

06.1;06.5;05.1

Упрочнение льда совместным действием добавки поливинилового спирта и ультрадисперсных наночастиц диоксида кремния

© Ю.И. Головин^{1,2}, А.А. Самодуров¹, В.В. Родаев¹, А.И. Тюрин¹, Д.Ю. Головин¹, С.С. Разливалова¹, В.М. Васюков¹, 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: tyurinalexander@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2023 г.

В окончательной редакции 9 октября 2023 г.

Принято к публикации 29 октября 2023 г.

Представлены результаты упрочнения льда путем легирования поливиниловым спиртом в концентрации от $3 \cdot 10^{-3}$ до 1.5 wt.% и ультрадисперсными (~ 10 nm) наночастицами диоксида кремния с концентрацией $3 \cdot 10^{-1}$ wt.%, вводимыми порознь и совместно в дистиллированную воду перед ее кристаллизацией. Методом одноосного сжатия установлены концентрационные зависимости пиковых напряжений, неупругой деформации и работы разрушения. Совместное действие двух видов примеси оказывало более сильное влияние, чем действие каждой из них в отдельности.

Ключевые слова: лед, механические свойства, ледовые композиты, наночастицы.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.02.56980.19669

В ряде стран (Россия, Китай, США и др.) приняты государственные программы освоения Арктики, Луны и Марса. В связи с этим интерес ко льду как перспективному строительному материалу, который не нужно завозить с „большой земли“ и утилизировать в конце срока службы сооружения, непрерывно возрастает [1]. Лед обладает и другими достоинствами: в северных широтах он повсеместно доступен в холодное время года, его источники (вода, холод) возобновляемы, он экологически безопасен, не горюч, обладает низкой плотностью и не труден для любого вида обработки.

Однако лед как строительный материал обладает рядом существенных недостатков: низкой прочностью и вязкостью разрушения, склонностью к ползучести и возгонке [2,3]. В связи с этим несколько десятков лет ведутся поиски подходов и методов упрочнения льда [4]. В последние годы они интенсифицировались ввиду разработки планов строительства обитаемых станций на Луне и Марсе, в том числе изо льда [5,6]. Наличие водного льда в приполярных областях Луны и Марса и намного более низкая температура, чем в Арктике, делающая лед прочнее, благоприятствуют его использованию в качестве строительного материала.

Для улучшения механических характеристик льда обычно в воду перед замораживанием вносят различные добавки: от растворов полимеров [7,8] и суспензий наночастиц (НЧ) [9–11] до микроволокон различного состава [12,13] и макрокомпонентов [14]. В подавляющем большинстве случаев вводился один вид добавки с характерным размером в диапазоне от молекулярного до макроскопического. Такие добавки, взятые в отдельности, действуют на различные элементы структуры льда разного масштабного уровня (от молекул воды до ледовой

матрицы в целом). Это обеспечивает упрочнение льда в 2–4 раза (в редких рекордных случаях до 5–6 раз), что уже сейчас позволяет возводить из ледовых композитов (ЛК) довольно крупные сооружения. В частности, из упрочненного опилками ЛК — пайкрита — были построены прототип авианосца и куполообразные здания размерами в десятки метров [15–17].

Однако достигнуть радикального (хотя бы на порядок величины) упрочнения льда путем введения макро- и микромасштабных добавок так и не удалось. Они действуют в ЛК как армирующие компоненты, не меняя микроструктуру слабой матрицы — самого льда. Между тем теоретическая прочность бездефектного льда составляет около $10^{-1} E_d \approx 1$ GPa [18] (здесь $E_d \approx 10$ GPa — динамический модуль Юнга), что превышает экспериментальные значения на два-три порядка величины. Таким образом, имеется большой и пока не использованный резерв для дальнейшего упрочнения льда путем модификации его микроструктуры. Одновременное введение в прекурсор ЛК двух и более разномасштабных добавок различного химического состава и размеров может дать труднопредсказуемые комбинированные эффекты.

Цель настоящей работы заключается в модификации структуры льда введением в дистиллированную воду порознь и совместно поливинилового спирта (PVA) и ультрадисперсных НЧ диоксида кремния (SiO_2) в небольших концентрациях (< 2 wt.%), а также в установлении концентрационных зависимостей максимально достижимого напряжения, необратимой деформации и работы разрушения полученных ЛК при одноосном сжатии.

