

05;12

Аномально низкая упругая стабильность NaCl–H₂O льда при низких температурах

© Е.Г. Фатеев

Институт прикладной механики УрО РАН
426067 Ижевск, Россия
e-mail: e.g.fateev@gmail.com

(Поступило в Редакцию 12 августа 2009 г. В окончательной редакции 1 декабря 2009 г.)

В широком диапазоне низких температур от 100 до 260 К в условиях сильного одноосного сжатия наблюдалась упругая нестабильность (типа взрывного эффекта Бриджмена) твердых растворов воды с солью NaCl при ее массовых долях $p = 0.0001–0.1$. При температурах $225 < T < 260$ К порог стабильности P_c (или критическое давление, при котором происходит взрывная нестабильность) этих растворов находится на уровне или выше P_c для чистого водяного льда. Однако при $100 < T < 225$ К обнаружены аномально низкие пороги P_c для твердых смесей NaCl–H₂O при всех $p \geq 0.001$. Причем наибольшее падение P_c до 15–30 раз, относительно P_c для чистого водяного льда, наблюдается при довольно малых $0.001 \leq p \leq 0.01$. Анализ возможной структуры твердых ледяных растворов на всех температурных участках проведен на основе теории перколяции для упругих сеток.

Введение

Исследования упругих и других свойств льда и ледяных смесей в экстремальных условиях высоких давлений и низких температур представляют большой интерес для геофизики, гляциологии и астрономии. В то же время водяной лед и его растворы с солями типа NaCl и другими компонентами являются модельными в физике конденсированного состояния из-за существования у них в доступных условиях давлений и температур множества фазовых [1] и аморфных модификаций [2]. Существует достаточное количество работ (см., например, [3,4]), из которых следует, что любые трансформации структуры чистого водяного льда приводят к тем или иным изменениям его упругих модулей. Разумеется, упругие свойства как морских (со средней долей солей $p \sim 0.035$), так и пресных льдов ($p \leq 0.001$), находящихся в обычных условиях давлений и температур, всегда принимаются во внимание в инженерии при проектировании различных сооружений (мостов, трубопроводов, нефтяных платформ) и судоводных средств (типа ледоколов). Наконец, информация об упругих свойствах льда при высоких давлениях и низких температурах может оказаться важной в исследованиях возможности производства газообразных продуктов типа водяного пара [5], водорода, кислорода и радикалов на их основе [6] во взрывных генераторах микро- и нанофрагментов, поскольку одну из основных ролей в производительности таких генераторов играют упругие свойства льда.

Упругая нестабильность с фрагментированием льда, как и у многих других материалов, наблюдается при его сильном неоднородном сжатии с последующей быстрой декомпрессией (проявляется как взрывной эффект). Причем декомпрессия может инициироваться либо искусственно при быстром открывании части или всей системы сжатия [7], либо спонтанно в результате

достижения в частично открытой (например, с открытой боковой границей) системе сжатия некоторых критических $P–T$ параметров [8]. В обоих случаях фрагментирование рабочего тела возникает при переходе упругой энергии (накопленной при сжатии) в механическую работу. Степенью фрагментированности рабочего тела на выходе из генераторов, а значит и эффективностью газообразования, можно управлять [5,6]. В генераторах с искусственным инициированием фрагментов можно управлять путем изменения давления рабочего тела и последующей разгерметизацией при данной температуре и скорости открытия системы [7]. В генераторах со спонтанным инициированием (используется взрывной эффект Бриджмена [9]) можно управлять изменением скорости нагружения и воздействием электрических и тепловых полей на рабочее тело [10]. Кроме того, на генераторах этого типа значительно легче проводить экспериментальные исследования возможности управления теми или иными параметрами рабочего тела в широких интервалах значений температуры, концентрации и т.д., поскольку эта методика допускает многократную постановку опытов с небольшим количеством веществ.

Определяющим свойством большинства вязкоупругих тел (кроме металлов) при инициировании с ними взрывной нестабильности спонтанного типа является упругость, поскольку время релаксации механических напряжений в неметаллических телах $\tau \approx \eta/\mu \sim 10^3$ s гораздо больше, чем время относительно медленного нагружения системы сжатия в генераторе, имеющей порядок $t \sim 10^1–10^2$ s [11]. Здесь η — сдвиговая динамическая вязкость и μ — модуль упругости. Для металлов типа стали или меди характерны $\tau \leq 10^{-1}$ s [12]. Поэтому при нагружении за время $t \sim 10^1–10^2$ s в генераторах фрагментов в металлах успевают проходить диссипативные процессы типа перехода упругих деформаций в пластические с отсутствием возможности взрывных

нестабильностей и соответственно фрагментирования на микроосколки. В большинстве твердых неметаллов за время нагружений $t \sim 10^1 - 10^2$ s упругие деформации не успевают переходить в пластические. В результате в системе сжатия с образцом упругая энергия аккумулируется и при некоторых критических $P-T$ параметрах [8] переходит в механическую работу со сверхбыстрой объемной разгрузкой системы. Происходит упругая нестабильность типа эффекта Бриджмена, сопровождающаяся ударными волнами и высокоскоростным ($\sim 0.5 - 2$ km/s) выбросом микродисперсно фрагментированного вещества за пределы системы.

