

06.1;06.5;05.1

Упрочнение поликристаллического льда наночастицами диоксида кремния

© Ю.И. Головин^{1,2}, А.А. Самодуров¹, В.В. Родаев¹, А.И. Тюрин¹, Д.Ю. Головин¹, С.С. Разливалова¹, В.М. Бузник^{1,2}

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

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: yugolovin@yandex.ru, nano@tsutmb.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2023 г.

Принято к публикации 6 апреля 2023 г.

Описаны результаты модификации ледовой матрицы нанодисперсными частицами SiO₂. Шестикратное уменьшение размера зерна при их концентрации 10 wt.% привело к упрочнению при испытании на одноосное сжатие в 2.5 раза при одновременном росте энергоёмкости разрушения более чем на порядок величины.

Ключевые слова: поликристаллический лед, механические свойства, зеренная структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55532.19542

Широкомасштабное освоение Арктики, запланированное государственной стратегией развития РФ, нуждается в большом количестве дешевых строительных материалов, не требующих завоза с „большой земли“. Самые доступные из них в условиях Крайнего Севера — вода, снег, лед и другие геоматериалы. Лед и снег обладают многими достоинствами: помимо их повсеместной доступности это возобновляемые, как правило, экологически чистые материалы с малой плотностью, не требующие утилизации после окончания эксплуатации, как многие традиционные строительные материалы. Однако в этом качестве они имеют ряд недостатков: низкую прочность и вязкость разрушения, высокую хрупкость и скорость ползучести [1,2].

Северные народы упрочняли свои зимние жилища из снега и льда — иглу — ягелем и мхом многие века [3]. Упрочнением льда с инженерных позиций начали заниматься систематически около 100 лет тому назад в связи со строительством зимних дорог, переправ, плавучих аэродромов и т. п. При этом в качестве упрочняющих добавок чаще всего использовали отходы местной деревообрабатывающей промышленности (ветки, щепу, стружки, опилки), минеральные геоматериалы (песок, гальку, щебенку, аллювий) [4,5], а в лабораторных условиях — природные и синтетические микроволокна [6–10].

Упрочнение льда макроразмерными местными армирующими компонентами интуитивно понятно, общедоступно и почти не удорожает ледовый композит. Но оно имеет ряд ограничений как со стороны механических характеристик, так и с точки зрения экологии. По результатам использования макродобавок и микроволокон было довольно быстро выяснено, что прочность ледового композита с небольшим содержанием таких компонентов ($\lesssim 3\text{--}10\text{ wt.}\%$, что актуально для Арктики) невозможно увеличить радикально, если не увеличить тем или иным способом механические свойства самой

ледовой матрицы. Однако до сих пор отсутствуют системные данные относительно возможностей упрочнения льда за счет изменения его микроструктуры путем введения водонерастворимых наночастиц (НЧ) вместо макрополннителей, микроволокон или в дополнение к ним. Использование НЧ открывает перспективы активирования большого числа микромеханизмов упрочнения матрицы поликристаллического льда (см. обсуждение в конце настоящей работы). Такая стратегия и подходы ранее никогда не рассматривались применительно к упрочнению льда.

В работе исследуется возможность упрочнения матрицы льда путем введения в дистиллированную воду изометрических НЧ синтетического диоксида кремния (SiO₂). С одной стороны, SiO₂ выбран нами как инертный модельный материал, а с другой — как практически интересный, имеющий неограниченные запасы сырья (песок, аллювий), повсеместно доступного и экологически чистого.

Прекурсоры ледовых нанокмозитов — суспензии с содержанием НЧ SiO₂ с в диапазоне от 0.003 до 10 wt.% — были получены введением в бидистиллированную воду соответствующих навесок нанопорошка SiO₂ (Aldrich, США) с заявленным производителем размером частиц 10–20 nm. Полученные смеси обрабатывались до состояния стабильной суспензии ультразвуком мощностью 100 W, частотой 20 kHz с помощью зондового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750 (Sonics & Materials, США). Для предотвращения разогрева суспензии процесс обработки состоял из десяти циклов по 10 s с паузами между ними 50 s. Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что форма используемых для приготовления суспензий НЧ SiO₂ близка к сферической, а их размер соответствует заявленным производителем значениям. Формирование образцов льда и ледовых композитов (ЛК) в виде призм

