

Взрывная неустойчивость аммоний-водного льда

Е. Г. Фатеев¹⁾

Институт прикладной механики Уральского отд. РАН, 468067 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2008 г.

В широком диапазоне температур от 100 и вплоть до 255 К обнаружена взрывная неустойчивость (эффект Бриджмена) твердых смесей воды с аммиаком при их сильном одноосном сжатии в области высоких давлений. Взрывные эффекты могли происходить лишь при весовых концентрациях аммиака не более 6%. Пороговые зависимости от температуры для смесей при всех исследованных концентрациях аммиака имеют нетривиальный вид. При последовательном снижении температуры в диапазоне 100 – 265 К наблюдается переход от взрывного поведения твердой смеси к пластичному и снова к взрывному. Причем на втором низкотемпературном участке с взрывным поведением имеются по два максимума и минимума. Все минимумы связываются с фазовыми переходами либо в водяной матрице, либо в дигидрате аммония. Концентрационные пороговые зависимости на всех температурных участках объясняются на основе теории перколяции для упругих сеток.

PACS: 62.50.+p, 64.60.Ak, 64.90.+b, 96.30.-t

1. Введение. При давлениях и температурах, существующих в ледяных оболочках спутников Юпитера и Сатурна, водяной лед может иметь взрывную неустойчивость [1]. Природа неустойчивости может быть связана с высвобождением упругой энергии льда в случае появления свободной поверхности в литосферах спутников на больших глубинах. Упругая энергия аккумулируется за счет литостатического давления и механических напряжений в блоках коры, возникающих за счет ее сжатия и растяжения во время приливов и отливов или синхронных резонансов с соседними спутниками [2]. Следствием взрывных неустойчивостей в литосферах, как следует из модели [3], могут быть скоростные струйные выбросы пара и ледяной пыли за пределы спутников. Эта модель кардинально отличается от других [4–7] и основана на результатах экспериментов с чистым водяным льдом [8]. Однако в составе коры ледяных спутников, кроме твердой воды, могут содержаться и другие компоненты с преобладанием аммиака [9, 10].

В связи с этим возникает вопрос: существует ли взрывная неустойчивость у твердых смесей воды с аммиаком в актуальных $P-T$ -условиях? Интерес к этому вопросу вызван и тем, что эксперименты с взрывной неустойчивостью являются прямым методом исследования устойчивости упругих параметров у твердых диэлектриков в условиях высоких неоднородных нагружений. В таких условиях, в отличие от некоторых других методов (см., например, [11]),

можно отчетливо наблюдать влияние тех или иных структурных и фазовых изменений на устойчивость льда при данном давлении и температуре [8]. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное исследование возможности и характера взрывной неустойчивости твердых смесей H_2O-NH_3 в широком диапазоне низких температур и высоких неоднородных давлений.

2. Эксперимент. Исследования проводились с использованием взрывного эффекта Бриджмена [12]. Такие эффекты могут возбуждаться со многими твердыми телами в условиях их медленного одноосного сжатия со скоростями нагружений $dP/dt < 0.1$ ГПа/с в области высоких давлений ($P < 10$ ГПа) на наковальнях с открытыми границами. Соответствующая схема экспериментов представлена, в частности, в работе [1]. Эффект сопровождается ударными волнами и высокоскоростным ($\sim 0.5-2$ км/с) выбросом микродисперсно разрушенного вещества за пределы системы сжатия. Это явление возникает при переходе упругой энергии сильно сжатого тела в механическую работу со сверхбыстрой ($\sim 10^{-5}$ с) объемной разгрузкой системы после достижения в ней некоторых критических $P-T$ -параметров.

В экспериментах использовались наковальни Бриджмена со вставками из сверхтвердого сплава ВК-16, имеющими форму усеченного конуса с рабочей площадкой диаметром $d = 10$ мм. Температура вблизи образца измерялась термпарой Cu-капель, спай которой подводился непосредственно к краю образца. Образцы готовили следующим образом. В отдельной металлической плоской кювете охлаждали

¹⁾e-mail: fateev@udm.net

некоторый объем смеси при данной концентрации аммиака со скоростью ≈ 5 К/с до ≈ 230 К. Затем лед дробился, перемешивался и формовался в диски толщиной $h \approx 0.4$ мм и диаметром 10 мм. Все образцы помещались в термостат при ≈ 230 К. Далее обе наковальни без образцов охлаждались до температуры чуть выше необходимой в пределе до ~ 100 К. После этого один из образцов помещался между наковальнями, которые устанавливались под пресс. При достижении заданной температуры при некотором естественном малом разогреве ($dT/dt \approx 0.1$ К/с) системы сжатия начиналась процедура нагружения до момента возбуждения взрывной неустойчивости. Скорость нагружения была фиксированной и составляла $dP/dt \approx 0.01$ ГПа/с. Для получения каждой точки в пороговых зависимостях осуществляли по 5 опытов.