До сих пор эксперименты с упругой нестабильностью твердых растворов NaCl–H₂O при сильном сжатии в области высоких давлений не проводились. Известные исследования упругой нестабильности соленого льда проводились при растяжении образцов [13]. Эксперименты со сжатием льда проводились при давлениях на порядок меньших [14], чем в данной работе. В условиях высокого давления, однако, пороговые зависимости упругой нестабильности от температуры $P_c(T)$ для твердых растворов NaCl–H₂O могут иметь, как это продемонстрировано недавно для твердых смесей NH₃–H₂O [15], нетривиальный вид с максимумами и минимумами. Такое поведение связывается с реализацией при изменении температуры и давления разных структурных и фазовых состояний в ледяных смесях. Поэтому вопрос о структуре твердых растворов NaCl–H₂O, существующих прямо перед возбуждением в них нестабильностей взрывного типа, также интересен и будет проанализирован на основе теории перколяции для упругих сеток.

Экспериментальная методика

Эксперименты проводились с использованием взрывного эффекта Бриджмена по методике, полностью совпадающей с описанной в работе [15]. Взрывные нестабильности Бриджмена могут возбуждаться со многими твердыми диэлектриками в условиях их медленного одноосного сжатия со скоростями $\partial T/\partial t \leq 0.1$ GPa/s в области высоких давлений ($P < 10$ GPa) на наковальнях с открытыми границами [9]. Соответствующая схема эксперимента представлена на рис. 1.

В экспериментах использовались наковальни Бриджмена со вставками из сверхтвердого сплава (на основе карбида вольфрама с кобальтом для связки) ВК-16, имеющими форму усеченного конуса с рабочей площадкой диаметром $d = 10$ mm. Температура вблизи образца измерялась термопарой Cu — 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 ≈ 5 K/s до ≈ 230 K. Затем лед дробился, перемешивался и формировался в диски толщиной ≈ 0.4 и диаметром 10 mm.

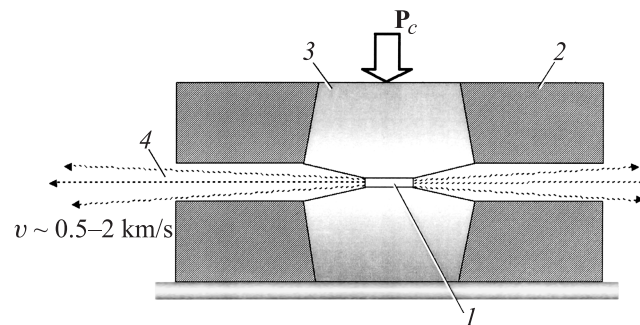


Рис. 1. Схематическое изображение системы сжатия образца (1) между двумя наковальнями Бриджмена (2) со сверхтвердыми вставками (3), необходимыми для получения спонтанного взрывного эффекта с высокоскоростным выбросом (4) части материала за пределы системы.

Все образцы помещались в термостат при ≈ 230 K. Далее обе наковальни без образцов охлаждались до температуры чуть ниже необходимой — до ~ 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 началась 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 пороговых зависимостях осуществляли по 5 опытов. Представленная методика предусматривает получение при относительно быстрой начальной заморозке однородных по составу твердых ледяных смесей. При более медленной заморозке, как известно [16], невозможно достичь более или менее однородного распределения ионов солей в объеме льда.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Чтобы избежать путаницы, на рис. 2 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 рис. 2 видно, что взрывная нестабильность, как и у чистого водяного льда, существует во всем температурном диапазоне при $T < 260$ K. Причем нестабильность взрывного типа, в отличие от смесей с аммиаком [15], наблюдается при любых долях соли (от 0.0001 и до 0.1) в твердом растворе. Зависимости порога от температуры $P_c(T)$ для всех исследованных смесей имеют нетривиальный вид. Так, при понижении температуры в диапазоне 215–260 K стабильность смесей монотонно растет с изгибом вблизи 235–240 K (рис. 2, a). После этого изгиба уровень стабильности ледяных смесей становится выше, чем у чистого водяного льда. Однако при $T < 215$ K характер пороговых кривых резко меняется. Здесь наблюдается глубокое падение стабильности соленого льда при всех

