

## JÄÄN VIRUMINEN I

Erkki KM Leppävuori

Rakenteiden Mekaniikka Vol. 10  
No. 2 1977 s. 31...45.

**YHTEENVETO:** Jään virumista käsittelevän kaksiosaisen artikkelin I osassa tarkastellaan aluksi sulamispisteen lähellä esiintyvää jään mikrorakennetta. Kiteissä esiintyvien Bjerrum- ja ionisaatiovirheiden todetaan vaikuttavan oleellisesti jään plastiseen muodonmuutokseen, nimenomaan dislokaatioiden etenemiseen. Monikiteisen jään muodonmuutoksen mekanismeja ovat myös rae-rajojen uudelleen ryhmittyminen, rekristallisaatio ja halkeilu. Myöhemmin ilmestyvässä artikkelin toisessa osassa esitetään jään termoviskoelastisten ominaisuuksien kuvaamiseksi kehitettyjä virumismalleja sekä muutamia sovel- lutusesimerkkejä staattisista jääkuormista.

### JOHDANTO

Jää aiheuttaa dynaamisten kuormitusten ohella myös staattisia kuormituk- sia erilaisiin rakenteisiin, kuten vesisäiliöihin, satama-altaiden reunoihin, majakoihin ja siltapilareihin. Dynaamiset rasitukset syntyvät jään murtues- sa rakennetta vasten, esimerkiksi avomerimajakan leikatessa liikkuvaa jää- kenttää. Staattiset jäänpaineet aiheutuvat joko jään lämpölaajenemisesta tai jääkentän liikkeistä.

Syntyvien rasitusten arvioimiseksi on tarpeellista tuntea mm. jään ter- moviskoelastiset ominaisuudet. Useissa tutkimuksissa on havaittu suoritet- tujen jääkokeiden tulosten vaihtelevan sangen paljon. Tarkastelemalla jään sisäistä rakennetta ja plastisen muodonmuutoksen mekanismeja koetulosten hajonta on kuitenkin ymmärrettävissä.

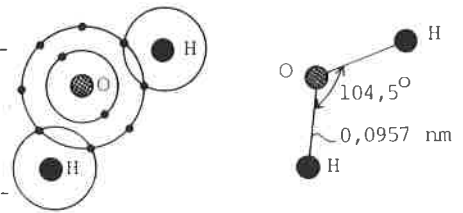
### JÄÄN RAKENNE

#### Vesimolekyylä

Vesimolekyylin muodostuessa vedyn elektronit täyttävät hapen orbitaalit (esim.  $2p_y$  ja  $2p_z$ ) Paulin kieltoperiaatteen mukaisesti (korkeintaan kaksi elektronia voi omata saman energiatason). Tasapainotilassa vety- ja happi- atomit sijaitsevat toisiinsa nähden kuvan 1 mukaisesti muodostaen kovalentti eli homopolaarisen sidoksen.

Absoluuttisessa nollapisteessä vesimolekyylin muodostumisen entalpia on

15,236 × 10<sup>-19</sup>J. Lämpötilan noustessa atomien värähtelyenergian vuoksi edellä mainittu energiamäärä kasvaa olleen esimerkiksi lämpötilassa 273 K 15,390 × 10<sup>-19</sup>J. /13,17, 19/. Vesimolekyylin hajoittamiseen tarvittava energia jakaantuu siten, että ensimmäisessä vaiheessa (H-O-H → H ja O-H) energiantarve on suurempi (8,187 × 10<sup>-19</sup> J) kuin toisessa vaiheessa (7,049 × 10<sup>-19</sup> J). Tämä johtuu luonnollisesti ensimmäisen hajoamisvaiheen aiheuttamasta systeemin stabiiliuden menetyksestä.



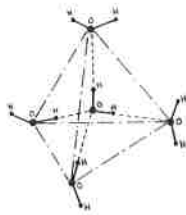
Kuva 1. Vesimolekyyli.

Vedyn lisäksi deuterium voi muodostaa hapen kanssa yhdisteen. Tätä kutsutaan raskaaksi vedeksi. D<sub>2</sub>O molekyylin massa (3,326 × 10<sup>-26</sup> kg) on selvästi suurempi kuin vesimolekyylin (2,992 × 10<sup>-26</sup> kg). Seuraavassa tarkastellaan kuitenkin ainoastaan H<sub>2</sub>O-molekyyliä.

