

## Взрывоподобная неустойчивость льда

Е. Г. Фатеев<sup>1)</sup>

Институт прикладной механики Уральского отд. РАН, 426001 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 25 января 2001 г.

После переработки 21 марта 2001 г.

В широком диапазоне температур от 244 К и вплоть до 100 К обнаружена взрывоподобная неустойчивость льда при его сильном одноосном сжатии в области высоких давлений. Критическая зависимость порогового давления неустойчивости от температуры в области ожидаемых фазовых переходов  $Ih - II$  и  $IX - VI$  имеет особенности с минимумами. Делается вывод о возможности существования взрывоподобных неустойчивостей на космических телах, подобных спутникам Юпитера: Европе и Ганимеде.

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

Вопрос о возможности существования взрывоподобной неустойчивости со льдом вызывает интерес в связи с обнаружением ледяных многокилометровых панцирей на некоторых спутниках больших планет Солнечной системы [1, 2]. По оценкам [3] толщина льда на спутниках Юпитера Европе и Ганимеде может составлять 100–150 км. Если учесть, кроме этого, наблюдаемые всюду на этих спутниках сети гигантских трещин [4], то становится очевидным существование там, в объемах ледяной коры обширных областей сжатия, весьма далеких от условий гидростатичности. Этим условиям в сочетании с открытыми границами, как здесь представляется, вполне достаточно для рождения в недрах ледяной коры гигантских взрывоподобных неустойчивостей. Как известно, такие неустойчивости (эффект Бриджмена) в лабораторных условиях могут возбуждаться со многими твердыми диэлектриками в условиях их медленного одноосного сжатия со скоростями  $dP/dt < 0.1$  ГПа/с в области высоких давлений ( $P < 20$  ГПа) на наковальнях с открытыми границами [5–13]. Эффект сопровождается ударными волнами и высокоскоростным ( $v \sim 0.5$ – $2$  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 объемной разгрузкой системы после достижения в ней некоторых критических  $P$ – $T$  параметров [9, 10]. При этом возможные при сжатии твердых диэлектриков фазовые и полиморфные превращения могут приводить к существенному снижению порога возбуждения таких взрывных явлений [10]. Добавим еще, что взрывной эффект сопровождается энергичным импульсом электромагнитных излучений в широком

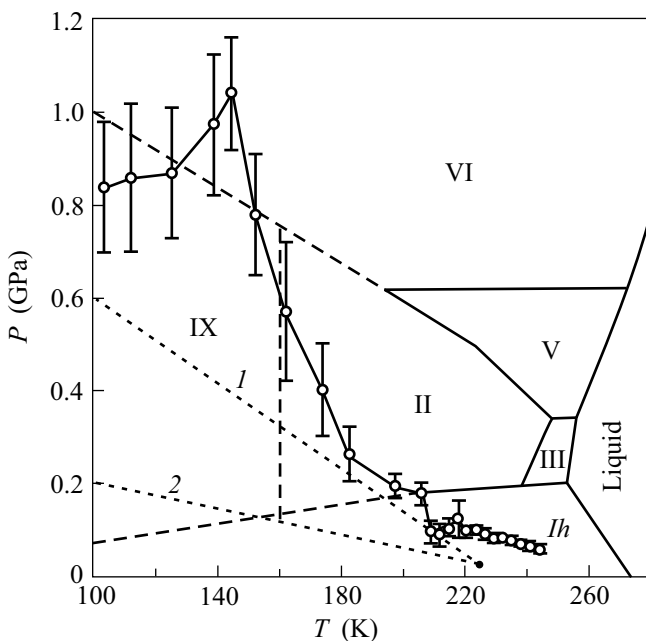
спектре вплоть до рентгеновского [8], а также эмиссией электронов [9]. Порог  $P_c$  (или среднее критическое давление в теле, при котором с данным веществом происходит эффект Бриджмена) падает с ростом температуры и скорости сжатия [11], коррелирует с термодинамическими параметрами веществ и имеет размерную зависимость [10]. Установлено также значительное влияние слабого сверхнизкочастотного электрического поля на порог  $P_c$  с кристаллогидратами [12, 13].