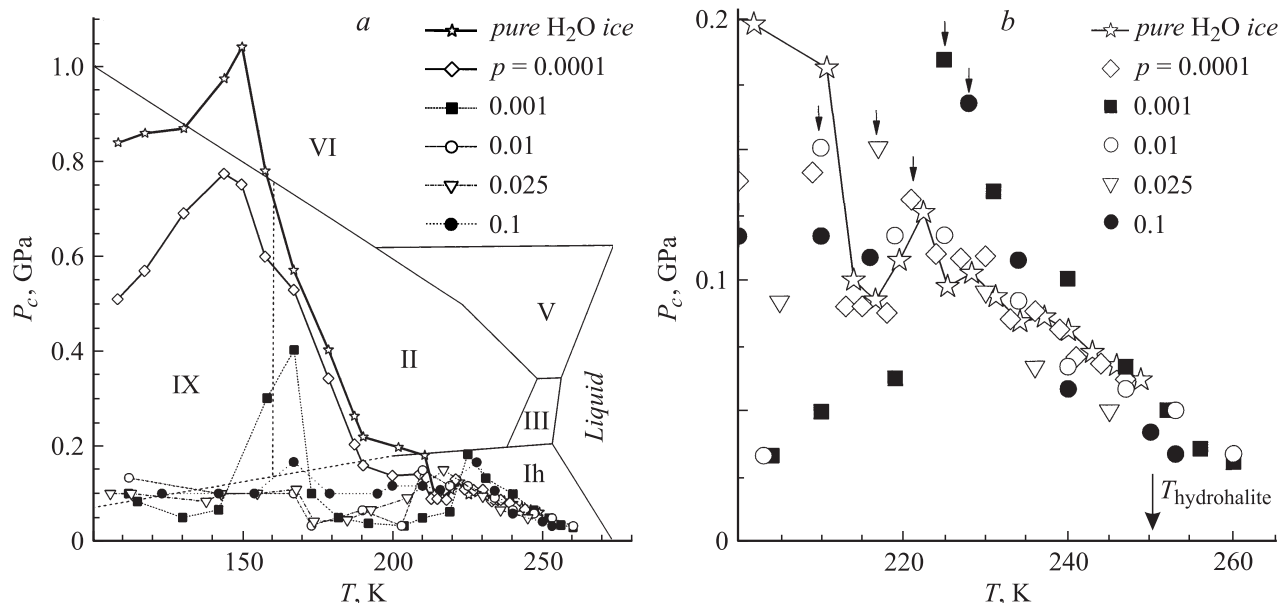


Рис. 2. *a* — зависимости порога возбуждения взрывной неустойчивости NaCl–H₂O льда от температуры $P_c(T)$ для пяти массовых долей соли p показаны совместно с фазовой диаграммой [43] и пороговой кривой $P_c(T)$ для чистого водяного льда [18]; *b* — зависимости $P_c(T)$ на участке температуры $210 < T < 260$ К. Граница образования гидрогалита NaCl · 2H₂O показана стрелкой. Маленькими стрелками указаны максимумы стабильности для пяти массовых долей соли в области 210–230 К.

долях NaCl. Падение стабильности (до 15–30 раз относительно чистого льда) происходит при очень малых массовых долях соли и достигает наибольшей глубины для $p \sim 0.001$. При дальнейшем росте доли NaCl вплоть до $p \sim 0.1$ стабильность смеси несколько растет, но все равно остается значительно ниже порога устойчивости для температуры $T < 215$ 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 его смесями на основе соли NaCl ведут себя при нагружении в условиях одноосного сжатия как вязкоупругие тела. При температуре 260–270 К энергия сжатия диссипирует в соленом льде в виде пластичного течения. Лишь в области $T < 260$ К соленый лед, как и чистый, приобретает взрывные свойства (рис. 2, *b*). Естественно полагать, что вязкоупругий переход при 245–260 К связан с выделившимися из ледяной смеси включениями фазы гидрогалита (NaCl · 2H₂O) (см., например, [17]).

Вид зависимости упругой стабильности соленого льда от температуры $P_c(T)$ при 215–260 К указывает, скорее всего, на термоактивационный характер процессов разрушений, инициирующих взрывной эффект Бриджмена [18]. Будем считать в первом приближении, что порог стабильности P_c пропорционален характерному упругому напряжению σ в теле $P_c \propto \sigma$. Температурные зависимости порогов упругих напряжений, при которых теряется механическая стабильность, имеют место, как при растяжении (см., например, [19–21]), так и при сжатии твердых тел [22], и могут быть найдены из

формулы Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp(U(\sigma)/kT).$$

Здесь $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$ — активационная энергия; U_0 — начальная барьерная энергия; $k \approx 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ — постоянная Больцмана; γ — структурно чувствительная величина, имеющая размерность объема на уровне атомарного; τ — время между моментом приложения нагрузки и моментом разрушения тел; $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12} \text{ s}$ — период тепловых колебаний атомов в конденсированных телах.