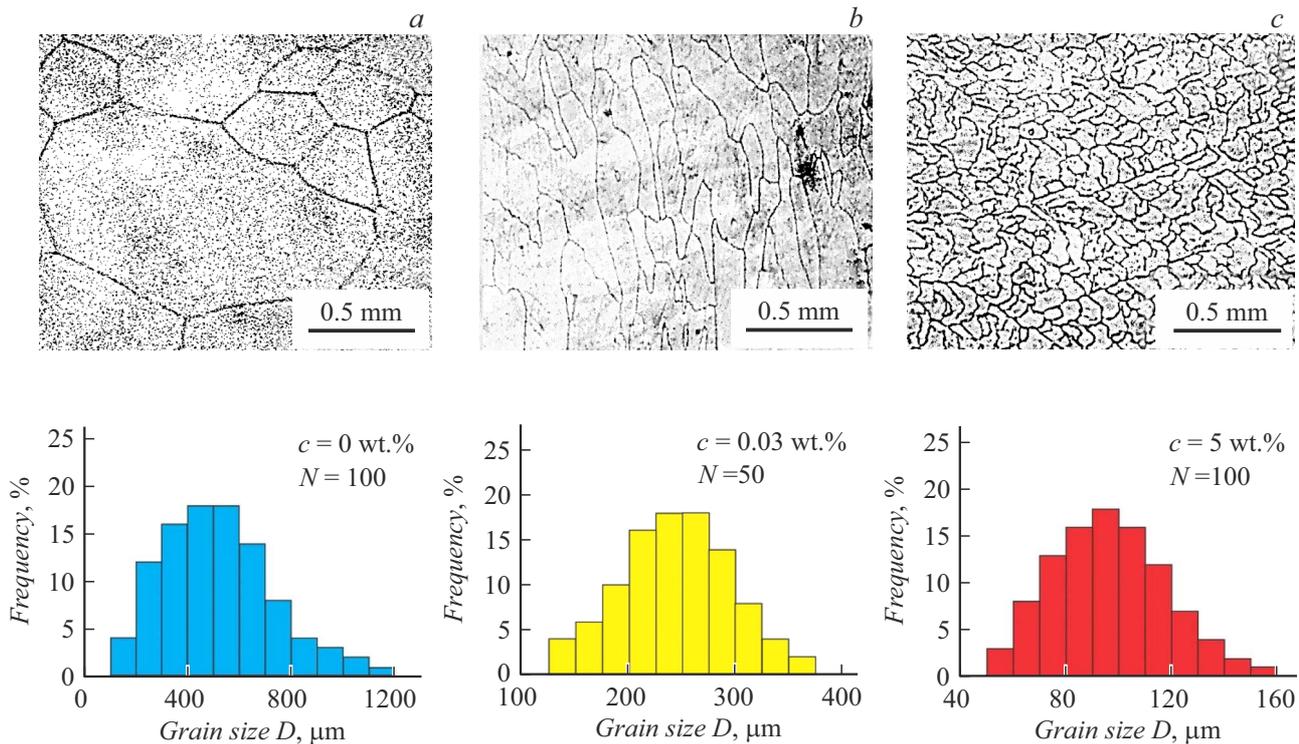


Рис. 1. Микроструктура (вверху) и распределение по размеру зерен (внизу) для чистого пресноводного поликристаллического льда и ЛК в зависимости от содержания в них наночастиц диоксида кремния c . a — чистый лед, b — ЛК ($c = 0.03$ wt.%), c — ЛК ($c = 5$ wt.%). N — суммарное число измеренных зерен.

размером $10 \times 10 \times 20$ mm осуществлялось при температуре -10°C в морозильной камере во фторопластовых кюветах, содержащих 48 отдельных ячеек.

Исследование микроструктуры образцов льда и ЛК проводилось методами оптической микроскопии в отраженном свете с использованием инвертированного металлографического микроскопа (Axio Observer Carl Zeiss, Германия), снабженного съемной термокамерой с регулируемым принудительным охлаждением и оснащенной системой цифрового захвата и анализа изображения. Это позволяло проводить исследования микроструктуры образцов льда и ЛК при температуре T до -50°C . Для выявления зеренной микроструктуры использовались две методики: теплового травления и декорирования границ зерен примесными агрегатами.