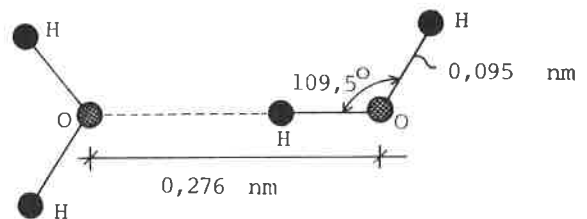
Vesimolekyylin muodostuessa vetyatomi tulee positiivisesti varautuneeksi elektronien etäännyessä ytimestä kovalentin sidoksen syntyessä. Vastaavasti happiatomi varautuu negatiivisesti. Nämä sähköiset varaukset muodostavat vesimolekyyliin pysyvän dipolin aiheuttaen epälineaarisen rakenteen. Edellä mainitut sähköiset voimat mahdollistavat erillisten vesimolekyylien sitoutumisen toisiinsa sekundaaristen sidosten, erityisesti vetysillan avulla (kuva 3). Tyypillistä näille sidoksille on sangen alhainen sidosenergia primaarisidoksiin verrattuna (esim. vetysillan sidosenergia on vain 0,401 × 10<sup>-19</sup>J).

Vetysillan lisäksi vesimolekyylien välillä esiintyy myös van der Waalsin sekundaarisidoksia, joiden olemassaolo on tyypillistä nesteille yleensäkin.

Sisäisen energian minimoimiseksi vesimolekyyli liittyy toisiinsa siten, että jokaiseen molekyyliin liittyy vetysillan avulla neljä muuta vesimolekyyliä. Näin muodostuu tetraedrimäinen rakenne, joka on luonteenomainen myös jään kiderakenteelle, kuten myöhemmin tullaan havaitsemaan (kuva 2).



Kuva 2 Vesimolekyylien muodostama tetraedrirakenne.



Kuva 3 Vetysilta kahden jäämolekyylin välillä.

Veden rakenne ei kuitenkaan ole niin järjestelmällinen kuin edellä on esitetty, jos otetaan huomioon esimerkiksi atomien värähtelyistä aiheutuva satunnaisuus.

Elektrolyyttisissä tutkimuksissa on todettu, että veden rakenteessa on 89 painoprosenttia happea. Myös jäässä ja vesihöyryssä on todettu samat

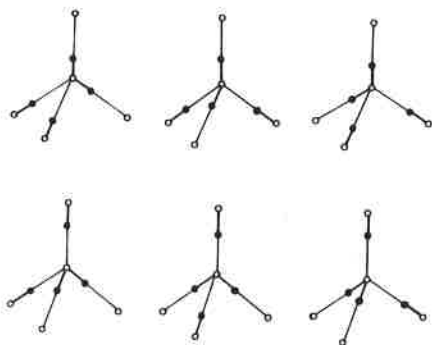
konsentraatiot hapen ja vedyn suhteen kuin vedessäkin. Tästä voidaan päätellä, että ainoa ero näiden kolmen eri faasin välillä on molekyylien järjestäytymisasteessa, joka on korkein kiinteällä faasilla eli jäällä. Tätä korkeinta järjestäytymisastetta vastaa pienin sisäinen energia, mikä onkin luonnollista molekyylien värähtelyenergian pienentyessä lämpötilan laskiessa.

## Jääkide

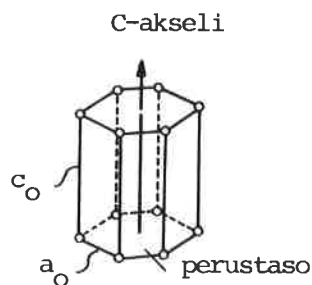
Tässä yhteydessä tarkastellaan ainoastaan lähellä sulamispistettä normaali-paineessa muodostuneen jään rakennetta.

Jo vuonna 1921 Bragg havaitsi jään kiderakenteen määräytyvän vesimolekyylien järjestäytyneisyydestä, missä jokaista molekyyliä ympäröivät tetraedrimaaisesti muut molekyylit (kuva 2). Jäämolekyylin rakenne eroaa vesimolekyylin rakenteesta ainoastaan mitoiltaan (kuva 3). /17,23,25/.

Tarkasteltaessa jäämolekyylien järjestäytymistä (kuva 2) voidaan havaita, että on olemassa kuusi eri mahdollisuutta konstruoida tetraedrimainen struktuuri, joka sisältää kaikki vaadittavat vetysillat (kuva 4).



Kuva 4 Kuusi vaihtoehtoa, joiden mukaan vetyatomit voivat asettua happiatomia ympäröiville sidoksille Ih-jäässä. O-happiatomi ●-vetyatomi /13/.



Kuva 5 Jään heksagonaalinen kiderakenne. Renkaat kuvaavat molekyyli-motiiveja /15/.

Vetyatomien sijainti vaihtelee kuvan 4 mukaisesti. Ainoastaan jäämolekyylin muodostama motiivi on yksikäsitteisesti järjestäytynyt muodostaen globaalin, heksagonaalisen kiderakenteen (kuva 5).