Тогда найдем зависимость порога $P_c(T)$ от температуры в виде

$$P_c(T) \approx [U_0 - kT \ln(\tau/\tau_0)] \gamma^{-1}. \quad (1)$$

Если полагать, что параметр γ слабо зависит от температуры, то точки экспериментальных зависимостей $P_c(T)$ для любых концентраций p в интервале 215–260 К (рис. 2, *b*) неплохо аппроксимируются формулой (1). Поскольку инициирование взрывного эффекта происходит при фиксированной скорости нагружения, то зададим время τ как постоянную величину на уровне 10^{-1} s . Тогда для ледяного раствора при каждой концентрации соли можно получить оценку величин U_0 и γ (табл. 1).

Энергии активации начального разрушения в соленом льде имеют значения в окрестности $U_0 \sim 0.61 - 0.67 \text{ eV}$. Это немного выше средней энергии $U_H \sim 0.5 \text{ eV}$ водородной связи в *I*-фазе льда при $T < 240 \text{ K}$ [23]. Однако значения U_2 могут быть ближе к U_H , если снизить τ до 10^{-3} s . В любом случае близость значений энергии

Таблица 1. Оценка величин U_0 и γ в зависимости от концентрации соли в ледяном растворе NaCl–H₂O

| p | U_0, eV | γ, nm^3 |
|--------|------------------|-----------------------|
| 0 | 0.67 | 0.19 |
| 0.0001 | 0.65 | 0.14 |
| 0.001 | 0.65 | 0.11 |
| 0.01 | 0.65 | 0.16 |
| 0.025 | 0.61 | 0.08 |
| 0.1 | 0.63 | 0.08 |

активации по порядку величины к U_H важна для понимания возможности термофлуктуационной природы начальных актов разрушений во взрывной нестабильности Бриджмена. Определенную информацию также можно извлечь из оценок величины γ для разных концентраций p . Значение активационного объема γ при росте p падает от 0.2 до 0.08 nm³. Эти значения несколько превосходят по величине элементарный активационный объем 0.03 nm³ молекулы воды. Необходимо понимать, что значения γ , полученные на основе усредненных пороговых величин P_c , могут быть не вполне корректны [24,25]. Представляется, однако, что последовательный ряд значений γ при изменении p может нести некоторую информацию об изменении структуры ледяных смесей. Например, снижение эффективного значения γ при росте p естественно связывать с увеличением доли кристаллитов соли NaCl в твердом растворе (с активационным объемом у кристаллитов NaCl в пределах $\gamma \sim 0.01\text{--}0.001 \text{ nm}^3$ [26]).

Таким образом, при температурах 215–260 К зависимость порога упругой стабильности соленого льда $P_c(T)$, очевидно, можно проинтерпретировать в рамках термофлуктуационной теории разрыва межатомных связей. Видно, однако, что при более низких температурах ($T < 215 \text{ K}$) на термофлуктуационные процессы, инициирующие потерю стабильности соленых ледяных смесей, накладываются какие-то дополнительные и очень существенные факторы. Низкотемпературное поведение соленого льда кардинально отличается от поведения аммоний-водных льдов [15], у которых упругая стабильность при добавлении аммония только возрастает.

Имеется конкуренция вкладов, противоположных по направлению воздействий на стабильность смесей практически на всех температурных участках. Причем особый интерес вызывают видимые при $T < 215 \text{ K}$ два участка с глубоким падением стабильности под влиянием слабых добавок ($p \sim 0.001$) соли и ослабление силы ее влияния посередине этого участка при 155–165 К. Удивителен также относительно слабый противоположный вклад в стабильность на тех же температурных участках при росте p от 0.01 до 0.1.

Аномально сильное влияние слабых концентраций соли на стабильность льда можно объяснить в первом приближении следующим образом. Известно [27], что

при любых концентрациях соли в растворе, вплоть до $p \sim 0.5$, при его замораживании до 228 К значительная доля ионов Na⁺ и Cl[−] остается не связанной в гидрогалит. В то же время вокруг свободных ионов Na⁺ и Cl[−] могут выстраиваться диполи молекул воды. При этом возможно образование объемных включений ориентированных диполей со второй, третьей и т.д. сферами влияния иона [28]. Причем в зависимости от концентрации соли и температуры раствора ионы Na⁺ и Cl[−] в нем могут „разрушать“ или „создавать“ вокруг себя ту или иную локальную структуру воды (см., например, [29]), а также изменять направление своей активности [30].