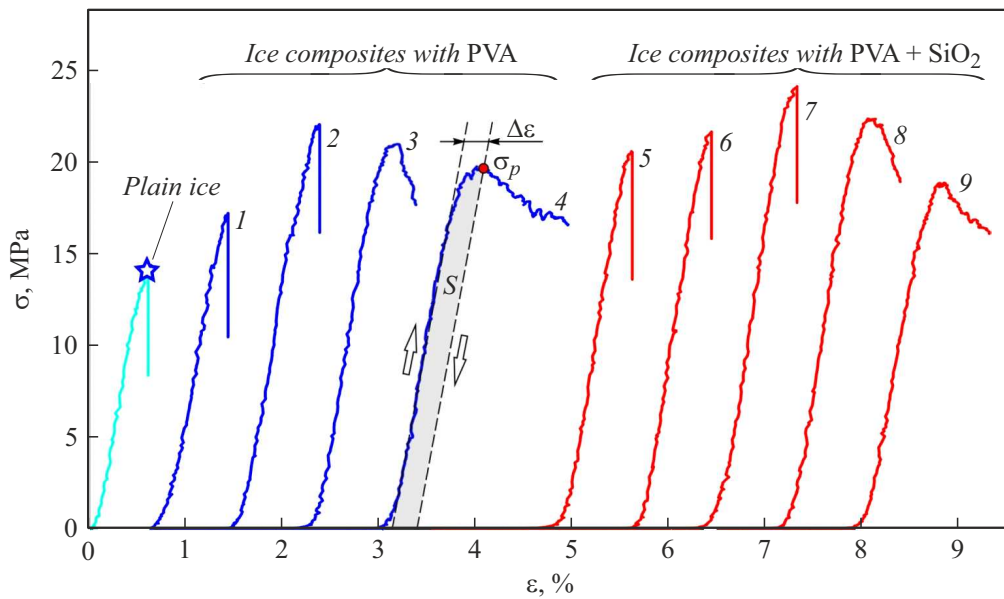


Рис. 1. Типичные диаграммы нагружения σ – ε для чистого льда (кривая со звездочкой), ЛК только с PVA (кривые 1–4 с концентрациями PVA, равными 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$, 1.5 wt.% соответственно) и ЛК с PVA+SiO₂ (кривые 5–9 с концентрациями PVA, равными 0, 10^{-2} , 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$, 1.5 wt.% соответственно). S — площадь, пропорциональная удельной работе A , затрачиваемой до достижения пикового напряжения σ_p .

Образцы ЛК изготавливали с использованием НЧ SiO₂ (Aldrich, США) с заявленным изготовителем размером 10–20 nm и PVA (Aldrich, США) с молярной массой $(8.5–12.4) \cdot 10^4$ g/mol. Сначала приготавливали раствор PVA с массовой долей полимера $c = 1.5$ wt.%, растворяя гранулы PVA в дистиллированной воде при 90°C в течение 1 h при непрерывном механическом перемешивании с помощью вертикальной мешалки пропеллерного типа до полного растворения гранул PVA и образования прозрачного раствора. Из приготовленного раствора путем последовательного разбавления дистиллированной водой готовили растворы PVA с концентрацией $c = 3 \cdot 10^{-3}–1.5$ wt.%. Затем подобным образом был получен еще один набор растворов PVA с таким же диапазоном концентраций PVA, но содержащий $3 \cdot 10^{-1}$ wt.% НЧ SiO₂. Для этого соответствующие навески НЧ SiO₂ диспергировали в растворах PVA при помощи зондового ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750 (Sonics & Materials, США). Частота ультразвукового воздействия составляла 20 kHz, а его мощность не превышала 100 W, что предотвращало разогрев суспензий. Приготовленные суспензии были стабильными в течение недели и более. Для получения образцов чистого льда и ЛК растворы заливали в изолированные друг от друга ячейки размером $10 \times 10 \times 20$ mm, вырезанные во фторопластовой кювете. Кювету с 48 ячейками теплоизолировали сверху и размещали внутри морозильного ларя на массивной металлической пластине. Заморозку образцов осуществляли при -15°C в течение 48 h.