Механические испытания льда и ЛК методом одноосного сжатия были проведены на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (MTS, США). Она была укомплектована камерой-термостатом (651 Environmental chamber), в рабочее пространство которой введены концы силовых плунжеров. Термостабилизация рабочего объема и образца при экспериментах обеспечивалась парами жидкого азота, поступающими из сосуда Дьюара. Перед испытаниями рабочий объем камеры термостатировали при заданной температуре. Затем между плунжерами помещали охлажденный в холодильнике до той же температуры

образец и выдерживали 10–20 min для выравнивания всех температур в термостатируемом объеме. После этого проводились механические испытания образцов при $T = -10^\circ\text{C}$. Абсолютная скорость деформирования составляла 4.8 mm/min, что соответствовало скорости относительной деформации $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹. Выбор указанных значений размеров образцов, T и $\dot{\epsilon}$ определялся тем, что они лежат примерно посередине весьма широких интервалов слабой зависимости (или ее полного отсутствия) прочности льда от этих условий испытаний [1,2].

Из типичных оптических изображений микроструктуры чистого льда и ЛК (верхний ряд фрагментов на рис. 1, a – c) следует, что с ростом концентрации НЧ SiO₂ размеры зерен в ЛК уменьшаются. Как известно, при кристаллизации из большого объема спокойной воды при наличии вертикально направленного градиента температуры (например, при замерзании водоемов) во льду образуется преимущественно столбчатая зернистая структура [1,2,5]. Длинные оси зерен направлены вдоль градиента температуры (вертикально). В работе реализовывался именно такой тепловой режим кристаллизации, за исключением того, что градиент температуры был направлен не сверху вниз, как в природе, а снизу вверх — от холодного дна кристаллизатора к теплой воде (сверху кювета с ячейками была теплоизолирована). В качестве типичных примеров получающейся текстуры в верхней части на рис. 1, a и c показана зеренная

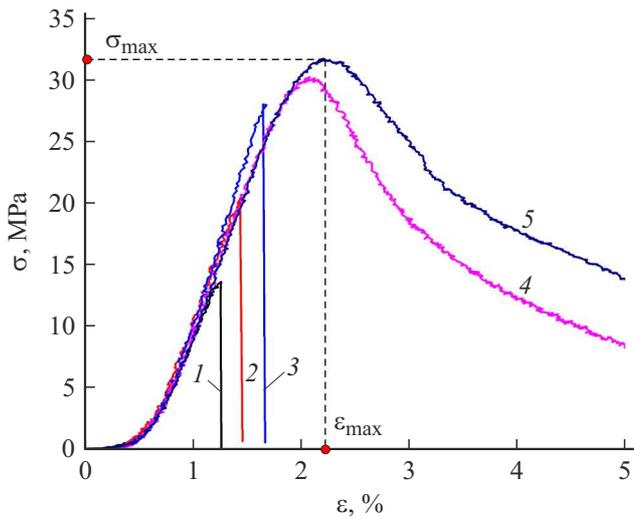


Рис. 2. Типичные диаграммы нагружения для чистого льда (1) и ЛК при $c = 0.1$ (2), 1 (3), 5 (4) и 10 wt.% (5). σ и ϵ — инженерные напряжения и деформации соответственно.

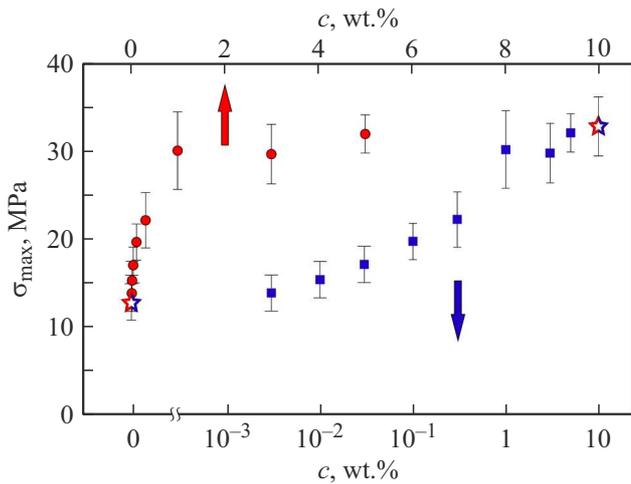


Рис. 3. Зависимость σ_{\max} при одноосном сжатии композиций льда от концентрации c наночастиц SiO_2 в суспензии. Звездочками обозначены общие положения крайних экспериментальных точек на линейной и логарифмической шкале концентраций НЧ для чистого льда при $c = 0$ wt.% и ЛК при $c = 10$ wt.%.

