

ВПЛИВ ДОМІШОК НА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЬОДУ В ОКОЛІ ТОЧКИ ПЛАВЛЕННЯ

Л.А. БУЛАВІН, Н.Л. ШЕЙКО, Ю.Ф. ЗАБАШТА, Т.Ю. НІКОЛАЄНКО

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03680; e-mail: Portis@univ.kiev.ua)

УДК 538.91
© 2010

В інтервалі температур 210–290 К досліджено вплив домішок (іонів Na^+ і Cl^-) на в'язкопружні властивості льоду. Встановлено, що під час нагрівання зразка до температур, на 15–20 К нижчих від точки плавлення, його модуль зсуву зазнає суттєвого зменшення. Спостережений ефект пов'язано з процесами передплавлення. Показано, що вміст іонів Cl^- не змінює температури передплавлення льоду, тоді як поле напружень, що виникає навколо уведених в лід іонів Na^+ , приводить до її зміни. Отримано залежність характеристичної температури передплавлення T_p від концентрації іонів Na^+ . Процес передплавлення пов'язується із виникненням проміжної структури, ступінь непорядкованості якої менший, ніж у води, але більший порівняно із льодом. За експериментальними даними розраховано температурну залежність кількості проміжної структури для досліджених об'єктів.

У наших роботах [1, 2] було досліджено температурну залежність динамічного модуля зсуву G' льоду в околі точки плавлення і виявлено аномалію у поведінці G' , яка полягає у різкому зменшенні величини G' при нагріванні зразка, починаючи з температури $T = 258$ К, що на 15 К нижча від температури плавлення.

Метою даної роботи є дослідження впливу домішок – іонів Na^+ та Cl^- на спостережену аномалію.

Для цього за методикою, докладно описаною в [1, 2], нами було експериментально одержано температурну залежність динамічного модуля зсуву для льоду, отриманого шляхом заморожування водних розчинів NaCl і HCl . Для їх приготування використовували дистильовану воду. Заморожування проводилося зі швидкістю $1 \frac{\text{K}}{\text{хв}}$ у тій самій еластичній циліндричній кюветі з внутрішнім радіусом $R = 2,5$ мм і робочою довжиною $l = 35$ мм, яка в подальшому слугувала для вимірювання модуля зсуву.

На рис. 1 наведено експериментальні залежності динамічного модуля $G'(T)$ для льоду із домішками, отриманого заморожуванням розчинів NaCl і HCl різних концентрацій.

Інтервал температур, в якому спостерігається аномалія поведінки динамічного модуля зсуву відповідає, згідно з літературними даними, інтервалу, в якому спостерігаються також аномалії інших термодинамічних характеристик: теплоємності, коефіцієнта теплового розширення й ін. Усі ці аномалії прийнято пов'язувати із процесом передплавлення [3], тож логічно вважати, що і аномалія динамічного модуля зсуву спричинена цим же процесом.

У роботі [2] було показано, що процес передплавлення, який відбувається у льоді, зумовлений утворенням деякої проміжної структури. У цій же роботі за експериментальними даними було розраховано залежність концентрації проміжної структури від температури.

Аналогічним способом нами було розраховано температурні залежності концентрації проміжної структури для розчинів NaCl і HCl на підставі експериментальних залежностей, одержаних у даній роботі (рис. 1). Отримані температурні залежності наведено на рис. 2

Оскільки завчасне падіння модуля G' при нагріванні пов'язують з процесом передплавлення, то початок процесу передплавлення логічно зіставити із початком різкого падіння модуля, а відповідну температуру T_p , за якої починається падіння, назвати температурою передплавлення.

На рис. 3 наведено залежність температури передплавлення льоду від концентрації домішок NaCl та HCl у ньому.