В настоящей работе в прямом эксперименте демонстрируется возможность взрывной неустойчивости льда при его сильном сжатии в широком диапазоне температур. В экспериментах использовались наковальни Бриджмена со вставками из сверхтвердого сплава ВК-8, имеющими форму усеченного конуса с рабочей площадкой диаметром  $d = 10$  мм. Скорость нагружения при одноосном сжатии была фиксированной и составляла  $dP/dt \approx 0.02$  ГПа/с. Температура вблизи образца измерялась термопарой Си-копель, спай которой подводился непосредственно к краю образца. На первом подготовительном этапе охлаждение наковален осуществлялось непосредственно жидким азотом до температуры 230–240 К. Затем на рабочую площадку одной из наковален дозировано наливался тонкий слой дистиллированной воды, который окончательно формовался в тонкий ледяной диск толщиной  $d \approx 0.4$  мм посредством легкого поджатия застывающей воды диэлектрической плоскостью. На втором этапе, ледяной диск на наковальне мог быть охлажден до любой, наперед заданной, температуры в диапазоне от 273 К до 100 К. Скорость охлаждения льда составляла  $dT/dt \sim (5 \div 10)$  К/с. Иным способом ледяной диск стандартной толщины, который можно поджать между наковальнями при любой температуре, получить затруднительно.

<sup>1)</sup>e-mail: fateev@ipm.uni.udm.ru

Поскольку для получения статистически значимых значений порога возбуждения  $P_c$  необходимо проводить большую серию опытов при определенной температуре  $T$ , то для достижения заданного значения  $T$  поступали следующим образом. Наковальни охлаждались вместе с образцом до температуры чуть ниже необходимой. Затем эта система помещалась под пресс, где после достижения заданной температуры при некотором естественном малом разогреве со скоростью  $dT/dt \approx 0.01$  К/с начиналась процедура сжатия до момента возникновения взрывоподобной неустойчивости.

Результаты экспериментов представлены на рисунке, где каждая точка получена в опытах с 10 взрывными неустойчивостями. Из рисунка видно, что неустойчивость со льдом проявляется практически во всем исследованном температурном диапазоне. Причем существует предел температур  $T \leq 244$  К, при которых еще возможен барический взрыв льда, выше которого происходит пластическое выдавливание льда из-под наковален.



Критическая зависимость ( $\circ$ ) для порога возбуждения взрывоподобной неустойчивости льда от температуры показана совместно с известной [34,35] равновесной фазовой диаграммой льда. Области метастабильности фаз на этой равновесной диаграмме показаны штриховой прямой. Цифрами 1 и 2 отмечены пунктирные линии, соответствующие переходам  $Ih - hda$  и  $lda - hda$  на метастабильной  $P - T$  фазовой диаграмме льда с критической точкой в окрестности  $T \sim 225$  К и  $P \sim 0.03$  ГПа [28–30]

Критические условия возбуждения взрывной неустойчивости  $P_c(T)$  во всем остальном температурном диапазоне не подчиняются какой-то одной зависимости. Так, можно было бы ожидать, как это ранее наблюдалось с обычными соединениями [10], что зависимость  $P_c(T)$  во всем низкотемпературном диапазоне будет отвечать эмпирическому правилу  $\log(P_c) \approx A \log(T) + B$ , где для льда найдены коэффициенты  $A = -5.35$  и  $B = 28.9$ . Однако более или менее удовлетворительно это правило выполняется в интервале от 144 К до 244 К. При  $T < 144$  К критическая зависимость принимает иной характер. Необходимо заметить при этом, что в интервале от 196 К до 244 К стандартное отклонение от средних значений порога не превышает  $\sim 10\%$ , тогда как при  $T < 196$  К отклонения достигают даже  $\sim 25\%$ . В интервале температур 206–218 К на критической кривой имеется особенность с минимумом при  $T \approx 211$  К.

