate Polymers*, **234**, 115863 (2020). DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115863
- [41] M. Yasui, E.M. Schulson, C.E. Renshaw. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **122**, 6014 (2017). DOI: 10.1002/2017JB014029
- [42] Y. Hou, X. Su, M. Dou, C. Lu, J. Liu, W. Rao. *Nano Lett.*, **21** (1), 00514 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00514
- [43] Ю.И. Головин, А.А. Самодуров, В.В. Родаев, А.И. Тюрин, Д.Ю. Головин, С.С. Разливалова, В.М. Бузник. *Письма в ЖТФ*, **11**, 15 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55532.19542 [Yu.I. Golovin, A.A. Samodurov, V.V. Rodaev, A.I. Tyurin, D.Yu. Golovin, S.S. Razlivalova, V.M. Buznik. *Tech. Phys. Lett.* (2023) (in press).]
- [44] В.М. Бузник, Ю.И. Головин, А.А. Самодуров, В.В. Родаев, С.С. Разливалова, А.И. Тюрин, Д.Ю. Головин. *Материаловедение*, **10** (6), 26 (2022). DOI: 10.31044/1684-579X-2023-0-6-10-15 [V.M. Buznik, Yu.I. Golovin, A.A. Samodurov, V.V. Rodaev, S.S. Razlivalova, A.I. Tyurin, D.Yu. Golovin. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, 2023 (in press).]
- [45] J. Xie, V.-L. Yan, J.-B. Yan. *Cold Regions Sci. Technol.*, **206** (4), 103751 (2022). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103751
- [46] D.M. Cole. *Eng. Fract. Mech.*, **68**, 1797 (2001). DOI: 10.1016/S0013-7944(01)00031-5
- [47] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **63** (1), 3 (2021). [Yu. I. Golovin. *Physics of the Solid State*, **63** (1), 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421010108]
- [48] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C: the art of Scientific Computing*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1992)