Yksikkökopin (kuva 5) dimensioiden  $a_0$  ja  $c_0$  on kokeellisesti havaittu olevan lämpötilasta riippuvia ja poikkeavan hieman teoreettisista arvoista /4/. La Placa ja Post ovat kokeellisesti päätyneet lämpötilassa 263K arvoihin  $a_0 = 0,4519$  nm ja  $c_0 = 0,7362$  nm /13/. Olettamalla jääkide täysin ideaaliseksi ja jään tiheydeksi  $916,7$  kg/m<sup>3</sup> (lämpötilassa 273K) saadaan jäämolekyylien etäisyydeksi (kuva 3)  $0,276$  nm ja edelleen hilavakion  $a_0$  arvoksi  $0,478$  nm.

Jääkiteessä olevien eri vetyatomien sijainnin perusteella on kehitetty useitakin erilaisia kidealleleja. Näistä on nykyisen käsityksen mukaan soveliaain Pauling'in esittämä malli. /6,7,10,13,18,21/. Hän olettaa jäämole-

kyylien järjestäytyneen Braggin esittämällä tavalla ja vetymolekyylien sijaitsevan satunnaisesti kuitenkin noudattaen Bernal-Fowler'in sääntöjä:

1<sup>o</sup> Jokaisen happiatomin läheisyydessä on kaksi protonia

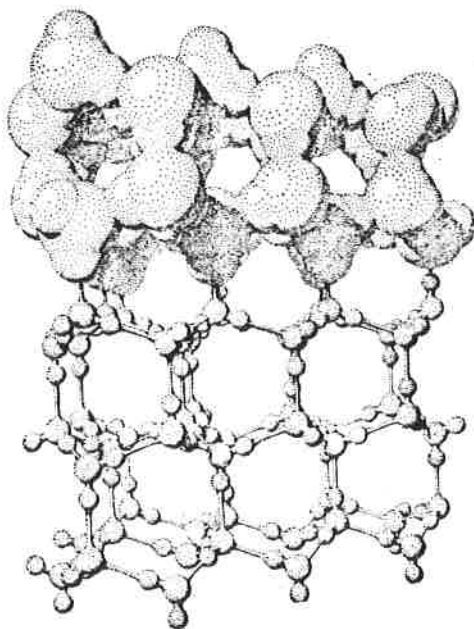
2<sup>o</sup> Kahden happiatomin välissä on vain yksi protoni.

Bernal-Fowler'in sääntöjen lisäksi Pauling siis olettaa jokaisen jäämolekyylin molempien vetyatomien muodostavan vetysillan (tetraedrimainen struktuuri on täydellinen kuten Bragg esittää) kuvan 4 mukaisesti. Paulingin oletuksen mukaan jokainen kuvan 4 mahdollisuudesta on yhtä todennäköinen.

Jäämolekyylien muodostaman kiderakenteen hilaverkon nurkkapisteissä molekyylillä on periaatteessa kuusi erilaista (kuva 4) suuntautumisvaihtoehtoa. Kaikki 6<sup>N</sup> N:n molekyylin muodostaman kiteen muotovaihtoehtoa eivät kuitenkaan ole mahdollisia viereisten molekyylien suuntautuneisuuden vuoksi. Bernal-Fowler'in sääntöjen mukaan jää kuitenkin jäljelle  $(3/2)^N$  sallittua konfiguraatiota, joiden väliset energiaerot ovat ilmeisesti hyvin pienet. Korkeissa lämpötiloissa tietyn rakenteen muuttuminen toiseksi on mahdollista ns. Bjerrum-virheiden liikkuvuuden vuoksi. /11/.

Tarkastellessa kuvan 6 mukaista Pauling'n mallia havaitaan, että sidokset ovat peilisyymmetrisiä c-akselin suunnassa ja keskisyymmetrisiä muissa suunnissa. Koska jokainen molekyyli on sidoksissa kolmeen muuhun saman tason molekyyliin ja yhteen eri tasolla olevaan molekyyliin, on 75% sidoksista keskisyymmetrisiä.

Jää voi esiintyä paitsi edellä tarkastellussa heksagonisessa kidemuodossa Ih myös yhdeksässä muussa muodossa riippuen lämpötilasta ja paineesta /19/. Koska kuitenkin tavanomaiset insinööri-probleemat esiintyvät normaali-paineisissa ja lämpötilaltaan lähellä jään sulamispistettä olevissa olosuhteissa, ei muita jään esiintymismuotoja tässä yhteydessä tarkastella. Niinpä seuraavassa rajoitutaan yksinomaan tavanomaisella tavalla makeasta vedestä jäätyneen, ns. pylväskiteisen jään tutkimiseen. Näin ollen mm. lumesta paineen aläisenä muodostuva lumijää jää tämän tarkastelun ulkopuolelle.



