

## ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.581

### ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕСНОВОДНОГО ЛЬДА ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ В ЕГО СТРУКТУРУ НАНОЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2024 г. В. В. Родаев<sup>1</sup>, В. М. Васюков<sup>1</sup>, С. С. Разливалова<sup>1</sup>, А. А. Самодуров<sup>1</sup>,  
А. И. Тюрин<sup>1,\*</sup>, В. М. Бузник<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: nano@tsutmb.ru

\*\*E-mail: tyurinalexander@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Показано, что при увеличении содержания в поликристаллическом пресноводном льду наночастиц целлюлозы с 0 до 1 мас. % его прочность на сжатие возрастает почти двукратно. Концентрационная зависимость прочности на сжатие ледовых композитов характеризовалась насыщением в области 1 мас. %. Обнаружено, что повышение концентрации наночастиц целлюлозы ведет к переходу от хрупкого к вязкому разрушению ледовых композитов, а также росту как величины относительной деформации, соответствующей пиковому напряжению, так и величины удельной работы, требуемой для достижения пикового напряжения. Увеличение концентрации вводимых в лед наночастиц до 1 мас. %, являющихся дополнительными центрами кристаллизации, приводило почти к четырехкратному уменьшению среднего размера его зерен. Превалирующим фактором, определяющим прочность чистого льда и ледовых композитов, является размер образующихся межзеренных трещин, который пропорционален среднему размеру зерен льда.

DOI: 10.56304/S199272232460257X

#### ВВЕДЕНИЕ

Освоение Арктики и арктических зон РФ предполагает строительство дорог, взлетно-посадочных полос, переправ, зданий и сооружений различного назначения. Для этого требуются большие объемы строительных и конструкционных материалов, способных эффективно работать в холодных условиях [1–3]. Лед – экологичный и не требующий утилизации по окончании срока эксплуатации строительный материал. Его использованию в качестве строительного материала в арктической зоне благоприятствуют большие запасы воды и снега, что исключает сырьевые проблемы; природный холод, решающий энергетические проблемы, и продолжительный холодный период, способствующий длительному функционированию создаваемого объекта. Однако в качестве строительного материала природный лед имеет ряд серьезных недостатков – высокая хрупкость и малая прочность (0.5–10 МПа) [4–6]. Во многом это обусловлено его крупнокристаллическим строением (размер зерен 1–10 мм и более), большим количеством микро- и макро-

размерных пор и трещин, наличием пузырьков воздуха.

Поэтому поиск возможных путей существенного упрочнения льда является весьма актуальной задачей. Одним из ее решений представляется создание ледовых композитов (ЛК).

В качестве армирующих компонентов в лабораторных условиях используют различные синтетические и природные неорганические и органические волокна, например стекловолокно, базальтовые, целлюлозные, арамидные волокна, волокнистый оксид алюминия и др. [7–11]. Однако данный подход имеет ряд существенных недостатков: дороговизна наполнителей, их неэкологичность и проблема с утилизацией. Кроме того, в случае упрочнения единичными длинными микроволокнами требуются контролируемая послойная укладка и заморозка филаментов, а при работе с их массивами возникает необходимость удаления захваченных пузырьков воздуха.

Очевидно, что значительно упрочнить лед только за счет введения в него микро- и макро-размерных армирующих добавок невозможно, поскольку при таком подходе практически не за-