Ранее было показано [10], что начальные процессы объемного разрушения, инициирующие в итоге эффект Бриджмена, в первом приближении можно интерпретировать в рамках термофлуктуационной теории [14]. Не является исключением и полученная в данной работе температурная зависимость порога устойчивости льда  $P_c(T)$ . Безусловно, лед перед взрывным эффектом может иметь различные микро неоднородности, как это обычно происходит при его сильном сжатии [15]. Очевидно, что начальные микро разрушения во льде при сильном сжатии будут начинаться с разрыва водородных связей в решетке в механически ослабленных дефектами микро-областях тела. Это означает, что из критической зависимости  $P_c(T)$ , в принципе, можно найти некоторую кривую, коррелирующую с температурной зависимостью энергии водородной связи во льде в таких микрообластях. Вполне логично допустить, что зависимость энергии водородных связей в дефектных микрообластях льда от температуры коррелирует с подобной зависимостью в областях льда без дефектов. Как известно, найти такую зависимость другими экспериментальными методами или получить в результате модельных расчетов весьма затруднительно. Об этом можно судить хотя бы из большого разброса температурных кривых энергии сублимации льда для различных моделей [16].

Найдем пороговое разрывное напряжение в теле, воспользовавшись следующим отношением из термофлуктуационной теории [14]:

$$\sigma = \gamma^{-1} [U_o - kT \ln(\tau/\tau_o)], \quad (1)$$

где

$$\gamma = V \sigma_1 / \sigma. \quad (2)$$

Здесь  $T$  – температура тела,  $k$  – постоянная Больцмана,  $U_o$  – начальная энергия разрыва межатомных связей,  $\tau_o \sim 10^{-13}$  с – период тепловых атомных колебаний,  $\tau$  – время ожидания критического зародыша,  $\gamma$  – структурно-чувствительная величина,  $V \approx a^3$  – активационный объем,  $\sigma_l$  – локальные напряжения в очаге разрушения и  $a$  – межатомный размер. Заметим, что параметры  $\sigma$ ,  $\gamma$ ,  $U_o$  и  $\tau$  могут зависеть от давления, причем характер их зависимости от  $P$  не достаточно однозначно определен, и это обстоятельство ограничивает точность результатов, которые можно получить из уравнения (1). При всем этом известно [17], что радиальные напряжения  $\sigma$  в диске между наковальнями Бриджмена, которые будем полагать разрывающими, коррелируют со средним давлением на любом расстоянии от центра диска

$$\sigma \propto \xi P, \quad (3)$$

где  $\xi$  – некоторый параметр, слабо изменяющийся при сжатии. Ограничимся предположением об активационном объеме, равном объему молекулярной ячейки воды. Положим  $\tau$  не зависящей от давления, тогда получим корреляционное соотношение для энергии водородной связи в виде

$$U_H \propto \gamma \xi P + kT \ln(\tau/\tau_o). \quad (4)$$

Причем величины  $\tau$  и  $\gamma$  можно оценить из известных (см., например, [16, 18–20]) значений  $U_H \sim 0.5$  эВ  $\approx 8 \cdot 10^{-20}$  Дж/(водородная связь) для льда в  $I$ -фазе при  $240 < T < 273$  К и  $P = 0$ . Имеем  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-3}$  с. Для  $\xi \sim 1$  и температур от  $T = 100$  К до  $T = 273$  К и  $P \sim 0.1$  ГПа найдем  $\gamma \sim 10^{-28} - 10^{-27}$  м<sup>3</sup>. Последняя величина в области средних давлений до  $P \sim 1.5$  ГПа за счет коэффициента мультипликации [7, 17, 21]  $M = \sigma_z/P \sim 2 - 3$  и соответствующего осевого напряжения в диске между наковальнями  $\sigma_z \sim 3 - 4.5$  ГПа, при изотермической сжимаемости льда  $\sim 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup> [22], может оказаться на 30–45% меньше. Тогда из отношения (2) находим, что локальные напряжения в микрообъеме разрушения могут превосходить напряжения в зоне мультипликации в 3–15 раз. Такие значительные локальные перенапряжения могут реализоваться в предвзрывной стадии сжатия льда, если учесть возможность [23] параметрической раскачки молекул воды, соединенных водородными связями. Итак, здесь предполагается, что зависимость критической энергии водородной связи от температуры (4) может коррелировать с зависимостью  $P_c(T)$ . При этом можно ожидать, что значения энергии будут расти от  $U_H \approx 0.5$  эВ до  $U_H \approx 1.8$  эВ в максимуме при  $T \approx 145$  К.