Kuva 6 Jääkiteen osa. Molekyylit kuvan yläosassa ovat suunnilleen oikeassa koossa verrattuna atomien väliin etäisyyksiin. Huomaa vetysillat ja avoin rakenne, josta jään alhainen tiheys johtuu. Kuvan alaosan molekyyleistä suuremmat pallot esittävät happiatomeja ja pienemmät vetyatomeja. /21/.

## Jään kidevirheet

Edellä esitetty jään kiderakenne on luonnollisesti teoreettinen. Jäässä, kuten kaikissa muissakin kiteisissä aineissa, on virheitä kiderakenteessa. Tällöin atomin tai molekyylin asema poikkeaa hilan mukaisesta tavanomaisesta paikasta. Tällaiset virheet luokitellaan yleensä kolmeen ryhmään: pisteviat, yksiulotteiset hilavirheet ja kaksiulotteiset virheet (kuten raerajat ja pinousviat).

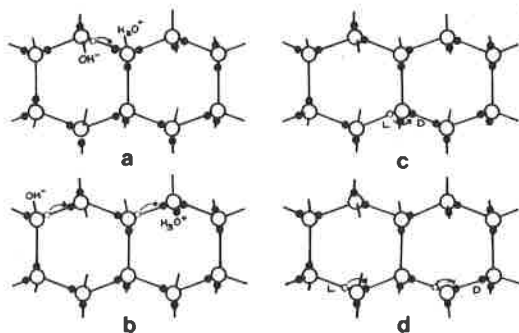
Tyypillisiä pistevikoja ovat vakanssi ja välitila-atomi, joka voi olla myös vierasta ainetta. Pistevian liikkumista aineessa kutsutaan itsediffuusioksi (vakanssi) tai diffuusioksi (vieras välitila-atomi). Jään itsediffuusion aktivaatioenergia on 62,8 kJ/mol Haas'in mukaan /13/ ja 52 kJ/mol Walker'in mukaan /23/.

Materiaalin mekaanisten ominaisuuksien kannalta merkityksellisin hilavirhe on dislokaatio. Hayes ja Webb /13/ havaitsivat vuonna 1965 ensimmäisinä dislokaation jäässä. He totesivat tutkimuksessaan jään ruuvidislokaation olevan särmädislokaatiota yleisempi. Ruuvidislokaatio aiheuttaa jään kiderakenteeseen leikkausmuodonmuutoksen, joka on kohtisuorassa c-akseliin nähden. Tietyissä olosuhteissa on jäällä havaittu olevan myös särmä- ja osittaisdislokaatioita.

Tutkimuksissa on myös havaittu, että dislokaatioita aiheuttavat paitsi ulkoinen kuormitus niin myös kiteen kasvun yhteydessä syntyvät lämpöjännitykset /12/.

Kaksiulotteisista hilavirheistä aiheutuvia pinousvikoja ei jäässä ole havaittu. Tosin Yosidan ja Wakahaman /13/ mekaanisilla malleilla tekemien tutkimusten perusteella pinousvian esiintyminen jäässä on mahdollista. Raerajojen muodostuminen sitä vastoin esittää tärkeää roolia jään muodonmuutoksen mekanismeissa.

Edellä kuvattujen tavanomaisten hilavirheiden lisäksi jäälle on luonteenomaista eräänlaisten paikallisten epä-säännöllisyyksien olemassaolo. Nämä aiheutuvat siitä, että vetyprotonit eivät sijaitse hilarakenteessa Bernal-Fowler'in sääntöjen mukaisesti. Ensimmäisen sääntöjen rikkomista kutsutaan ionisaatiovirheeksi (kuva 7a ja b) ja toisen sääntöjen Bjerrum-virheeksi (kuva 7c ja d). /6/.



Kuva 7 Sähköisten pistevikojen syntyminen ja eteneminen jäässä /6/ a) protonin siirtyminen katkoviivalla merkitystä paikasta aiheuttaa positiivisen ja negatiivisen ionin syntyminen b) protonin siirtyminen pitkin sidosta aiheuttaa ionin etenemisen c) protonin liike hapen ympärillä voi johtaa L- ja D-virheeseen d) L- ja D-virhe voivat myös siirtyä.