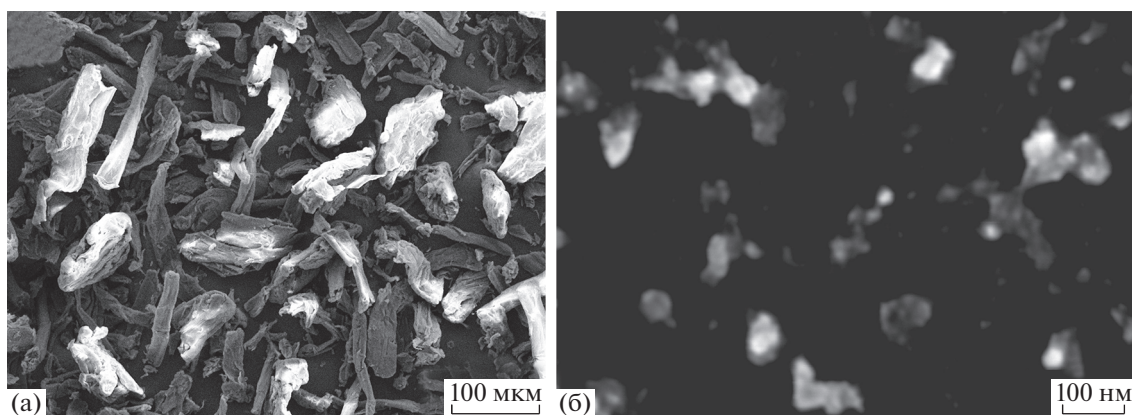


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных микрочастиц целлюлозы (а) и полученных из них НЧЦ (б).

трагивается микроструктура льда, какой бы прочностью не обладали наполнители. Как было отмечено выше, именно микроструктура льда и наличие в ней дефектов во многом ограничивают его прочность.

В отличие от микро- и макроразмерных наполнителей наночастицы, предварительно введенные в замораживаемую воду, способны привести к разнообразным изменениям микроструктуры льда, например уменьшению длины зернограницных трещин, уменьшению размеров зерен, дисперсионному упрочнению льда и т.д.

В [12] было показано, что введение наночастиц синтетического диоксида кремния в поликристаллический пресный лед позволяет в несколько раз увеличить его прочность на сжатие. Механизмы этого упрочнения пока не вполне ясны, но была обнаружена связь прочности протестированных ЛК с их зеренной структурой.

Цель данной работы — экспериментальная проверка возможности упрочнения льда гидрофильными наночастицами целлюлозы (НЧЦ), имеющими большой потенциал практического использования в качестве наполнителя ЛК в силу экологичности и доступности целлюлозосодержащего сырья, а также выяснение механизмов данного упрочнения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья для получения НЧЦ использовали микрочастицы целлюлозы фирмы Mingtai Chemical (Тайвань, Китай) (рис. 1а), которые измельчали до наноразмеров в течение 30 мин в лабораторной планетарной мельнице PULVERISETTE 7 premium line (Fritsch, Германия) в режиме мокрого помола, используя в качестве мелющих тел керамический бисер диаметром 0.6 мм из оксида циркония. Массовое соотношение навески микрочастиц целлюлозы, дистиллированной воды и бисера в

размольных стаканах мельницы было 1 : 10 : 30 соответственно. Продукты помола отделяли от бисера при помощи калибровочного сита и добавляли требуемое количество дистиллированной воды, после чего осуществляли процесс диспергирования при помощи ультразвукового гомогенизатора Vibra-Cell VCX 750 (Sonics & Materials, США) до получения однородных суспензий. Частота ультразвукового воздействия составляла 20 кГц, а его мощность не превышала 100 Вт для предотвращения разогрева суспензий. В результате были получены суспензии, содержащие 1 мас. % НЧЦ, из которых затем путем последовательного отбора проб и их разбавления дистиллированной водой были получены суспензии с меньшей массовой долей ( $\omega$ ) НЧЦ.

На рис. 1б приведено изображение НЧЦ, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JCM-7000 (Jeol, Япония). Проведенный анализ СЭМ-изображения показал, что средний размер НЧЦ составляет  $58 \pm 14$  нм.

Для получения образцов чистого льда и ЛК с различным содержанием НЧЦ дистиллированную воду и приготовленные суспензии заливали во фторопластовые кюветы с изолированными друг от друга ячейками размером  $10 \times 10 \times 20$  мм. Кюветы располагали внутри морозильного ларя PF 32L4 NFW (Hiberg, Китай) на массивной металлической пластине. После заливки образцов кюветы теплоизолировали сверху и с боков от атмосферы морозильного ларя толстостенным пенопластовым экраном, что позволяло организовать направленное движение теплового потока при кристаллизации. Образцы замораживали в течение 48 ч при  $-15^\circ\text{C}$ .