Далее обратим внимание на некоторые особенности в зависимости  $P_c(T)$ . Локальный минимум в ин-

тервале температур 206–218 К и критических давлений 0.1–0.2 ГПа естественно связать с фазовым переходом поликристаллического льда  $Ih$  в фазу  $II$ . Этот переход можно ожидать в указанной области, как это видно из равновесной фазовой диаграммы льда, совместно с которой и показана критическая зависимость  $P_c(T)$  (см. рисунок). Существование этой особенности может, вероятно, свидетельствовать о сильном, на  $\sim 50$ –70%, ослаблении связей в решетке в процессе фазового перехода. Соответственно в интервале 100–140 К и критических давлений 0.8–0.11 ГПа на силу связей в решетке, очевидно, накладывает влияние фазовый переход типа  $IX - VI$ , при котором также происходит ослабление связей на  $\sim 50$ –70%. Оказывается, данная оценка относительного ослабления водородных связей согласуется с соответствующим теоретическим предположением [24].

Некоторое несовпадение линий фазовых переходов на фазовой диаграмме льда с координатами минимумов в особенностях на критической зависимости  $P_c(T)$  связано, очевидно, со следующими причинами. Реальное давление имеет неравномерное распределение по диаметру наковальни Бриджмена [7, 17, 21]. Поэтому зоны активации процессов взрывной неустойчивости льда находятся, скорее всего, при давлениях выше среднего порога  $P_c$  в  $\sim 2$  раза, как это следует из отношения уровней давления на межфазной границе  $Ih - II$  и  $u$  зависимости  $P_c(T)$  в минимуме при  $T \approx 212$  К (см. рисунок). Критическая зависимость  $P_c(T)$  в области второго минимума пересекает линию фазового перехода в области метастабильности при  $T \sim 100$ –140 К и критических давлениях  $P_c \approx 0.8 - 1.1$  ГПа, где межфазная граница является достаточно условной. В то же время недавно по экспериментальным данным [25–27] построена метастабильная диаграмма льда [28–30], которая показана на рисунке в виде двух пунктирных линий, обозначенных цифрами 1 и 2, пересекающихся в критической точке при  $T \approx 225$  К и  $P \approx 0.03$  ГПа. Видно, что в области локального минимума на зависимости  $P_c(T)$  имеется линия фазового равновесия  $lda - hda$ . Имеются свидетельства, что в окрестностях этого фазового перехода может иметь место неустойчивость структуры льда [15, 31, 32]. Однако, учитывая явление мультипликации давлений на наковальнях Бриджмена и тот факт, что кривая зависимости  $P_c(T)$  идет практически параллельно линии равновесия  $lda - hda$  в довольно широком интервале температур от 180 до 225 К, имея падение лишь в узком интервале от 206 до 218 К, можно заключить, что это падение для толщин диска  $h \leq 0.4$  мм, скорее все-

го, не связано с возможными фазовыми переходами льда типа  $lda - hda$ .

Представленная критическая зависимость  $P_c(T)$  для льда получена всего лишь для одной толщины диска  $h \approx 0.4$  мм. Однако критические параметры  $P_c(T)$  для больших размеров будут заведомо меньше полученных для  $h \approx 0.4$  мм, в соответствии с известным размерным эффектом [11]. Оценить это изменение можно опять же по степени уменьшения коэффициента мультипликации  $M$  от отношения  $d/h$  [17]. Так, при уменьшении отношения  $d/h$  от 25, как было в данной работе, до 10 можно ожидать пропорционального снижения уровня критических давлений в 2–3 раза для всей зависимости  $P_c(T)$ . Вследствие этого, в частности, особенности с минимумами в области границ фаз льда могут быть значительно сдвинуты в низкотемпературную область. При этом на сдвинутую критическую зависимость  $P_c(T)$  значительно большее влияние могут оказать фазовые переходы типа  $lda - hda$ .