3. Результаты и обсуждение. Пороговые зависимости $P_c(T)$ представлены на рис.1 совместно с известной фазовой диаграммой дигидрата аммония [13]. Чтобы избежать путаницы, на рис.1а не показаны среднестатистические отклонения, которые растут для точек, полученных при высоких порогах критического давления P_c . В среднем, эти отклонения были на уровне 25–35% от P_c . Видно, что неустойчивость с аммиачным льдом, в отличие от чистого водяного льда, не существует во всем диапазоне температур 100–265 К. Кроме того, взрывные эффекты могут происходить лишь при концентрациях аммиака в смеси не более 6%. При концентрациях выше 7% смеси имеют тот или иной тип пластичного поведения при любых доступных для данных экспериментов температурах и давлениях.

При температурах 255–265 К энергия сжатия диссипирует в аммиачных льдах в виде пластичного течения. Лишь в области 210–255 К аммиачная смесь, как и чистый лед, приобретает взрывные свойства (рис.1б). На всем этом температурном участке прослеживается необычная зависимость порога $P_c(p)$ от концентрации p аммиака в смеси. В отличие от монотонных зависимостей на других участках, здесь у концентрационной кривой $P_c(p)$ обнаружен максимум (рис.2). Причем существует антикорреляция $P_c(p)$ этого максимума с минимумом в зависимости от концентрации длин пластичных участков по температурной шкале в соседних районах при $T < 210$ К и $T > 255$ К.

Сравнивая полученные зависимости аммиачного льда в диапазоне 220–255 К с подобными кривыми (рис.3), полученными методом дифференциального нагружения [11], видим, что порог неустойчивости $P_c(T)$ в нашем случае в $\sim 10^2$ выше. Это сравнение

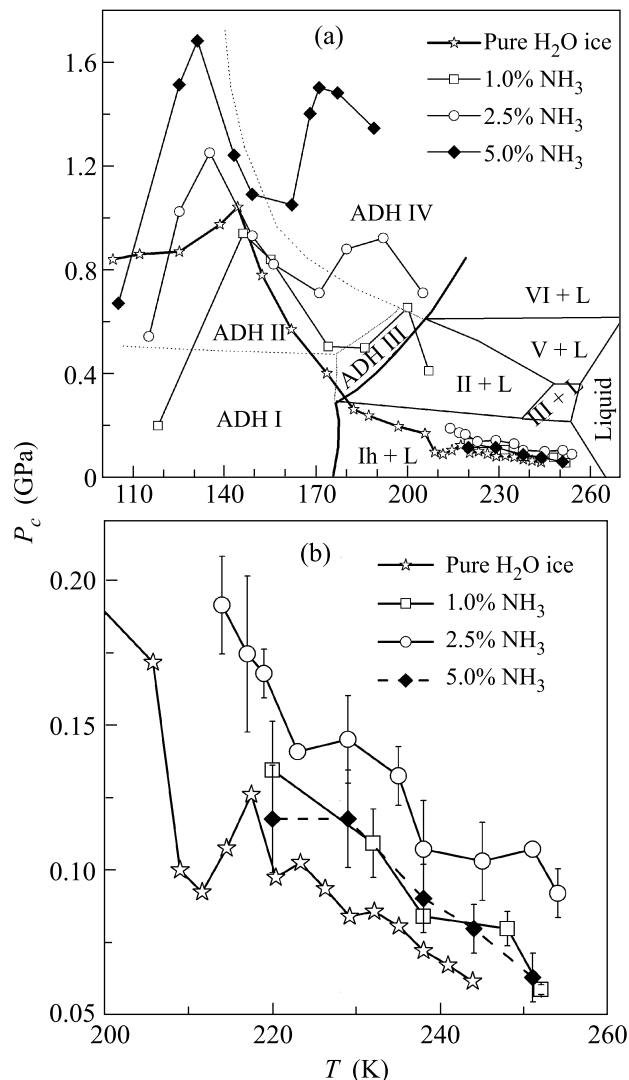


Рис.1. (а) Критические зависимости порога возбуждения взрывной неустойчивости аммоний-водного льда от температуры $P_c(T)$ для трех концентраций показаны совместно с $P_c(T)$ зависимостью для чистого водяного льда [8] и известной фазовой диаграммой дигидрата аммония (пунктирные линии) [13] и аммиачного раствора при 5% NH₃ (сплошные тонкие линии). Фазовая граница чистого дигидрата аммония показана сплошной толстой линией; (б) $P_c(T)$ зависимости на участке температур 210–255 К

демонстрирует разницу упругих энергий, необходимых для взрывной неустойчивости и обычного разрушения при сжатии аммиачной смеси.