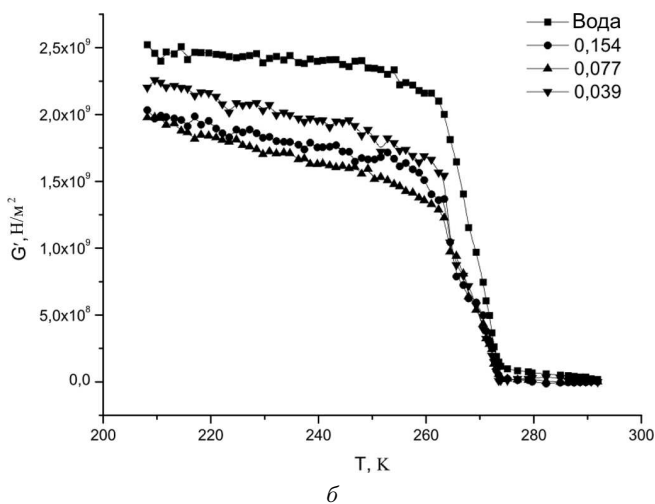
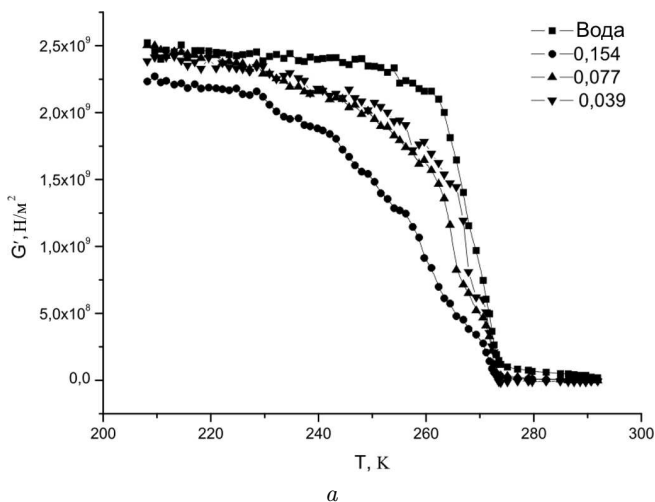


Рис. 1. Температурна залежність динамічного модуля зсуву $G'(T)$ льоду із домішками, отриманого заморожуванням розчинів: *a* – NaCl; *б* – HCl (концентрація в одиницях $m = [\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}]$)

Як видно з рис. 3, розглянуті домішки по-різному впливають на температуру передплавлення T_p : якщо додавання NaCl суттєво зсуває T_p у бік низьких температур, то введення HCl практично не змінює положення T_p на температурній шкалі. Проаналізуємо цей експериментальний факт.

Строго кажучи, для ґрунтовного розуміння механізму впливу домішок на процес передплавлення необхідно знати конкретну будову проміжної структури, утворенням якої супроводжується цей процес. На жаль, в літературі немає одностайної думки з цього приводу. Єдине, що із впевненістю можна стверджувати на даний час — це те, що ступінь впорядкованості цієї структури менший, ніж у льоду, але більший, ніж у води.

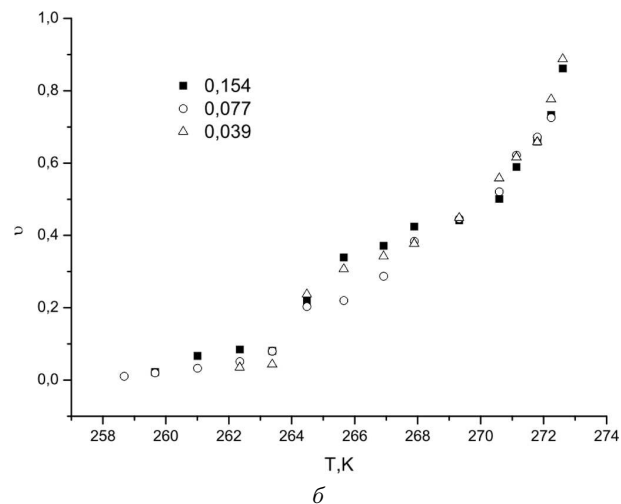
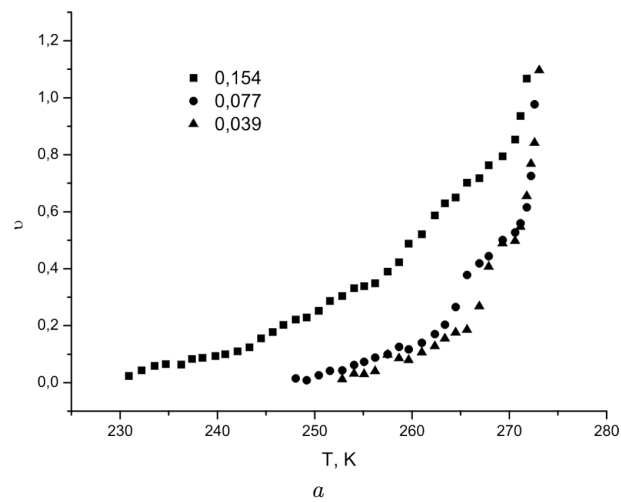


Рис. 2. Температурна залежність об'ємної концентрації v проміжної структури в льоді із домішками: *a* – NaCl; *б* – HCl (концентрація в одиницях $m = [\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}]$)

Зростання ж неупорядкованості кристала, як правило, пов'язують із появою у його ґратці дефектів [5]. Тому можна говорити, що при $T > T_p$ в льоді у значних кількостях виникають якісь дефекти (не уточнюючи поки їх природи). Якщо це так, то ґрунтуючись на виявленому експериментальному факті, можна зробити висновок, що NaCl впливає, а HCl практично не впливає на утворення цих дефектів.