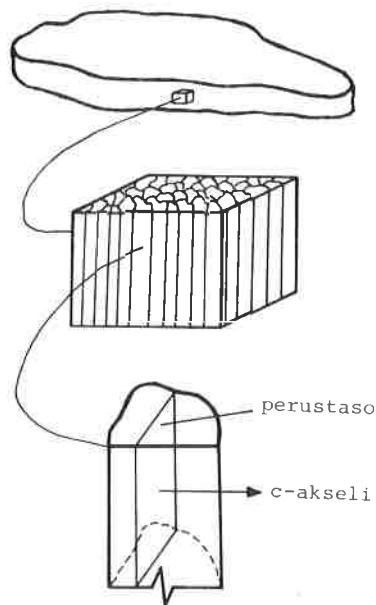
Ionisaatiovirheen myötä muodostuu  $H_2O$ -molekyylistä  $OH^-$  ja  $H_3O^+$  ionit. Virheen syntymiseen tarvitaan  $1,570 \times 10^{-19}$  J:n energiamäärä. Sitä vastoin Bjerrum-virheen syntyessä vesimolekyyli säilyy ehjänä. Molekyylin rotaatio-ssa syntyvää vakanssia kutsutaan Bjerrumin L (leer)-virheeksi. Vastaavasti muodostuvaa välitila-atomia kutsutaan D (doppelt)-virheeksi. Bjerrum-virheparin muodostamiseen tarvitaan Gränicherin mukaan energiaa  $1,089 \times 10^{-19}$  J /2,3,6,10/.

Edellä on käsitelty jään kiderakenteen vikoja. Niiden muodostumista ja vaikutusta jään mekaniisiin ominaisuuksiin tarkastellaan lähemmin puhuttaessa muodonmuutoksen mekanismeista.

### Luonnonjään rakenteesta

Veden tavanomaisessa jäätymisessä (esim. järven jää) jääkiteet muodostuvat vedessä olevien epäpuhtauksien ympärille, missä stabiilin ytimen muodostumisen energiatarve on vähäisempi kuin ympäristössä. Näin veden pinnalle muodostuu satunnaisesti suuntautuneista jääkiteistä ohut kerros, joka kasvaa alaspäin lämpögradientin suunnassa. Koska molekyylien potentiaalienergia on alhaisimmillaan jääkiteen perustasossa (kuva 5), pyrkivät kiteet suuntautumaan muodostuvassa jääkerroksessa siten, että c-akseli tulee kohtisuoraan kasvusuuntaan nähden (kuva 8). Kiteen koon on todettu kasvavan edettäessä jääpeitteen kasvusuunnassa. Tämä johtuu naapurikiteiden pyrkimyksestä rajoittaa kiteen kasvua etenkin silloin, kun eri kiteiden c-akselit eivät ole yhdensuuntaiset. Tämän vuoksi jääkiteiden koko vaihtelee suuresti, muutamasta millimetristä aina useisiin sentteihin. Kidekokoa kuin myös c-akselin suuntautumista voidaan vaivatta tutkia leikkaamalla jäätä muutaman millimetrin paksuinen levy, jota tarkastellaan polaroidun valon avulla /16/.

Yleensä jään kiderakenteen järjestäytyneisyys on luonteeltaan vain lokaalinen. Tällöin yhdenmukaisesti järjestäytyneet vierekkäiset kiteet muodostavat kristalliittin, joista koostuva jää on rakenteeltaan polykristalliitti. Tutkimuksissa on havaittu, että kristalliittien väliset rajat eroavat huomattavasti siinä olevien kiteiden välisistä rajoista. Kiteiden rajoilla on selvästi vähemmän sulkeumia kuin kristalliittien rajoilla, joille on



Kuva 8 Jääkerroksen kiderakenne.

usein kasaantunut huomattava määrä epäpuhtauksia. Tämä voidaan havainnollisesti nähdä siitä, että jään sulaminen alkaa poikkeuksetta juuri kristalliittien rajoilta.

Edellä on kuvattu vain pylväskiteisen jään muodostumista. Kuitenkin olosuhteista riippuen (lämpötila, paine, jään kemiallinen koostumus, veden liike) voi muodostua rakenteeltaan hyvinkin erilaista jäätä. Taulukossa 1 on esitetty Michelin ja Ramseierin mukainen jään geneettinen luokittelu /10/.

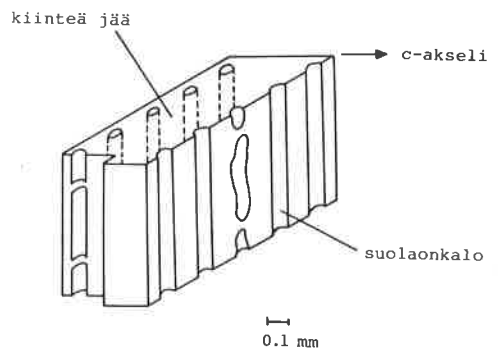
Taulukko 1 Jään geneettinen luokittelu

	jään tunnus	c-akselin suunta	kiteen tai rakeen koko	kiteen tai rakeen muoto	huomautuksia
PRIMAARINEN JÄÄ	P1	vertikaalinen	≥ 5 mm	epäsäännöllinen	
	P2	satunnainen, pääasiassa vertikaalinen	> 1 mm	levymäinen tai neulamainen	
	P3	satunnainen	≤ 5 mm	levymäinen	'jäärilite'
	P4	satunnainen	≤ 5 mm		'kohvajää'
SEKUNDAARINEN JÄÄ (syntynyt primäärisestä jäästä)	S1	vertikaalinen	kasvaa edettäessä jääpeitteen kasvusuuntaan; ≥ 5mm	epäsäännöllinen	'pylväskiteinen jää'
	S1	pyrkii kiteen kasvaessa kohtisuoraksi sen pituussuuntaan nähden	kasvaa tyyppiä S1 nopeammin; < 20 mm		'pylväskiteinen jää'
TERTIAARINEN JÄÄ	T1	täysin satunnainen	< 5 mm		jää muodostuu lumesta puristamalla 'lumijää'