Можно предположить, что при застывании растворов микрообъемы включений с ориентированными диполями займут значительный общий объем льда. Причем структура включений в растворах NaCl–H₂O может быть, очевидно, менее стабильной, чем у чистого водяного льда. В результате лед может напомнить конденсированную среду с включениями типа „квасидырок“ в модели „швейцарского сыра“ [31]. В то же время при замерзании в области высоких давлений в растворах NaCl–H₂O происходят расслоения с образованием тонких прослоек кристаллов NaCl [32]. 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 μ , т.е. $\mu \propto P_c(p)$ (см., например, [33]). Таким образом, полученные необычные зависимости $P_c(p)$ от массовой доли соли во льду p уместно проинтерпретировать в рамках теории перколяции для упругих сеток [34]. Для фрактальных сеток можно искать относительное изменение упругих модулей μ , в том числе пороговых характеристик $P_c(p)$ в зависимости от доли p [35]. В частности, возможные изменения упругости, связанные с возникновением фрактальных сеток с прослойками фаз и гидрогалита при небольших концентрациях (тенденция далее обозначена индексом $i = 1$) и кристаллов соли при больших концентрациях ($i = 2$) опишем отношением

$$\mu_i \propto (p - p_c)^{\beta_i}, \quad p \geq p_c. \quad (2)$$

Здесь β_i — критический индекс и p_c — доля на пороге перколяции. Тенденция ($i = 3$) связана с упругой стабильностью самого водяного льда, находящегося в перегородках между „квасидырками“. Падение упругости водяного льда будем описывать перколяционным отношением вида

$$\mu_3 \propto (p - p_c)^{\beta_3}, \quad p \geq p_c. \quad (3)$$

В первом и втором случаях отношения записаны для $p \geq p_c$, поскольку при любой доле соли ледяная смесь имеет некоторую не нулевую упругость (рис. 2). Вид отношения, которое сможет описать эффективную упругость соленого льда, зависит от параллельного или последовательного вклада типов перколяции. Поэтому

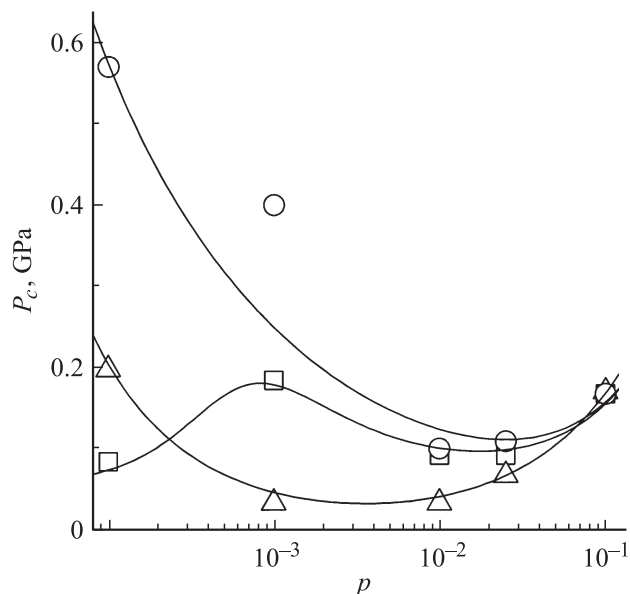


Рис. 3. Зависимости порогов стабильности от массовых долей NaCl во льду $P_c(p)$ при температуре 225 (□), 200 (△) и 167 К (○). Сплошными кривыми показаны аппроксимации экспериментальных точек отношениями (6) и (7).

далее уместно воспользоваться аналогией для обобщенной проводимости параллельных и последовательных проводников с соответствующими схемами замещения (см., например, [36]). Для параллельной схемы эффективная упругость имеет вид

$$\mu \sim \sum_i \mu_i, \quad (4)$$

для последовательной:

$$\mu \sim \left(\sum_i \mu_i \right)^{-1} \prod_i \mu_i. \quad (5)$$

Причем можно использовать и комбинации схем замещения.

Отношения (4) и (5) и их комбинации подгонялись к точкам, взятым на экспериментальных зависимостях $P_c(T)$ при характерных температурах 225, 200 и 167 К для пяти значений концентрации. В итоге было найдено, что при температуре 225 К наилучшее согласие (рис. 3) достигается при аппроксимации экспериментальных точек зависимостью $P_c(p)$, которая соответствует следующей комбинации последовательной и параллельной схем замещения:

$$P_c \propto \mu \sim \mu_2 + \mu_1 \mu_3 (\mu_1 + \mu_3)^{-1}. \quad (6)$$

Это означает, вероятнее всего, что сетка на основе гидрогалита встроена в сетку фазы водяного льда, находящегося в перегородках между „квазидырками“. В то же время сетка кристаллов NaCl упруго перколирует „параллельно“ двум другим.