Зеренную структуру полученных образцов чистого льда и ЛК изучали в холодильной камере при температуре окружающего воздуха  $-15^\circ\text{C}$  с помощью оптического микроскопа Axio Observer.A1m (Carl Zeiss, Германия) в отраженном свете. Эффективный размер каждого зерна рассчитыва-

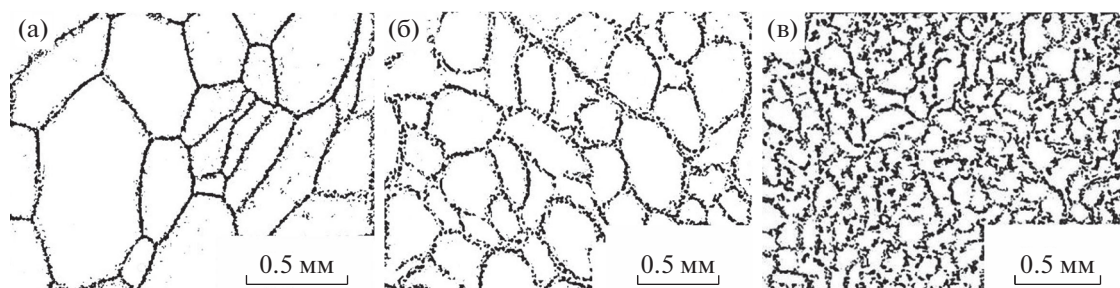


Рис. 2. Микроструктура чистого льда (а), ЛК с 0.05 мас. % НЧЦ (б) и ЛК с 1 мас. % НЧЦ (в).

ли как среднее значение двух его размеров во взаимно перпендикулярных направлениях.

Механическую прочность изготовленных образцов исследовали методом одноосного сжатия при помощи сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS, США), снабженной климатической камерой, в которой поддерживали температуру воздуха  $-15 \pm 2^\circ\text{C}$ . Скорость относительной деформации во всех экспериментах была постоянной и равнялась  $4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Образцы деформировали вдоль ребра 20 мм. Мерой механической прочности образцов являлось пиковое напряжение ( $\sigma_p$ ), выдерживаемое ими при тестировании, определяемое из диаграммы нагружения в координатах “инженерное напряжение одноосного сжатия ( $\sigma$ )—относительная деформация ( $\epsilon$ )”. Инженерное напряжение — механическое напряжение, при расчете которого не учитывается изменение площади поперечного сечения образца при его деформировании. Изменением площади поперечного сечения образца можно пренебречь при малых деформациях последнего (обычно до нескольких процентов).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана выявленная зеренная структура чистого льда и ЛК с различным содержанием НЧЦ. Видно, что увеличение концентрации последних приводит к уменьшению размера зерен льда. Если в чистом льду средний размер зерен ( $d$ ) составлял  $500 \pm 40 \text{ мкм}$ , то в ЛК ( $\omega = 0.05 \text{ мас. \%}$ ) имело место  $d = 170 \pm 20 \text{ мкм}$ , а в ЛК ( $\omega = 1 \text{ мас. \%}$ ) —  $d = 135 \pm 10 \text{ мкм}$ . Таким образом, увеличение  $\omega$  с 0 до 1 мас. % приводило почти к четырехкратному уменьшению  $d$ .

На рис. 3 представлены типичные для образцов чистого льда и ЛК диаграммы одноосного сжатия в координатах  $\sigma$ — $\epsilon$ . Начальный малый нелинейный участок кривых  $\sigma(\epsilon)$  обусловлен небольшой неровностью поверхности торцов испытуемых образцов. Далее наблюдалась линейная зависимость  $\sigma(\epsilon)$ , которая в чистом льду и ЛК с  $\omega < 0.5 \text{ мас. \%}$  имела место вплоть до хрупкого разрушения материала при достижении  $\sigma_p$ . ЛК с

$\omega = 0.5 \text{ мас. \%}$  наряду с упругой деформацией демонстрировал незначительную пластическую деформацию (0.07%) перед разрушением. При дальнейшем увеличении  $\omega$  до 1 мас. % значение пластической деформации ЛК, возникающей в образцах при достижении  $\sigma_p$ , возрастало до 0.15%. При этом  $\sigma$  после достижения  $\sigma_p$  не падала скачком до нуля, а плавно убывала, т.е. ЛК с  $\omega = 1 \text{ мас. \%}$  демонстрировал вязкое разрушение. Из рис. 3 следует, что для данного ЛК максимальная  $\epsilon$ , достигаемая непосредственно перед разрушением, превышает 5%. При таких значениях  $\epsilon$  уже нельзя не учитывать увеличение поперечного сечения испытуемых образцов и, следовательно, использовать инженерное напряжение для расчета их прочности. На основании анализа полученных кривых  $\sigma(\epsilon)$ , представленных рис. 3, можно сделать вывод, что повышение  $\omega$  НЧЦ в ЛК индуцирует переход от хрупкого к вязкому их разрушению.