Из представленных экспериментов следует, что взрывоподобная неустойчивость, в принципе, может иметь место на космических телах типа Европы и Ганимеда. На этих спутниках Юпитера ледяные панцири с толщинами до  $h \sim 150$  км (при ускорении свободного падения до  $g \sim 1.5 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) вполне вероятно находятся в интервалах температур  $130 < T < 273$  К и давлений  $0 < P < 0.25$  ГПа [33] и этого вполне достаточно для проявления описываемых взрывных эффектов.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально обнаружена взрывоподобная неустойчивость льда при его сильном одноосном сжатии в широком диапазоне температур и давлений. Найдена соответствующая зависимость критического давления для неустойчивости от температуры, имеющая особенности с минимумами в областях фазовых переходов у льда. Предполагается, что эта зависимость коррелирует с соответствующей температурной зависимостью водородной связи во льде. Фазовые переходы во льде могут приводить к дополнительному, на  $\sim 50\text{--}70\%$ , снижению механической устойчивости льда.

В заключение автор выражает благодарность Ю.И. Прохорову за полезные дискуссии.

1. D. Morrison and D. P. Cruikshank, *Space Sci. Rev.* **15**, 641 (1974).
2. J. D. Anderson, E. L. Lau, W. L. Sjorgen et al., *Science* **276**, 1236 (1997).
3. M. H. Carr, M. J. Belton, C. R. Chapman et al., *Nature* **391**, 363 (1998).

4. R. Sullivan, R. Greeley, K. Homan et al., *Nature* **391**, 371 (1998).
5. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.* **48**, 825 (1935).
6. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Art. Sci.* **71**, 9, 387 (1937).
7. P. W. Bridgman, *Studies in Large Plastic Flow and Fracture with Special Emphasis on the Effects of Hydrostatic Pressure*, McGraw-Hill, New York, 1952.
8. Т. Я. Гораздовский, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 78 (1967).
9. М. А. Ярославский, *Реологический взрыв*, М.: Наука, 1982.
10. Е. Г. Фатеев, В. П. Хан, *Письма в ЖТФ* **17**(20), 52 (1991).
11. Н. С. Ениколопан, А. А. Хзарджян, Э. Э. Гаспарян и др., *ДАН СССР* **294**, 1151 (1987).
12. Е. Г. Фатеев, *ДАН* **354**, 252 (1997).
13. Е. Г. Фатеев, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 876 (1997).
14. С. Н. Журков, *ФТТ* **25**(10), 3119 (1983).
15. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **112**, 1 (1997).
16. D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B55**, 10157 (1997).
17. В. И. Левитас, *Большие упругопластические деформации материалов при высоких давлениях*, Киев, Наукова думка, 1987.
18. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
19. M. Weissman and N. V. Cohan, *J. Chem. Phys.* **43**, 119 (1965).
20. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Cornell University, Ithaca, 1960, p. 468.
21. J. Prins, *High Temp.-High Pressures* **15**, 21 (1983).
22. A. J. Leadbetter, *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 155 (1965).
23. А. А. Кусов, *ФТТ* **21**, 3095 (1979).
24. J. Koike, *Phys. Rev.* **B47**, 7700 (1993).
25. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
26. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
27. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **84**, 1766 (1986).
28. P. H. Pool, U. Essmann, F. Scortino et al., *Phys. Rev.* **E48**, 4605 (1993).
29. H. E. Stanley, C. A. Angel, U. Essmann et al., *Physica* **A205**, 122 (1994).
30. Е. Г. Понятовский, В. В. Сеницын, Т. А. Позднякова, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 352 (1994).
31. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1995).
32. J. M. Besson, S. Klotz, G. Hamel et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3141 (1997).
33. R. T. Pappalardo, J. W. Head, R. Greeley et al., *Nature* **391**, 365 (1998).
34. P. W. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **3**, 597 (1935).
35. C. Lobban, J. L. Finney, and W. F. Kuhs, *Nature* **391**, 268 (1998).