структура поперек длинных осей зерен, а на рис. 1, b — вдоль них.

Из рис. 1, $a-c$ (нижний ряд фрагментов) видно, что в чистом льде распределение зерен по размерам (их характерный размер D определялся как среднее арифметическое двух значений во взаимно перпендикулярных направлениях) имело большую ширину (от ~ 100 до $\sim 800 \mu\text{m}$) и наиболее вероятное значение $D_m = 500 \pm 50 \mu\text{m}$. Введение наночастиц SiO_2 помимо измельчения зерен приводило к сужению распределения вследствие полного исчезновения зерен с $D \gtrsim 400 \mu\text{m}$. Так, при увеличении c от 0.03 до 10 wt.% величина

D_m падала в 2.9 раза (с 240 ± 20 до $80 \pm 20 \mu\text{m}$), а по сравнению с чистым льдом — в 6 раз.

Диаграммы нагружения образцов чистого льда и ЛК с различным содержанием SiO_2 представлены на рис. 2, а зависимости максимального напряжения сжатия в образце σ_{\max} от c в линейной и полулогарифмической шкалах — на рис. 3. Ввиду малой величины накапливаемой деформации вплоть до достижения максимально выдерживаемых образцом напряжений все данные, указанные на графиках и в тексте, приводятся в инженерных значениях напряжений и деформаций. Из этих рисунков следует, что наиболее сильное изменение прочности ЛК происходит в диапазоне c от 0.01 до 1 wt.%. При этом прочность ЛК увеличивалась в 2.5 раза. При дальнейшем увеличении c рост σ_{\max} становился малозначительным, но энергия до полного разрушения возрастала более чем на порядок величины, т. е. в области $c = 1-10$ wt.% SiO_2 происходил хрупко-вязкий переход.

Рассмотрим возможные механизмы наблюдавшегося упрочнения льда наночастицами SiO_2 . Уменьшение размеров зерен поликристаллического льда с увеличением концентрации НЧ очевидно связано с ростом количества центров гетерогенного зарождения кристаллитов в объеме образца. Универсальное зернограничное упрочнение вследствие этого, как известно, может быть описано эмпирическим соотношением Холла–Петча [1,2]:

$$\sigma_{\max} = A + B/D^n, \quad (1)$$

где A , B и $n \approx 0.5$ в первом приближении можно считать константами материала. Похожим соотношениям подчиняется торможение размножения и движения дислокаций в плоскостях базисного скольжения в результате дисперсионного упрочнения, прорыва дислокационного скопления через границу зерна (при этом n может лежать в диапазоне от 0.3 до 0.8). Вследствие высокой хрупкости льдов (вязкость разрушения чистого льда примерно на порядок ниже, чем у силикатных стекол) в них возможно образование микротрещин (преимущественно по границам зерен). Наиболее вероятная длина этих хрупких микротрещин совпадает с размером зерен, поэтому уменьшение D может привести к упрочнению в соответствии с соотношением Гриффитса

$$\sigma_{\max} = C/D^{1/2}, \quad (2)$$

где $C = (2E\gamma)^{1/2}$. Здесь E — модуль Юнга, γ — эффективная поверхностная энергия.