На рис. 4а показана зависимость  $\epsilon_p$ , соответствующей  $\sigma_p$ , от  $\omega$ . Видно, что  $\epsilon_p$  возрастает с повышением  $\omega$ . Если для чистого льда  $\epsilon_p = 0.35 \pm 0.02\%$ , то для ЛК ( $\omega = 0.1 \text{ мас. \%}$ )  $\epsilon_p = 0.55 \pm 0.04\%$ , а для ЛК ( $\omega = 1 \text{ мас. \%}$ )  $\epsilon_p = 0.72 \pm 0.02\%$ . Полученная зависимость  $\sigma_p(\omega)$  представлена на рис. 4б. Она, как и  $\epsilon_p(\omega)$ , характеризовалась увеличением  $\sigma_p$  с ростом  $\omega$ . Однако в отличие от концентрационной зависимости  $\epsilon_p$  концентрационная зависимость  $\sigma_p$  демонстрировала насыщение при  $\omega \sim 1 \text{ мас. \%}$ . Отсюда следует, что с практической точки зрения дальнейшее увеличение  $\omega$  с целью повышения  $\sigma_p$  не имеет смысла. Прочность на сжатие ЛК с 1 мас. % НЧЦ составляла  $21.7 \pm 1.2 \text{ МПа}$ , что почти в 2 раза превышало прочность на сжатие чистого льда  $12.5 \pm 1.1 \text{ МПа}$ . Отметим, что в [12] подобного вида зависимость  $\sigma_p(\omega)$  получена для ЛК с синтетическими гидрофильными наночастицами диоксида кремния, средний размер которых был 20 нм. Это может указывать на то, что эффект влияния наночастиц на прочность льда не зависит от их природы.

Наблюдаемый на рис. 4а и 4б синхронный рост  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  с увеличением  $\omega$  объясняет возрастание ве-

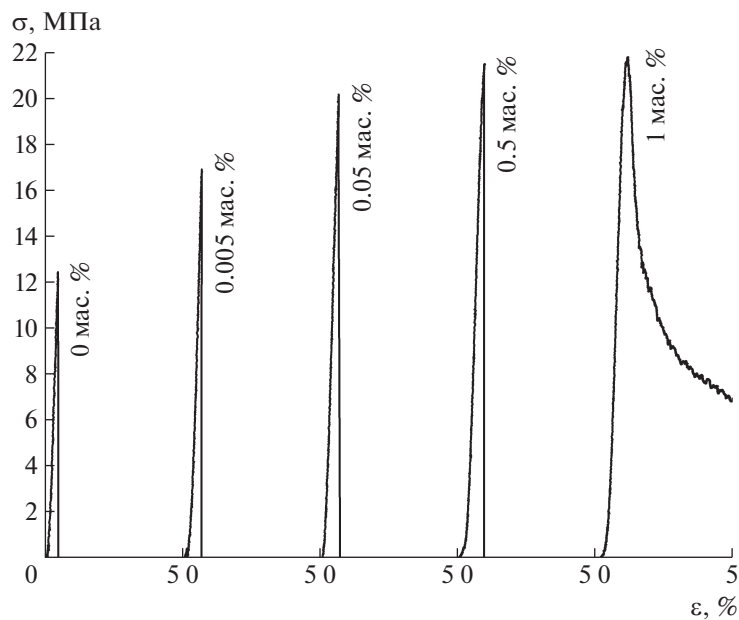


Рис. 3. Типичные диаграммы сжатия для ЛК с различным содержанием НЧЦ.