Аналог отношения (6), как оказалось, при замене P_c на температуру T_c позволяет аппроксимировать экспериментальные точки на кривых $P_c(T)$, соответствующие температурам вязкоупругого перехода T_i , в области 245–260 К и максимумов стабильности T_m при 210–230 К (рис. 2, b). Причем длина температурного интервала $\Delta T_c(p) = T_i(p) - T_m(p)$ между этими критическими точками в зависимости от доли соли имеет вид, показанный на рис. 4, с максимумом при $p \approx 0.005$. Замена P_c на температуру T_c , в корреляционных отношениях (2)–(6), кстати, вполне обоснованна, ибо обе величины связаны с термодинамическими параметрами веществ. Ранее найдена четкая корреляция концентрационных зависимостей порога возбуждения взрывного эффекта $P_c(p)$ и температуры плавления $T_c(p)$ в зависимости от концентрации компонента в твердом растворе [37]. Становится понятным, в частности, почему значения температуры найденных здесь вязкоупругих переходов в растворах NaCl–H₂O находятся в основном выше границы T_c формирования гидрогалита [17]. Хотя, как известно [38], упругие модули при застывании водного раствора соли резко растут практически при $T_c \approx 250$ К. Найденный здесь вязкоупругий гистерезис, очевидно, связан с определенной стойкостью сеток гидрогалита, встроенных в сетки прослоек льда при отогреве твердого ледяного раствора.

Для температуры 200 и 167 К хорошее согласие достигалось в параллельной схеме замещения, но только лишь для двух сеток: с прослойками кристаллитов NaCl

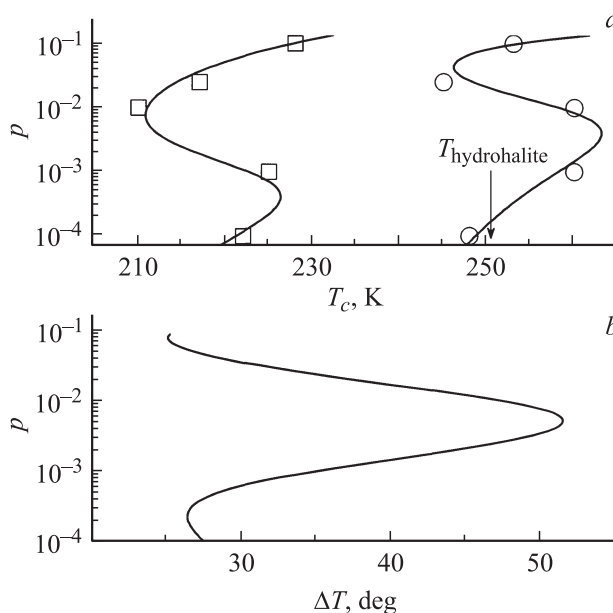


Рис. 4. a — зависимости порогов значений температуры от массовых долей NaCl во льду $T_c(p)$ для вязкоупругого перехода в области 245–260 К (○) и максимумов стабильности $T_m(p)$ в области 210–230 К (□). Сплошными кривыми показаны аппроксимации экспериментальных точек отношением (6). Граница образования гидрогалита показана стрелкой. b — зависимость $\Delta T(p) = T_i(p) - T_m(p)$.

Таблица 2. Значения критических индексов β_i и соответствующие им топологические размерности упругих сеток в ледяном растворе NaCl–H₂O для трех характерных значений температур

| T, K | Гидрогалит | | Кристаллиты NaCl | | Водяной лед | |
|--------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| | β_1 | размерность | β_2 | размерность | β_3 | размерность |
| 225 | 1.39 ^a | 2D | 0.99 ^a | 2D | 0.65 ^c | 3D |
| 200 | | | 1.10 ^b | 2D | 1.40 ^c | 2D |
| 167 | | | 0.90 ^b | 2D | 0.35 ^c | 3D |

Примечание: a — [35]; b — [39]; c — [40].

и фазой водяного льда, находящегося между „квазидырками“

$$P_c \propto \mu \sim \mu_2 + \mu_3. \quad (7)$$

Скорее всего, эти перколяционные сетки могут поддерживать упругость ледяной смеси, в определенной степени, независимо друг от друга. Полученные для указанных температур значения β_i и возможные для них размерности фрактальных кластеров сведены в табл. 2.