У роботі [4] встановлено, що молекули HCl здатні вбудовуватись у ґратку льоду, не деформуючи її суттєво. Це означає, що згадані молекули, розташовуючись у льоді, практично не створюють навколо себе поля додаткових напружень, оскільки не спричиняють деформації ґратки. Таким чином, з одного боку, молекули HCl не створюють поля додаткових напру-

жень, з другого ж боку, додавання HCl не впливає на утворення дефектів, властивих проміжній структурі. Із цього зіставлення можна зробити такий висновок: вплив домішок на утворення дефектів, притаманних проміжній структурі, реалізується через поле напружень, яке існує навколо цих домішок.

Тепер можна стверджувати, що навколо іона Na^+ в льоді існує поле додаткових напружень. Використовуючи термінологію континуальної теорії дефектів [5], цей іон можна розглядати як центр деформації – сукупність трьох перпендикулярних подвійних сил (подвійна сила – дві сили, рівні по величині і протилежні за знаком).

Як відомо з [6, 7], ввести згаданий іон у ґратку неможливо – він розташовується в міжкристалічних прошарках полікристала. Таким чином, після появи іонів Na^+ кристаліт виявляється оточеним центрами деформації, які створюють поля локальних напружень. Поле макроскопічних напружень, яке при цьому виникає, є сумою полів локальних напружень від кожного центра деформації.

Позначимо через p сумарне макроскопічне напруження, яке виникає в кристаліті завдяки наявності центрів деформації – іонів Na^+ , а через p_c – величину напруження, починаючи з якого починають утворюватись дефекти у кристаліті. Маючи на увазі, що дефект фактично являє собою область скінченної протяжності, надалі будемо говорити про утворення дефектної області, ототожнюючи її із згаданою раніше проміжною структурою.

В околі температури плавлення в результаті теплового розширення система зазнає суттєвої деформації порівняно зі своїм кристалічним станом. У результаті в системі виникають напруження. У зв'язку з цим логічно вважати, що температура передплавлення є тією температурою, за якої стає можливим утворення дефектних областей під дією цих напружень, тобто, що саме при цій температурі і досягається критичне значення згаданих напружень.

Оцінимо величину цього напруження, виходячи з отриманих експериментальних даних.

Введемо позначення T_p і T_{p_0} для температури передплавлення льоду з домішками і без них.

Позначивши через θ об'ємну деформацію теплового розширення, що відповідає температурі передплавлення, маємо

$$\theta = \int_0^{T_{p_0}} \alpha(T) dT, \quad (1)$$

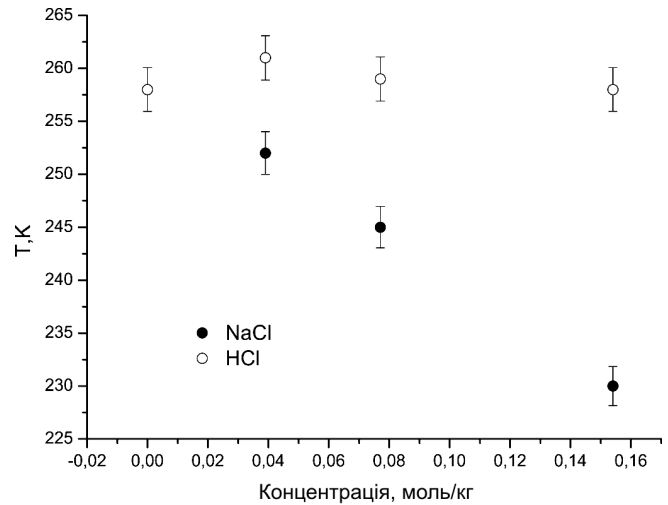


Рис. 3. Залежність температури передплавлення T_p від концентрації NaCl та HCl (концентрація в одиницях $m = [\frac{\text{моль}}{\text{кг}}]$)

$$\theta_i = \int_0^{T_p} \alpha(T) dT, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт теплового розширення.

Вважатимемо, що зменшення температури передплавлення при введенні домішок спричинене виникненням додаткових напружень p . Як і за відсутності домішок, деформація, при якій починають утворюватись дефекти, має дорівнювати θ . Але за наявності домішок тільки частину цієї деформації, а саме θ_i , забезпечує теплове розширення. Решту ж, а саме $\theta - \theta_i$, створює додаткове напруження p . Тож маємо

$$p = K(\theta - \theta_i), \quad (3)$$

де K – об'ємний модуль пружності.