Механическая прочность изготовленных образцов исследовалась методом одноосного сжатия с постоянной скоростью деформирования $\dot{\varepsilon} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark (MTS, США), снабженной климатической камерой, внутри которой поддерживалась температура -15°C путем продувки ее парами жидкого азота. Всего было приготовлено и испытано 190 образцов.

На рис. 1 представлены две серии диаграмм нагружения ЛК в координатах инженерное напряжение σ –относительная деформация ε для ЛК, упрочненных PVA и совместным легированием PVA и SiO₂. Из этого рисунка видно, что модификация льда PVA приводит сначала к росту пиковых напряжений σ_p , которые выдерживает образец, а при концентрации PVA $c > 3 \cdot 10^{-1}$ wt.% — к разупрочнению. Такое изменение влияния PVA на σ_p с ростом c сопровождается эволюцией вида диаграмм σ – ε . При больших c напряжения не падают скачком в нуль после достижения σ_p , как при малых c , а плавно снижаются на протяжении многих процентов деформации. Это свидетельствует о переходе хрупкого разрушения к вязкому. Добавление в раствор PVA $3 \cdot 10^{-1}$ wt.% НЧ SiO₂ приводит к дополнительному росту σ_p . На рис. 2, *a* показаны концентрационные зависимости σ_p для обоих видов ЛК. Закономерности упрочнения ЛК одними НЧ SiO₂ при разной их концентрации в замораживаемой суспензии описаны в [10,11]. Рис. 2, *b* иллюстрирует зависимость вкладов PVA и SiO₂ в общее упрочнение. Из него следует, что при малых c эти вклады примерно равны, а при $c > 10^{-1}$ wt.% падение доли SiO₂ сопровождается ростом доли PVA.

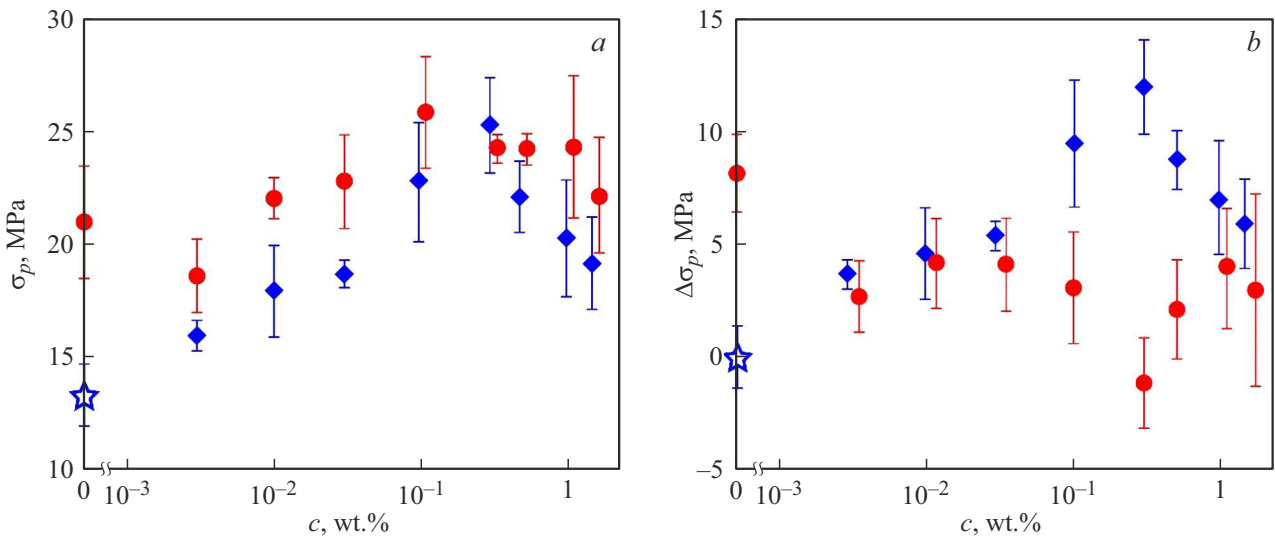


Рис. 2. Зависимости пиковых напряжений σ_p (a), выдерживаемых ЛК при одноосном сжатии, и зависимость вкладов в их упрочнение $\Delta\sigma_p$ (b) от массовой доли добавки PVA. Механические характеристики чистого льда показаны звездочкой, ЛК только с PVA — ромбами, а ЛК с PVA+SiO₂ — кружками. Для ЛК с PVA $\Delta\sigma_p = \sigma_p(\text{PVA}) - \sigma_p(\text{plainice})$. Для ЛК PVA+SiO₂ $\Delta\sigma_p = \sigma_p(\text{PVA} + \text{SiO}_2) - \sigma_p(\text{PVA})$.