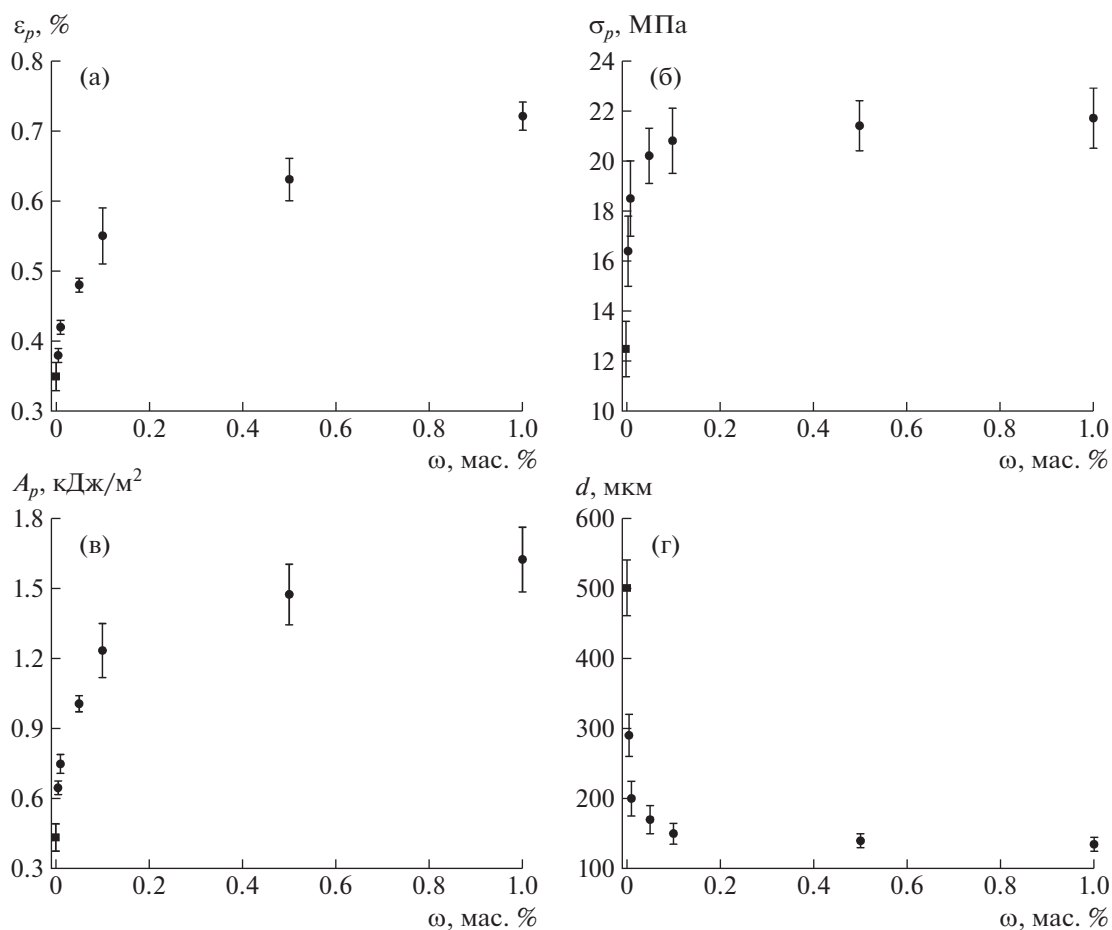


Рис. 4. Зависимости относительной деформации  $\varepsilon_p$  (а), прочности на сжатие  $\sigma_p$  (б), удельной работы  $A_p$  (в) и среднего размера зерен льда  $d$  (г) от массовой доли  $\omega$  НЧЦ для ЛК. Квадратиками отмечены значения указанных параметров для чистого льда.