Merijää eroaa makean veden jäästä siinä, että muodostuneen jääkerroksen pintaosassa oleva kiteisiin nähden järjestäytymätön kerros on paksumpi. Merijää sisältää myös vertikaalisia makroskooppisia koloja ja onkaloita, jotka sisältävät suolavettä ja ilmaa (kuva 9). Onkaloiden välinen kiinteä jää on mikrotasolla samanlaista kuin makean veden jääkin. /20,24/.

Jään rakenteelle ominaisista piirteistä voidaan yhteenvedona mainita mm. seuraavat seikat:

- Vesi muodostaa kiinteitä faaseja (erilaisia jäätyyppejä) enemmän kuin mikään muu tunnettu aine.
- Jää esiintyy yleisesti lähellä sulamispistettä (erityisesti kidemuoto Ih).



Kuva 9 Merijään rakenne.

- Jään kidekoko on suhteellisen suuri verrattuna muihin kiteisiin aineisiin.
- Huolimatta avoimesta hilarakenteestaan jää kykenee muodostamaan kiinteän yhdisteen ainoastaan muutaman epäorgaanisen aineen kanssa (esim. HF, NH<sub>3</sub> ja NH<sub>4</sub>F). Sellaiset epäpuhtaudet, jotka eivät muodosta stabiilia yhdistettä jään kanssa, aiheuttavat jäähän koloja ja onkaloita (esimerkiksi merijää; kuva 9).

## JÄÄN MUODONMUUTOKSEN MEKANISMIT

Ulkoisen kuormituksen aiheuttaa kiteiseen materiaaliin joko kimmoisen tai plastisen muodonmuutoksen. Kimmoisen muodonmuutoksen tapahtuessa atomien asema muuttuu siten, että atomien väliset keskinäiset voimat tulevat tasapainoon ulkoisen kuormituksen kanssa. Kuormituksen lakattua tapahtuu kimmoisen muodonmuutoksen palautuminen alkutilaan. Sitä vastoin plastisessa muodonmuutoksessa atomien keskinäinen asema muuttuu pysyvästi.

Kiteen plastinen muodonmuutos tapahtuu pääasiassa kiteen eri osien siirrosliukumisena tiettyjä liukutasoja pitkin. Eri liukutasoilla tapahtuvan siirrosliukumisen aktivaatioenergi saattaa suurestikin vaihdella. Jäällä on alhaisin siirrosliukumisen aktivaatioenergia kiteen perustasolla, joka on kohtisuorassa c-akseliin nähden.

Aineen plastinen muodonmuutos koostuu useista eri molekyyliprosesseista, jotka ovat lämpötilasta riippuvia. Koska kuitenkin monen kiteessä tapahtuvan merkittävän prosessin relaksaatioaika on sangen pitkä, saavutetaan täydellinen tasapainotila muodonmuutoksessa vain harvoin. Tämä aiheuttaa kiteisen aineen ajasta riippuvan muodonmuutoksen eli virumisen.

Arrheniuksen mukaan /23/ voidaan yksittäistä muodonmuutosprosessia i kuvata kokeellisella yhtälöllä

$$\dot{\gamma}_i = f_i \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (1)$$

jossa  $\dot{\gamma}_i$  on esimerkiksi siirrosliukumisen nopeus ja  $Q_i$  aktivaatioenergia sekä  $f_i$  muodonmuutosprosessiin liittyvä tekijä.  $Q_i$  ja  $f_i$  riippuvat lämpötilan ja ulkoisten voimien lisäksi myös aineen sisäisestä rakenteesta. Useimmiten muodonmuutos koostuu monesta samanaikaisesta prosessista. Mikäli nämä eri prosessit ovat toisistaan riippumattomia, määräytyy kokonaisprosessin nopeus  $\dot{\gamma}$  osaprosessien summana. Muussa tapauksessa hitain prosessi on määräävä.