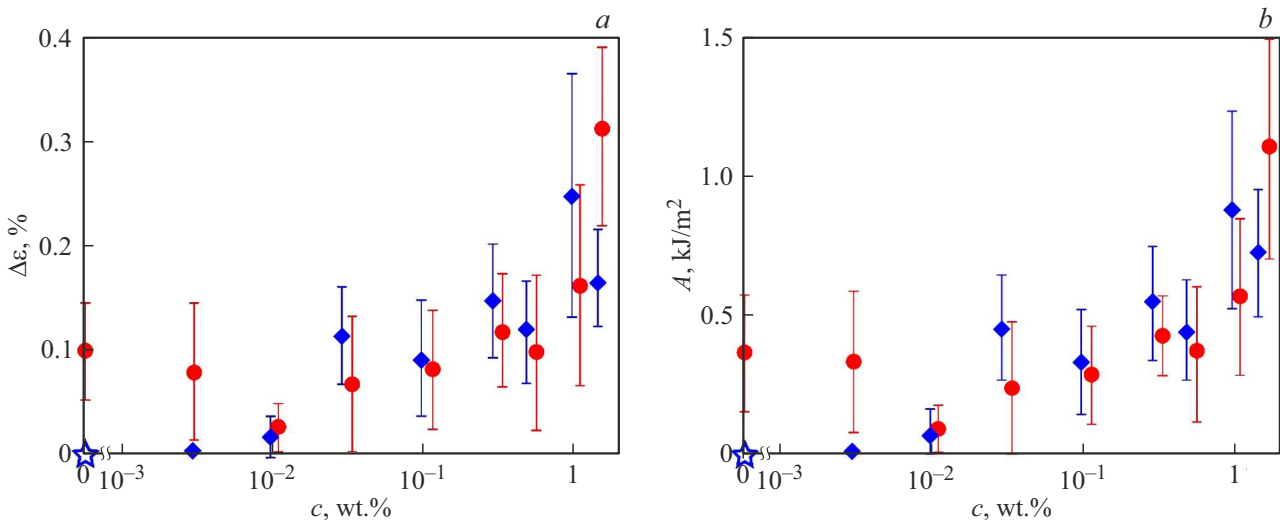


Рис. 3. Зависимости неупругой относительной деформации $\Delta\epsilon$ (a) и удельной работы A (b) до достижения σ_p от концентрации PVA для двух типов ЛК: только с PVA (ромбы) и ЛК с PVA+SiO₂ (кружки). Параметры чистого льда показаны звездочкой.

После перехода к вязкой моде разрушения ($c > 1$ wt.%) их вклады в упрочнение льда снова становятся равными.

С ростом концентрации PVA меняется не только σ_p , но и величина необратимой деформации $\Delta\epsilon$ перед достижением σ_p . Рис. 3, a демонстрирует зависимость $\Delta\epsilon$ от c . В совокупности с данными об увеличении с ростом c удельной работы необратимой деформации A перед достижением σ_p (рис. 3, b) эти результаты также свидетельствуют об изменении моды разрушения с ростом c . Вблизи содержания PVA $c = 10^{-1}$ wt.% происходит хрупко-вязкий переход в обоих исследованных типах ЛК.

Подводя краткие итоги, отметим следующее. Модификация льда путем одновременной добавки двух

легирующих компонентов, принадлежащих различным иерархическим уровням: молекулярному уровню и уровню наночастиц (в нашем случае PVA и НЧ SiO₂ соответственно), приводит к усилению упрочняющего эффекта по сравнению с действием каждого из них в отдельности. Предположительно и макромолекулы полимера, и наночастицы оказывают влияние на процесс зародышеобразования и ингибируют рост зерен льда как за счет образования прочных водородных связей между молекулами воды и PVA, так и за счет появления дополнительных центров кристаллизации в виде НЧ SiO₂ и присутствия последних в стыках зерен льда, что препятствует движению их границ. В конечном

итоге снижение размера зерен поликристаллического льда приводит к повышению его прочности (законы Холла–Петча и Гриффитса).