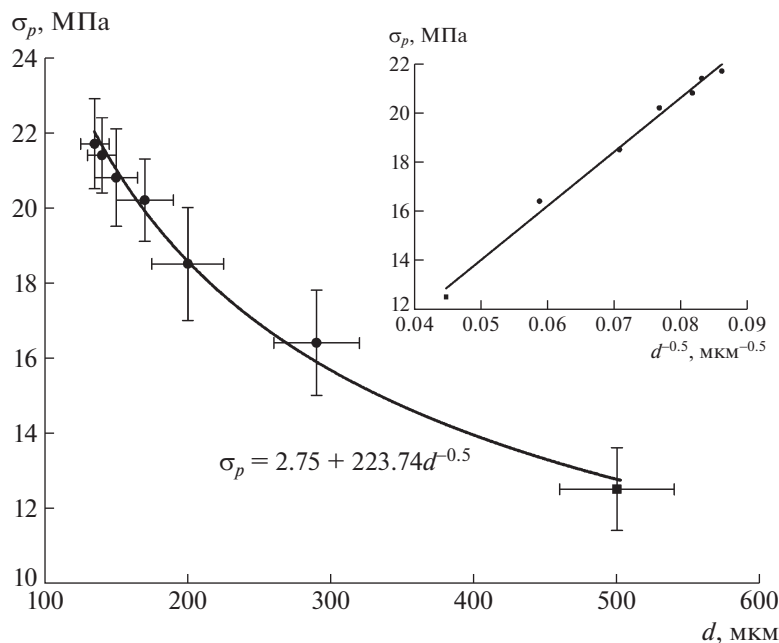


Рис. 5. Зависимость прочности на сжатие  $\sigma_p$  ЛК с НЧЦ от среднего размера зерен льда  $d$ . На врезке приведена данная зависимость в координатах  $\sigma_p-d^{-0.5}$ . Квадратиками отмечено значение прочности на сжатие для чистого льда.

личины удельной работы  $A_p$ , которую надо затратить на деформирование образцов до достижения  $\epsilon_p$ , с повышением содержания НЧЦ (рис. 4в). Так, если для чистого льда  $A_p = 0.43 \pm 0.06$  кДж/м<sup>2</sup>, то для ЛК ( $\omega = 1$  мас. %)  $A_p = 1.62 \pm 0.14$  кДж/м<sup>2</sup>.

Поскольку экспериментально установленные зависимости  $\sigma_p(\omega)$  и  $d(\omega)$  (рис. 4б, 4г) демонстрировали схожий характер поведения, а именно выход на насыщение при  $\omega \sim 1$  мас. %, то можно говорить о связи прочности на сжатие ЛК с размером зерен ледяной матрицы. В этой связи на рис. 5 представлена зависимость  $\sigma_p(d)$ , согласно которой величина прочности на сжатие ЛК нелинейно уменьшается с увеличением среднего размера зерен льда. В координатах  $\sigma_p-d^{-0.5}$  полученная зависимость  $\sigma_p(d)$  спрямляется (врезка на рис. 5) и может быть аппроксимирована с высокой степенью точности (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.98$ ) линейной функцией (1) с аргументом  $d^{-0.5}$  или, что то же самое, степенной функцией с аргументом  $d$  в координатах  $\sigma_p-d$ :

$$\sigma_p = (2.75 \pm 0.61) + (223.74 \pm 8.29) \cdot d^{-0.5}. \quad (1)$$

Выявленная зависимость прочности на сжатие ЛК от размера зерен ледяной матрицы имеет вид эмпирического соотношения Холла–Петча [6]:

$$\sigma_p = \sigma_0 + k \cdot d^{-0.5}, \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  и  $k$  – константы материала.

В [13, 14] подобным уравнением описывали наблюдаемую зависимость прочности на сжатие чистого льда от размера его зерен. Как и в случае чистого льда, увеличение прочности ЛК, содержащих НЧЦ, с уменьшением размера зерен может быть объяснено в рамках теории дислокаций следующим образом. Чем меньше размер зерна, тем больше границ зерен, следовательно, тем больше препятствий для движения дислокаций и, соответственно, тем более устойчив материал к деформации, и как следствие, тем выше его макропрочность [15].

Из-за скопления дислокаций на границах зерен последние являются концентраторами напряжений и местом облегченного зарождения микротрещин, размер которых прямо пропорционален размеру зерна. Таким образом, прочность поликристаллических льда и ЛК, вероятно, обусловлена распространением микротрещин, зародившихся в результате скопления дислокации на границах зерен.

Однако наблюдаемая хрупкость образцов чистого льда и ЛК с содержанием НЧЦ менее 1 мас. %, а также в разы меньшая величина свободного члена  $\sigma_0 \approx 2.8$  МПа в уравнении (1) по сравнению с получаемыми значениями  $\sigma_p = 12.5$ –21.7 МПа для чистого льда и ЛК допускают еще одну возможную причину упрочнения ледовых материалов вследствие уменьшения размера зерен – это уменьшение размера гриффитсовских микротрещин, возникающих на границах зерен,

которые являются концентраторами напряжений и вследствие этого — местом облегченного зарождения трещин. Поскольку размер гриффитовских микротрещин численно практически равен среднему размеру зерен, соотношение Гриффитса может быть записано в следующем виде [6]:

$$\sigma_p = B \cdot d^{-0.5}, \quad (3)$$

где  $B = (2 \cdot E \cdot \gamma)^{0.5}$ ,  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия,  $E$  — модуль Юнга.