Проинтерпретируем полученные результаты в рамках теории перколяции. Изменение упругих модулей μ фрактальных сетей, в том числе наших пороговых характеристик P_c , в зависимости от

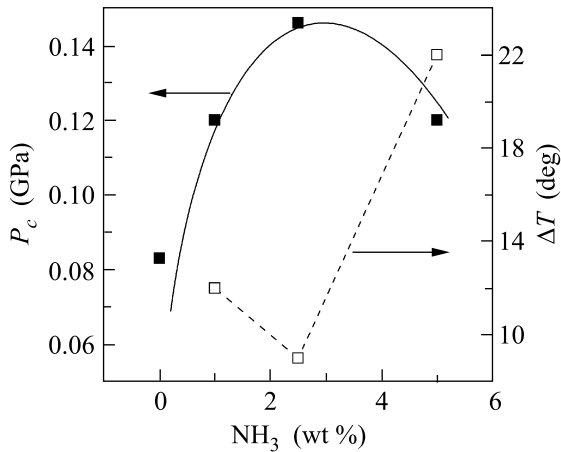


Рис.2. Антикореляция концентрационных зависимостей порога возбуждения в диапазоне 220 – 255 К (■) и ширины (по температуре) участков пластичности в районе 190 – 220 К (□). Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных точек $P_c(p)$ отношением (2)

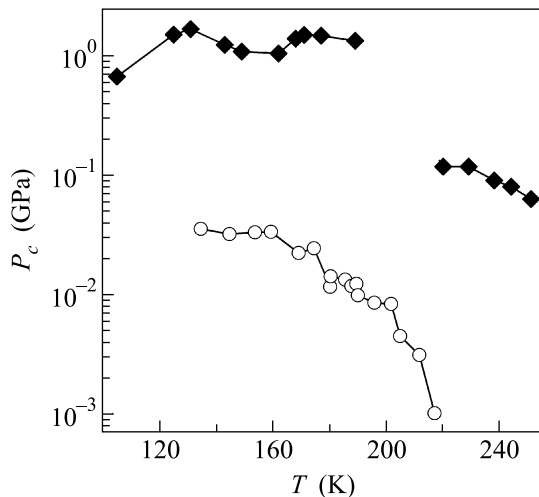


Рис.3. Критические зависимости порога устойчивости от температуры (■) взрывного типа $P_c(p)$ и порога пластического течения при дифференциальном нагружении [11] (○) смеси с 95% H_2O + 5% NH_3

концентрации компонента p , в принципе, можно описывать перколяционными отношениями вида [14]

$$P_c \propto \mu \propto \begin{cases} (p - p_c)^\nu, & p \geq p_c \\ (p_c - p)^\nu, & p \leq p_c \end{cases}, \quad (1)$$

где ν – критический индекс и p_c – концентрация на пороге перколяции.

В диапазоне 210 – 255 К при каждой из этих температур имеются две тенденции: рост упругих модулей при малых концентрациях и их размягчение вблизи линии перехода между фазами $Ih + L$ и $II + L$

(рис.1). Первая тенденция, связанная с добавлением к силам взаимодействия между молекулами растворителя электростатических сил между ионами, как и для жидких растворов, может выражаться [15] следующим образом: $P_c \propto \mu \propto (1 + A\sqrt{p} + Bp)$, где A и B – эмпирические параметры. Вторую тенденцию будем ассоциировать с отношением (1) для $p \leq p_c$, поскольку с приближением к порогу p_c упругая перколяция в решетке твердого раствора практически исчезает. Экспериментальные точки $P_c(p)$, таким образом, можно качественно описать формулой

$$P_c \propto P_c^0 (1 + A\sqrt{p})(p_c - p)^\nu. \quad (2)$$

Наилучшее согласие (рис.2) достигается для параметров $P_c^0 = 0.15$, $A = 47$, $B = 0$, $p_c = 0.08$ и индекса $\nu = 0.76$, характерного для одномерной перколяции [16].