Useimpien metallien kohdalla on virumisen aktivaatioenergian  $Q_c$  havaittu olevan lämpötila-alueella  $0,5 T_m \dots T_m$  lähes vakio. Tällöin  $Q_c$  on määritetty kokeellisesti sekundaarisen virumisnopeuden lausekkeesta

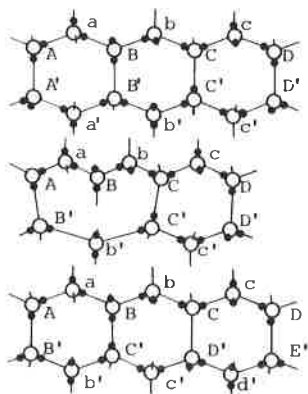


$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma^n \exp \left( \frac{-Q_c}{RT} \right). \quad (2)$$

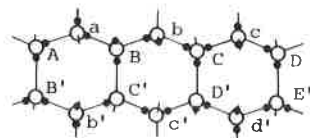
Parametri  $A$  on yleensä lämpötilasta riippuva.

Jo vuonna 1934 Taylor, Orowan ja Polanyi päätyivät dislokaatioteoriaan, jonka mukaan siirrosliukuminen ei tapahdu samanaikaisesti koko liukutasolla vaan edeten aaltomaisesti. Etenkin metallien tutkimuksessa on dislokaatioteorian todettu hyvin vastaavan tehtyjä havaintoja. Kuitenkin vasta vuonna 1965 Hayes ja Webb havaitsivat ensimmäisinä dislokaatioita jääkiteessä. Myöhemmin elektronimikroskooppitutkimuksen yleistyessä on monikiteisen jään plastiseen muodonmuutokseen todettu vaikuttavan paitsi perustasossa tapahtuvan siirrosliukumisen niin myös raerajoille konsentroituvien jännitysten aiheuttaman liukumisen kiteen muilla tasoilla.

Tutkittaessa dislokaation liikettä jääkiteessä on mielenkiintoista tarkastella Bjerrum- ja ionisaatiovirheiden merkitystä. Koska ideaalinen jääkide on ainoastaan  $H_2O$ -molekyylien suhteen säännöllinen, mutta vetyatomien suhteen järjestäytyneisyydeltään osittain satunnainen, on selvää, että dislokaation vaikutuksesta virheetömän kiteen rakenne muuttuu Bernal-Fowlerin sääntöjen vastaiseksi. Kuvassa 10 on esitetty havainnollisesti dislokaation etenemisen aiheuttama struktuurin muuttuminen. Kuvassa 11 nähdään vaihtoehtoinen lopputilanne, jolloin Bjerrum-virheen sijaan on muodostunut ionisaatiovirhe.



Kuva 10 Bjerrum virheen syntyminen dislokaation edetessä jääkiteessä. Ylimpänä kuvattu rakenne noudattaa Bernal-Fowlerin sääntöjä, mutta dislokaation eteneminen (keskimmäinen kuvio) aiheuttaa D-virheen sidokseen  $BC'$  ja L-virheen sidokseen  $CD'$  (alin kuvio)/6/.



Kuva 11 Vaihtoehto kuvassa 10 syntyneelle lopputilanteelle. Vetyatomit liikkuvat sidoksiaan pitkin ja estävät Bjerrum-virheiden syntymisen. Huomaa negatiivinen ioni kohdassa  $C'$  ja positiivinen ioni kohdassa  $C$  /6/.

Glen /6/ olettaa jääkiteen sidosten suuntautuneen satunnaisesti ja arvioi sen jännityksen suuruuden, joka tarvitaan aiheuttamaan kuvissa 10 ja 11 esitetyt Bjerrum- ja ionisaatiovirheet. Yksinkertaisten laskutoimitusten jäl-

keen saadaan tarvittavaksi jännityksen arvoksi Bjerrum-virheen tapauksessa 341 MPa. Ionisaatiovirheen synnyttämiseksi tarvitaan vieläkin suurempi jännitys. Suoritetuissa lukuisissa kokeissa on kuitenkin havaittu jään leikkaukslujuuden olevan suuruusluokaltaan 0,1 MPa. Tämän perusteella voidaan otaksua, että dislokaation eteneminen edellyttää jäämolekyylien muuntumista etukäteen niin, että muodostuu Bjerrum- ja ionisaatiovirheitä. Niinpä dislokaation nopeus on oleellisesti riippuvainen H<sub>2</sub>O-molekyylien muuntumiskyvystä, joka on lämpötilan funktio. Luonteenomaista edellä kuvatulle dislokaation etenemiselle on alhainen nopeus ja nykämien muodostuminen.

Myös epäpuhtauksien vaikutus jään ominaisuuksiin on osittain selitettävissä Bjerrum- ja ionisaatiovirheiden avulla /19/.

Jään erilliskiteen plastinen muodonmuutos

Jään erilliskiteen plastinen muodonmuutos selittyy pääasiassa dislokaation avulla. Kokeissa on havaittu virumisnopeuden kasvavan ajan funktiona ja toisaalta vakimuodonmuutuskokeissa on todettu selvä myötöraja.