Само влияние концентрации НЧЦ на размер зерен льда может быть обусловлено ростом количества центров гетерогенного зародышеобразования в объеме образца по мере увеличения  $\omega$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при увеличении содержания в поликристаллическом пресноводном льде НЧЦ с 0 до 1 мас. % его прочность на сжатие возрастает с 12.5 до 21.7 МПа. Концентрационная зависимость прочности на сжатие ледовых композитов характеризовалась насыщением в области 1 мас. % НЧЦ. Обнаружено, что ЛК ( $\omega < 1$  мас. %) демонстрируют хрупкое разрушение, в то время как для ЛК ( $\omega = 1$  мас. %) характерно вязкое разрушение. Таким образом, повышение концентрации НЧЦ ведет к переходу от хрупкого к вязкому разрушению ЛК. С повышением  $\omega$  наблюдался также нелинейный рост как величины относительной деформации ЛК, соответствующей пиковому напряжению, так и величины удельной работы, требуемой для достижения пикового напряжения. Увеличение концентрации вводимых в лед наночастиц до 1 мас. %, являющихся дополнительными центрами кристаллизации, приводило почти к четырехкратному уменьшению среднего размера его зерен.

Зависимость прочности на сжатие от среднего размера зерен ледяной матрицы имело вид соотношения Холла—Петча. Превалирующим фактором, определяющим прочность чистого льда и ЛК, является размер образующихся межзеренных трещин, который пропорционален среднему размеру зерен льда.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00577, <https://rscf.ru/project/22-19-00577/>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дынкин А.А., Верниковский В.А., Добрецов Н.Л. и др. Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука, 2015. 490 с.
2. Бузник В.М., Бурковская Н.П., Зибарева И.В. и др. Арктическое материаловедение: состояние и развитие. Под ред. Бузник В.М. и др. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2021. 414 с.
3. Бузник В.М., Каблов Е.Н. // Вестн. РАН. 2017. Т. 87. № 9. С. 831.  
<https://doi.org/10.1134/S101933161705001X>
4. Arenson L.U., Colgan W., Marshall H.P. // Snow and Ice-Related Hazards, Risks, and Disasters / Eds. Haeberli W., Whiteman C. Elsevier Inc., 2021. P. 35.
5. Timco G.W., Weeks W.F. // Cold Regions Sci. Technol. 2010. V. 60. P. 107.  
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2009.10.003>
6. Schulson E.M., Duval P. Creep and Fracture of Ice. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 401 p.
7. Vasiliev N.K. // Cold Regions Sci. Technol. 1993. V. 21. P. 195.  
[https://doi.org/10.1016/0165-232X\(93\)90007-U](https://doi.org/10.1016/0165-232X(93)90007-U)
8. Syromyatnikova A.S., Bol'shakov A.M., Alekseeva A.V. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci. 2020. V. 459. 062119.  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062119>
9. Cruz P.J.S., Belis J. // Structures and Architecture / Ed. Cruz P.J.S. London: Taylor & Francis Group, 2016. P. 348.  
<https://doi.org/10.1201/b20891-46>
10. Морозов Е.В., Воронин А.С., Книга С.В., Бузник В.М. // Материаловедение. 2021. V. 8. P. 9.  
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-8-9-18>
11. Buznik V.M., Goncharova G.Y., Grinevich D.V. et al. // Cold Regions Sci. Technol. 2022. V. 196. 103490.  
<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103490>
12. Головин Ю.И., Самодуров А.А., Родаев В.В., Тюрин А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. Вып. 11. С. 15.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.11.55532.19542>
13. Schulson E.M. // Acta Metall. Mater. 1990. V. 38. P. 1963.  
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90308-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90308-4)
14. Zhang Y., Qian Z., Lv S. et al. // Water. 2022. V. 14. 4079.  
<https://doi.org/10.3390/w14244079>
15. Cole D.M. // J. Glaciol. 1987. V. 33. P. 274.