На основе полученных данных можно сделать несколько предположений, касающихся структуры упругих сеток, формирующихся при тех или иных параметрах P – T в ледяной смеси непосредственно перед взрывной нестабильностью. Далее будем использовать уместные соответствия значений критических индексов β_i и топологических размерностей упругих 2D- и 3D-сеток, найденных в работах [35,39,40]. Так, в интервале значений 210–240 К, скорее всего, первичный рост упругости ледяной смеси при $p \leq 0.001$ обеспечивается за счет перколяции по 2D-сетке (двумерная топологическая размерность связанной решетки [35]) гидрогалита. Дальнейший рост доли соли в диапазоне $0.01 \geq p \geq 0.001$ приводит к снижению эффективной упругости смеси за счет истончения 3D-сетки (трехмерная топологическая размерность связанной решетки [35]) водяного льда между „квазидырками“. При долях $p \geq 0.01$ стабильность смеси снова растет, но уже за счет роста 2D-сеток, состоящих из выделений кристаллитов NaCl вблизи поверхности „квазидырок“. Возможность выталкивания ионов Na⁺ и Cl[–] на поверхность зерен H₂O льда при их кристаллизации из раствора NaCl–H₂O, продемонстрирована в молекулярно-динамических расчетах [41].

Из рис. 3 и табл. 2 видно, что на участке температур 175–215 К отсутствует первоначальный рост упругости за счет фазы гидрогалита. При этом по двум коррелирующим со сдвигом кривым (рис. 4, a) видно, что при меньших значениях температуры „хвост“ кривой, ответственной за вклад гидрогалита, вырождается. Возможно, это значит, что в тонких перегородках между „квазидырками“ при 175–215 К фаза гидрогалита отсутствует. Здесь при малых долях $p \leq 0.001$ упругая перколяция может остаться только в 2D-сетках тонких перегородок водяного льда. При $p \geq 0.01$ упругость смеси снова растет, но уже за счет 2D-сетки кристаллитов NaCl. Аномальность поведения гидратов солей типа NaCl · 2H₂O

может наблюдаться и в других P – T условиях, в областях, близких к границам фазовых и полиморфных превращений при высоких давлениях при относительно высоких температурах (см., например, [42]).

На участке температур 150–175 К при малых долях $p \sim 0.001$ влияние „квазидырок“ на стабильность более слабое, чем на соседних участках. Причем упругая перколяция при $p \leq 0.001$ существует в 3D-сетке водяного льда. Более сильное падение стабильности имеется лишь при долях соли, на порядок больших, чем на предыдущем участке температур. При $p \geq 0.01$ упругость смеси растет по 2D-сетке кристаллитов NaCl, так же как и на соседнем участке температур, но этот рост относительно небольшой. Очевидно, что такое поведение показателей упругой перколяции здесь обусловлено неупорядоченностью структуры в водяной матрице вблизи границы фазового перехода IX–II. Для $T < 150$ К затруднительно получить определенные значения β_i , однако ясно, что и на этом участке имеется конкуренция механизмов упругой перколяции.

При более детальной интерпретации полученных особенностей с соленым льдом необходимо учитывать также возможность проявления мультипликации давлений в системе одноосного сжатия между наковальнями [18].

Заключение

Таким образом, в работе найдена аномально низкая упругая стабильность слабосоленого льда при температурах от 100 до 215 К (с наибольшим влиянием при массовых долях соли NaCl $0.001 \leq p \leq 0.01$). Из анализа результатов на основе теории перколяции для упругих сеток следует, что природа обнаруженной аномально низкой упругости слабосоленого льда при низкой температуре (в 15–30 раз ниже, чем у чистого водяного льда) может быть связана с практическим отсутствием при низких температурах от 100 и до 215 К упругой фрактальной сетки на основе гидрогалита (кристаллогидрата на основе NaCl). Тенденцию связывания соли в гидрат при довольно низких температурах (ниже 215 К), видимо, начинает превосходить еще более мощная (возникающая на стадии заморозки) „разрушающая“ гидрогалит сила. Скорее всего, эта сила может быть связана с выстраиванием плотных слоев молекулярных диполей

воды вокруг свободных ионов Na^+ и Cl^- . Концентрические наслоения ориентированных диполей с ослабленными внутри таких объектов структурами твердого ледяного раствора можно рассматривать как „квазидырки“, вырезанные в водном льде при низких температурах. В результате лед может напоминать гетерогенную конденсированную среду, которую можно представлять моделью „швейцарского сыра“, плотно наполненную „квазидырками“. В итоге может возникать сверхнизкая упругая стабильность слабосоленого льда, которая поддерживается в основном лишь за счет истонченной сетки прослоек водяного льда между „квазидырками“. Причем формирующаяся при довольно больших концентрациях соли фрактальная сетка кристаллитов NaCl , очевидно, дает относительно слабый вклад в общую упругость льда.