Підставляючи рівності (1), (2) в формулу (3), отримуємо:

$$p = K \left(\int_0^{T_{p_0}} \alpha(T) dT - \int_0^{T_p} \alpha(T) dT \right). \quad (4)$$

Розкладаючи праву частину рівності (4) в ряд за степенями $(T_{p_0} - T_p)$, маємо наближено:

$$p = K\alpha(T_p)(T_{p_0} - T_p). \quad (5)$$

Об'ємний модуль пружності залежить від температури. Тож виникає питання, яке його значення підставляти в формулу (5). Власне кажучи, вираз (3) є наслідком розкладу по величині $(\theta - \theta_i)$. Оскільки в

Залежність напружень p від концентрацій m

Концентрація, $m = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right]$	Напруження, $10^7 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$
0,154	2,17
0,077	1,05
0,039	0,5

розкладі (5) використовується значення коефіцієнта теплового розширення $\alpha(T_p)$ для температури T_p , то логічно для тієї ж температури взяти об'ємний модуль, записавши $K = K(T_p)$.

Використавши відомий (див., наприклад, [8]) зв'язок об'ємного модуля і модуля зсуву:

$$K = G \frac{2(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)}, \quad (6)$$

де μ – коефіцієнт Пуассона, отримаємо

$$p = G(T_p) \frac{2(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)} \alpha(T_p) (T_{p0} - T_p). \quad (7)$$

Підставляючи в формулу (7) значення величин $G(T_p)$ та $(T_{p0} - T_p)$ з рис. 1 та запозичені з літератури [9, 10] значення $\alpha(T_p)$ і величину $\mu = 0,34$, отримуємо значення напруження p , наведені в таблиці.

Плавленню льоду передуює процес передплавлення, що відбувається в інтервалі температур $T_p < T < T_m$. У процесі передплавлення утворюється деяка проміжна структура, що являє собою сукупність дефектних областей. Такі області виникають, коли деформація перевищує деяке критичне значення θ_c .

За відсутності домішок ця деформація досягається за рахунок теплового розширення при температурі T_{p0} . Після введення в лід іонів Na^+ навколо них виникає поле додаткових напружень. Завдяки цьому для досягнення критичної деформації потрібне вже менше значення теплового розширення, а значить, і менша температура T_p . Навколо іонів Cl^- поля додаткових напружень не виникає, тому при введенні цих іонів температура передплавлення T_p не змінюється.

1. Л.А. Булавин, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко, Н.Л. Шейко, ПЖТФ **36**, вып. 6, 66 (2010).
2. Н.Л. Шейко, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко, УФЖ **55**, 300 (2010).
3. А. Уббелоде, *Плавление и кристаллическая структура* (Мир, Москва, 1969).
4. I.G. Young and R.E. Salomon, J. Chem. Phys. **48**, 1635 (1968).
5. С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер, *Теория упругости* (Наука, Москва, 1975).
6. Н. Маэно, *Наука о льде* (Мир, Москва, 1988).
7. D.J. Kelly and R.E. Salomon, J. Chem. Phys. **50**, 75 (1969).

8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Мир, Москва, 1982).

9. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Ленинград, 1975).

10. P.V. Hobbs, *Ice Physics* (Clarendon Press, Oxford, 1974).

Одержано 29.03.10

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛЬДА В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Л.А. Булавин, Н.Л. Шейко, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко

Резюме

В интервале температур 210–290 К исследовано влияние примесей NaCl и HCl на вязкоупругие свойства льда. Установлено, что при нагревании образца до температур, на 15–20 К ниже точки плавления, его модуль сдвига существенно уменьшается. Наблюдаемый эффект связан с процессами предплавления. Показано, что содержание ионов Cl^- не изменяет температуру предплавления льда, тогда как поле напряжений, возникающее вокруг введенных в лед ионов Na^+ , приводит к её изменению. Получена зависимость характеристической температуры предплавления T_p от концентрации примесей NaCl и HCl. Процесс предплавления связывается с возникновением промежуточной структуры, степень неупорядоченности которой меньше, чем у воды, но больше по сравнению со льдом. На основе экспериментальных данных рассчитана температурная зависимость концентрации промежуточной структуры для исследованных объектов.

IMPURITY EFFECTS IN THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF ICE NEAR THE MELTING POINT

L.A. Bulavin, N.L. Sheiko, Yu. F. Zabolshata, T.Yu. Nikolayenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv
(2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03680, Ukraine)

Summary

The effect of impurities (Na^+ and Cl^- ions) on the viscoelastic properties of ice is studied in the temperature range 210–290 K. It is established that the heating of a sample to temperatures 15–20 K lower than the melting point results in the considerable decrease of its shear modulus. The observed effect is ascribed to premelting processes. It is shown that the presence of Cl^- ions does not change the premelting temperature of ice, whereas the stress field arising around Na^+ ions introduced into ice results in its variation. The dependence of the characteristic premelting temperature T_p on the concentration of Na^+ ions is obtained. The premelting process is related to the appearance of an intermediate structure, whose degree of disorder is lower than that of water but higher than that of ice. The temperature dependence of the concentration of the intermediate structure for the objects under study is calculated based upon the experimental data.