Чтобы сделать выбор между упомянутыми выше возможностями упрочнения с помощью НЧ, которые характеризуются похожими закономерностями, экспериментальная зависимость $\sigma_{\max} = f(D_m)$, выявленная в работе, аппроксимировалась по алгоритму Левенберга–Марквардта [11] с использованием различных пробных функций. Аппроксимация с помощью соотношения (1) дает отрицательные значения A с очень большой стандартной ошибкой ($A = -10 \pm 60$), что не несет физического смысла (здесь A имеет размерность

МРа). При этом финальное значение величины суммы квадратов остатков $SSR = 47.8$. Фиксирование $A = 0$ и двухпараметрическая аппроксимация дают величину $n = 0.54 \pm 0.07$ при $SSR = 48.9$. Ввиду того что полученный оптимальный показатель степени n в пределах погрешности совпадает с теоретическим значением $1/2$, проведена двухпараметрическая аппроксимация функцией (1) с фиксированным значением $n = 0.5$. Она дала значение $A = -2 \pm 3$ при $SSR = 48.5$, т.е. в пределах точности определения и в сопоставлении с σ_{\max} величина $A \approx 0$. Аппроксимация однопараметрической функцией (2) (т.е. при $A = 0$) дает $SSR = 50.9$. Из результатов описанных выше аппроксимаций следует, что в пределах погрешности эксперимента первый член в выражении (1) можно полагать пренебрежимо малым, а показатель степени при D — близким к $1/2$. Это дает возможность сделать вывод, что доминирующим процессом, лимитирующим прочность испытанных образцов льда и ЛК, являются старт и развитие микротрещин по границам зерен.

Таким образом, в работе показано, что добавление в лед высокодисперсных (10–20 nm) наночастиц SiO_2 в количестве до 10 wt.% приводит к уменьшению среднего размера зерен в 6 раз и упрочнению ледового композита при испытании на одноосное сжатие в 2.5 раза. Наиболее быстрое приращение прочности (до 2 раз) происходит в диапазоне изменения концентрации наночастиц SiO_2 от 0.01 до 1 wt.%.

Путем сравнения точности аппроксимации экспериментальных данных методом Левенберга–Марквардта по формулам Холла–Петча и Гриффитса показано, что наиболее вероятным доминирующим механизмом упрочнения является уменьшение длины гриффитсовских межзеренных трещин, которое обусловлено уменьшением среднего размера зерен при увеличении концентрации НЧ. Более детальное выяснение микромеханизмов модификации механических характеристик льда и ЛК с помощью высокодисперсных НЧ и их упрочняющего потенциала требует проведения системных экспериментальных исследований с использованием НЧ различной природы, морфологии, размеров и концентрации. Они будут проведены в ближайшее время, что позволит добавить в арсенал традиционных методов упрочнения льда макрокомпонентами и микроволокнами новый набор методов и средств модификации механических свойств самой ледовой матрицы.

Благодарности

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 22-19-00577).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.U. Arenson, W. Colgan, H.P. Marshall, in *Snow and ice-related hazards, risks, and disasters* (Elsevier Inc., 2015), p. 35–75. DOI: 10.1016/B978-0-12-394849-6.00002-0
- [2] E.M. Schulson, P. Duval, *Creep and fracture of ice* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [3] A. Pronk, N. Vasiliev, J. Belis, in *3rd Int. Conf. on structures and architecture (ICSA 2016)* (CRC Press Taylor & Francis Group, London, 2016), p. 339–347.
- [4] N.R. Vasiliev, A.D.S. Pronk, I.N. Shatalina, F.H.V.T. Janssen, R.W.G. Houben, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **115**, 56 (2015). DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.03.006
- [5] F.H.M.E. Janssen, R.W.G. Houben, *Reinforced ice structures* (Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2013).
- [6] G.A. Nuzhnyi, V.M. Buznik, D.V. Grinevich, D.N. Landik, R.N. Cherepanin, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, **11** (1), 103 (2020). DOI: 10.1134/S207511332001027X
- [7] Y. Wu, X. Lou, X. Liu, A. Pronk, *Mater. Struct.*, **53** (2), 29 (2020). DOI: 10.1617/s11527-020-01463-2
- [8] X. Liu, Y. Wu, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **192** (2), 103381 (2021). DOI: 10.1016/j.coldregions.2021.103381
- [9] X. Lou, Y. Wu, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **194**, 103458 (2022). DOI: 10.1016/j.coldregions.2021.103458
- [10] J. Xie, M.-L. Yan, J.-B. Yan, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **206**, 103751 (2023). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103751
- [11] 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, 1992).