Существование второго участка без взрывных свойств 200 – 220 К можно объяснить началом выделения гидратов аммония в отдельную фазу [13]. При этом на фронте границ выделяющихся зерен гидратов при данных температурах могут иметься тонкие (с толщиной несколько ангстрем) квазижидкие пленки с сильно неупорядоченной структурой [17, 18]. Вероятно, из-за этого твердая аммиачная смесь может приобрести при 190 – 210 К пластичные свойства. При этом, естественно, длина (на температурной шкале) этого пластичного участка будет тем меньше, чем более устойчивы упругие модули твердого раствора при данной концентрации на граничных температурных участках, то есть находится с ними в антикорреляции. Аналогично можно объяснить и концентрационную зависимость длины пластичного участка для $T > 255$ К. Становится понятным, почему кривая $P_c(T)$ на первом взрывном участке для $p = 2.5\%$ продолжается на пограничных участках с пластичным поведением значительно дальше, чем при других концентрациях.

Дальнейший резкий рост порога $P_c(T)$ на участке 190 – 210 К, очевидно, свидетельствует о завершении процесса гидратации аммиака. Естественно полагать при этом, что чем больше концентрация аммиака в воде, тем больше кластеров дигидрата будет образовано в застывающем растворе. Причем эти кластеры могут объединяться в сетки, имеющие фрактальные свойства и, соответственно [19, 20], являются упругими выше порога перколяции $p \geq p_c$. Причем упругость могут иметь и неупорядоченные перколяционные сетки [21]. Очевидно, с этим связано существование как первого, так и второго максимумов стабильности в диапазоне температур 140 – 180 К. Падение же стабильности смеси в этой области в виде доволь-

но глубокого провала (рис.1а), связано, скорее всего, с разрушением сеток кластеров дигидрата аммония. В этой $P-T$ -области дигидрат имеет структурный переход [13]. Порог P_c в центре минимума зависимости $P_c(T)$ в смеси падает практически до значений для чистой твердой воды [8] при таких же температурах, но не более.

Глубокое падение порога $P_c(T)$, почти в 5 раз, при $T < 140$ К вызвано, по всей вероятности, фазовыми превращениями типа IX – VI в матрице самого водяного льда. Несмотря на значительную глубину падения порога, это не привело к появлению пластичного поведения твердой смеси. Хотя второй минимум виден не полностью, ясно, что, как и первый, он также сдвигается в сторону низких температур при увеличении p .

Итак, в ряду трех экспериментальных зависимостей $P_c(p)$ для смешанных аммиачных льдов имеется тенденция к росту и одновременному сдвигу экстремумов в сторону низких температур при росте p . Дополнительный вклад в упругость в диапазоне 100–200 К (рис.1а) возникает уже при концентрациях вблизи $p_1 = 0.03$. Это значит, скорее всего, что при любой концентрации дигидрата, начиная с $p_c = 0$, система будет приобретать дополнительную упругость и, согласно отношению (1) для $p \geq p_c$, более высокий порог возбуждения $P_c(p)$. Поэтому в качестве порога перколяции для $P_c(p)$ установим $p_c = 0$. Кривые роста порога при концентрациях NH_3 – 1, 2.5 и 5% (или $p_1 = 0.03$, $p_2 = 0.075$, $p_3 = 0.15$ массовых долей дигидрата аммония) представлены на рис.4. Подобранные критические индексы при аппроксимации экспериментальных точек для соответствующих экстремумов меняются: $\nu_1 = 1.22$, $\nu_2 = 1.11$, $\nu_3 = 1.32$.

Индексы характеризуют размерность фрактальных кластеров и изменение их свойств. Так, в нашем случае при $\nu < 1.5$, скорее всего, характерна 2D (поверхностная) упругая перколяция (см., например, [16, 22]). По-видимому, это может означать, что дополнительную упругость система приобретает за счет тонких межзеренных слоев, составляющих собой ячеистую фрактальную сетку на основе дигидрата аммония. Изменение индексов также свидетельствует о существенном изменении структурного состояния твердого раствора в соответствующих $P-T$ -областях. Поэтому на рис.1а для интерпретации провалов в зависимостях $P_c(T)$ проведено условное продолжение к недавно найденному участку линии перехода между фазами дигидрата аммония ADH II и ADH IV [13] далее, по минимумам провалов. Таким образом, сдвиг всех экстремальных то-