Произведенный здесь анализ структуры соленого льда при разных температурах и концентрациях NaCl , основанный на теории перколяции для упругих фрактальных сеток, не представляется окончательным и может быть уточнен специальными экспериментальными методами. Тем не менее из представленного анализа видно, что он не имеет явных противоречий с экспериментальными данными при всех рассмотренных температурах. Это позволяет оценить степень реальности наблюдаемого явления и понять его основные причины.

Вода с малыми концентрациями солей на уровне $p \leq 0.01$ в любом агрегатном состоянии характеризуется как пресная и содержится не только в различных естественных водоемах, но и в ледяных куполах Антарктиды и Гренландии. Поскольку в природе основная часть льда в ледниках находится в состоянии неоднородного сжатия, на уровне давлений, использованных в данной работе, то найденные здесь эффекты могут быть интересными и для соответствующих геофизических, а также астрономических приложений. Кроме того, полученные данные о концентрационной зависимости упругой стабильности льда при низких температурах можно использовать для эффективного управления производством газов (водяного пара, водорода и кислорода и радикалов на их основе) в генераторах микро- и нанофрагментов.

Список литературы

- [1] *Bridgman P.W.* // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. P. 597.
- [2] *Mishima O., Stanley H.E.* // Nature. 1998. Vol. 396. P. 329.
- [3] *Shaw G.H.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 5862.
- [4] *Shimizu H., Nabetani T., Nishiba T.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 10. P. 6107.
- [5] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 9. С. 1.
- [6] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 23. С. 15.
- [7] *Федоров В.Т., Хоконов Х.Б.* // ДАН СССР. 1988. Т. 300. Вып. 5. С. 1126.
- [8] *Ярославский М.А.* Реологический взрыв. М.: Наука, 1982. 193 с.
- [9] *Bridgman P.W.* // Phys. Rev. 1935. Vol. 48. N 15. P. 825.
- [10] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 43.
- [11] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 53.
- [12] *Постников В.С.* // УФН. 1954. Т. 53. Вып. 1. С. 87.
- [13] *Weeks W.F.* // J. Glaciol. 1962. Vol. 4. P. 25.
- [14] *Schulson E.M., Nikolayev O.Y.* // J. Geophys. Res. 1995. Vol. 100(B11). P. 22 383.
- [15] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 4. С. 276.
- [16] *Савельев Б.А.* Физика, химия, и строение природных льдов и мерзлых горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1971. 506 с.
- [17] *Franks F.* // Pure Appl. Chem. 1993. Vol. 65. P. 2527.
- [18] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. Вып. 8. С. 482.
- [19] *Zhurkov S.N.* // J. Fract. Mech. 1965. Vol. 1. P. 311.
- [20] *Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А.* // ДАН СССР. 1981. Т. 259. Вып. 6. С. 1350.
- [21] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И.* // УФН. 1972. Т. 106. Вып. 2. С. 193.
- [22] *Фатеев Е.Г., Хан В.П.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 20. С. 51.
- [23] *Hatman D.R.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 10 157.
- [24] *Слуцкер А.И.* // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 777.
- [25] *Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гиляров В.Л.* и др. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 9. С. 1608.
- [26] *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Иволгин В.И.* и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 82.
- [27] *Cho H., Shepson P.B., Barrie L.A.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 11 226.
- [28] *White J.A., Schweigler E., Galli G.* et al. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 4668.
- [29] *Corradini D., Gallo P., Rovere M.* // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128. P. 244508.
- [30] *Крестов Г.А.* Термодинамика процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
- [31] *Halperin B.I., Feng S., Sen P.N.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 2391.
- [32] *Frank M.R., Scott H.P., Maglio S.J.* et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 2008. Vol. 170. P. 107.
- [33] *Sahimi M., Arbabi S.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 608.
- [34] *Kantor Y., Webman I.* // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52. P. 1891.
- [35] *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to Percolation Theory. London: Taylor and Francis. 192 p. 1994.
- [36] *Hattoria Y., Ushiki H., Engl W.* et al. // Physica A. 2005. Vol. 353. P. 29.
- [37] *Хан В.П., Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 8. С. 81.
- [38] *Spetzler H., Anderson D.L.* // J. Geophys. Res. 1968. Vol. 73. P. 6051.
- [39] *Straley J.P.* // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. P. 5733.
- [40] *Arbabi S., Sahimi M.* // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. P. 725.
- [41] *Vrbka L., Jungwirth P.* // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 148 501.
- [42] *Mirwald W.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 124 715.
- [43] *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* // Nature. 1998. Vol. 391. P. 268.