В исследованной нами паре — PVA и ультрадисперсные НЧ SiO₂ — повышение концентрации одной из добавок приводит к ослаблению эффекта от другой. Очевидно, это связано с их взаимодействием в суспензии. Оптимизация состава таких пар или большего числа компонентов, вероятно, поможет использовать потенциал многокомпонентного легирования льда в большей степени.

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] В.М. Бузник, Е.Н. Каблов, Вестн. РАН, **87** (9), 831 (2017). [V.M. Buznik, E.N. Kablov, Herald Russ. Acad. Sci., **87** (5), 397 (2017). DOI: 10.1134/S101933161705001X].
- [2] E.M. Schulson, P. Duval, *Creep and fracture of ice* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [3] G.W. Timco, W.F. Weeks, Cold Reg. Sci. Technol., **60** (2), 107 (2010). DOI: 10.1016/j.coldregions.2009.10.003
- [4] N.K. Vasiliev, A.D.C. Pronk, I.N. Shatalina, F.H.M.E. Janssen, R.W.G. Houben, Cold Reg. Sci. Technol., **115**, 56 (2015). DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.03.006
- [5] S.O. Starr, A.C. Muscatello, Planet. Space Sci., **182**, 104824 (2020). DOI: 10.1016/j.pss.2019.104824
- [6] M. Grande, G. Linli, M. Blanc, in *Planetary exploration horizon 2061* (Elsevier, 2023), p. 249–329. DOI: 10.1016/B978-0-323-90226-7.00002-7
- [7] Г.Ю. Гончарова, Н.Д. Разомасов, Г.В. Борщев, В.М. Бузник, Хим. технология, **21** (12), 548 (2020). DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-12-548-560 [G.Yu. Goncharova, N.D. Razomasov, G.V. Borshchev, V.M. Buznik, Theor. Found. Chem. Eng., **55** (5), 1045 (2021). DOI: 10.1134/S0040579521050055].
- [8] J. Xie, M.-L. Yan, J.-B. Yan, Cold Reg. Sci. Technol., **206**, 103751 (2023). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103751
- [9] M. Yasui, E.M. Schulson, C.E. Renshaw, J. Geophys. Res.: Solid Earth, **122** (8), 6014 (2017). DOI: 10.1002/2017JB014029
- [10] Yu.I. Golovin, V.V. Rodaev, A.A. Samodurov, A.I. Tyurin, D.Yu. Golovin, V.M. Vasyukov, S.S. Razlivalova, V.M. Buznik, Nanobiotechnol. Rep., **18** (3), 371 (2023). DOI: 10.1134/S2635167623700258
- [11] Y.I. Golovin, A.A. Samodurov, A.I. Tyurin, V.V. Rodaev, D.Yu. Golovin, V.M. Vasyukov, S.S. Razlivalova, V.M. Buznik, J. Compos. Sci., **7** (8), 304 (2023). DOI: 10.3390/jcs7080304
- [12] Y. Wu, X. Lou, X. Liu, A. Pronk, Mater. Struct., **53** (2), 29 (2020). DOI: 10.1617/s11527-020-01463-2
- [13] Y. Zhang, Q. Wang, D. Han, J. Li, C. Wang, Cold Reg. Sci. Technol., **205**, 103718 (2023). DOI: 10.1016/j.coldregions.2022.103718
- [14] A. Pronk, E. Mergny, Q. Li, Structures, **40**, 725 (2022). DOI: 10.1016/j.istruc.2022.03.079
- [15] L.W. Gold, Interdiscip. Sci. Rev., **29** (4), 373 (2004). DOI: 10.1179/030801804225018783
- [16] P. Luo, S. Yang, Y. Nie, Y. Wu, J. Chen, A. Pronk, R. Zhang, Int. J. Space Struct., **36** (1), 37 (2021). DOI: 10.1177/0956059921100096
- [17] Y. Wu, X. Liu, B. Chen, Q. Li, P. Luo, A. Pronk, Automat. Construct., **106**, 102862 (2019). DOI: 10.1016/j.autcon.2019.102862
- [18] C.-T. Sun, Z. Jin, *Fracture mechanics* (Academic Press, Waltham, MA, 2011).