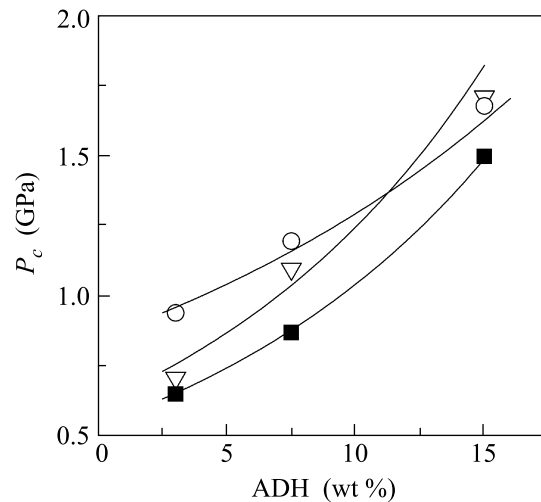


Рис.4. Экспериментальные значения порога $P_c(p)$ при весовых концентрациях NH_3 – 1, 2.5 и 5% для трех точек по первым максимумам (∇), по минимумам (\blacksquare) и по вторым максимумам (\circ) в диапазоне 120–200 К описаны перколяционным отношением (1) для $p \geq p_c$ (сплошные линии)

чек в зависимости $P_c(T)$ в сторону низких температур при увеличении концентрации аммония можно связать с соответствующим наклоном кривой перехода между двумя фазами дигидрата. Более того, линию фазового перехода в плоскости $P-T$ также можно интерполировать формулой перколяционного типа $P_c \propto (T - T_c)^\nu$ [14], где T_c – некоторая пороговая температура.

При интерпретации полученных особенностей с минимумом на рис.1а необходимо учитывать также возможность проявления мультипликации давлений в системе одноосного сжатия между сверхтвердыми наковальнями, даже с такими относительно мягкими материалами как водяной лед [8] и смесей с ним. Кроме того, дигидрат аммония, в принципе, как и водяной лед [23–26], в актуальных $P-T$ -условиях мог бы иметь метастабильные состояния, дестабилизация которых могла отразиться на характере зависимости $P_c(T)$.

В заключение отметим, что полученные в данной работе результаты, кроме всего, позволяют сделать вывод о принципиальной возможности существования взрывных неустойчивостей в модели внешней коры, состоящей из смеси водяного льда с аммиаком, как и для модели чистого льда при актуальных для коры спутников давлениях 0–0.25 ГПа и температурах 100–255 К [3]. Такие явления могут проявляться и при значительно меньших давлениях (в разы), если учесть существование размерного эффекта [1].

Автор выражает благодарность В. А. Александрову, В. Я. Когаю и Е. В. Александрович за любезное предоставление некоторых элементов экспериментальной оснастки.

1. Е. Г. Фатеев, *Астрон. вестн.* **40**, 436 (2006).
2. J. Wisdom, *Astron. J.* **128**, 484 (2004).
3. Е. Г. Фатеев, *Астрон. вестн.* **42**, 132 (2008).
4. J. R. Spencer, J. C. Pear, M. Segura et al., *Science* **311**, 1301 (2006).
5. C. C. Porco, P. Helfenstein, P. C. Thomas et al., *Science* **311**, 1393 (2006).
6. M. J. Loeffler, U. Raut, and R. A. Baragiola, *Astrophys. J.* **649**, L133 (2006).
7. G. Gioia, P. Chakraborty, S. Marshak et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 13578 (2007).
8. Е. Г. Фатеев, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 482 (2001).
9. O. Grasset and C. Sotin, *Icarus* **123**, 101 (1996).
10. R. H. Brown, R. N. Clark, B. J. Buratti et al., *Science* **311**, 1425 (2006).
11. W. B. Durham, S. H. Kirby, and L. A. Stern, *J. Geophys. Res.* **98**, 17667 (1993).
12. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **48**, 825 (1935).
13. A. D. Fortes, I. G. Wood, M. Alfredsson et al., *High Press. Res.* **27**, 201 (2007).
14. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor and Francis, London, 1994.
15. H. S. Harned and B. B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*. N. Y. 1950.
16. P. Joseph and C. Straley, *Phys. Rev. B.* **15**, 5733 (1977).
17. A. W. Rempel, J. S. Wettlaufer, and M. G. Worster, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 088501 (2001).
18. I. A. Ryzhkin and V. F. Petrenko, *Phys. Rev. B* **65**, 012205 (2001).
19. D. Bergman and Y. Kantor, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 511 (1984).
20. Y. Kantor and I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1891 (1984).
21. С. В. Панюков, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 750 (1993).
22. Z. Saidi, C. Mathew, J. Peyrelasse et al., *Phys. Rev. A* **42**, 872 (1990).
23. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
24. Е. Г. Понятовский, В. В. Сеницын, Т. А. Позднякова, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 352 (1994).
25. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1995).
26. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин et al., *Phys. Rev. B* **64**, 094205 (2001).