Tällaista materiaalin käyttäytymistä voidaan tarkastella Johnstonin dislokaatioesityksen /14,25/ pohjalta. Siinä otaksutaan, että kiteessä on jo alkujaan joitakin liikkuvia dislokaatioita, jotka ovat syntyneet esimerkiksi kiteen muodostumisen aiheuttamien lämpöjännitysten vuoksi. Liikkuvien dislokaatioiden aiheuttamalle muodonmuutoksen nopeudelle on Cottrell esittänyt yhteyden

$$\dot{\epsilon} = b \rho(\epsilon) v(\tau) , \quad (3)$$

jossa  $b$  on dislokaation Burgersvektori,  $\rho$  dislokaatiotiheys ja  $v$  dislokaation etenemisnopeus, joka on leikkausjännityksen funktio. Lausekkeesta (3) havaitaan, että mitä pienempi on alkutilanteen dislokaatiotiheys sitä korkeampi on myötöraja. Toisaalta dislokaatioiden edetessä  $\rho$  kasvaa (Frank-Readin dislokaatiolähde), joten muodonmuutosnopeuden pitämiseksi vakiona tarvitaan entistä pienempi jännitys. Tällöin on tapahtunut myötörajän ylitys. Virumiskokeessa jännityksen ollessa vakio on myös dislokaatioiden etenemisnopeus vakio. Kokeen alussa dislokaatiot lisääntyvät nopeasti ja  $\dot{\epsilon}$  kasvaa (primaarinen virumisvaihe) kunnes tasapainotila saavutetaan, jolloin uusia dislokaatioita syntyy yhtä paljon kuin vanhoja häviää ( $\rho$  on vakio) ja muodonmuutosnopeus säilyy muuttumattomana (sekundaarinen viruminen). Tertiaarinen viruminen ( $\dot{\epsilon}$  kasvaa nopeasti ennen lopullista murtumista) aiheutuu usein koetekniikasta, jolloin koekappaleen poikittaisten muodonmuutosten vuoksi jännitys ei säily muuttumattomana vakio kuormasta huolimatta. Esimerkiksi metallien puristuskokeissa vain harvoin todetaan todellista tertiaarista vaihetta. Sitä vastoin monikiteisellä jäällä kiderakenteen muutokset (etenkin rekristallisaatio) aiheuttavat tertiaarista virumista.

Jään erilliskiteen dislokaatiot liikkuvat helpoimmin kiteen perustasossa. Jones ja Glen /14/ ovat tutkimuksessaan havainneet, että perustason suunta-

nen leikkausmuodonmuutos on muotoa

$$\epsilon = a t^m ; \epsilon = 0,3 \% \dots 4 \% \quad (4)$$

a:n ja m:n ollessa vakioita (usein lämpötilan ja jännitystason funktioita). Perustason siirrosliukumisen aktivaatioenergialle he esittävät lämpötilasta riippuen arvot

65 kJ/mol kun T = 263 K...223 K

40 kJ/mol T = 223 K...183 K.

Suorittamalla puristuskokeita lieriömäisillä jääkoekappaleilla Jones ja Glen päätyivät dislokaatiotiheyteen  $5 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$  sekä dislokaation etenemisnopeuteen  $1,5 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ . Alhainen etenemisnopeus selittyy Bjerrum-virheidien muodostumisella. Perustason liukunauhojen keskinäinen etäisyys on noin 60 nm (Nakaya /13/), joten on selvää, etteivät kaikki perustason suuntaiset molekyylitasot ota osaa liukumiseen.

Jään erilliskiteen plastinen muodonmuutos voi tapahtua muissakin suunnissa kuin perustasossa. Luonteenomaista tällaiselle muodonmuutoksmechanismille on jään myötölujeneminen ja lähes 20-kertainen myötöraja perustason suuntaiseen liukumiseen nähden. Kuitenkin kummallakin mekanismilla tapahtuvan virumisen aktivaatioenergian on todettu olevan samaa suuruusluokkaa. Arrheniuksen yhtälön (2) jännityksen eksponentti n on perustasossa tapahtuvassa virumisessa 1,5 ja muulloin 6,5.

Monikiteisen jään plastinen muodonmuutos

Monikiteisen jään plastinen muodonmuutos on huomattavasti mutkikkaampi kuin erilliskiteellä. Tämä luonnollisesti johtuu siitä, että kiteet ovat järjestäytyneet lähes satunnaisesti koon ja c-akselin suuntien vaihdellessa huomattavasti. Tutkimuksissa on havaittu, että monikiteisen jään virumisnopeus on  $10^2 \dots 10^3$  kertaa pienempi kuin erilliskiteen perustason suuntaisen viruminen.

Jo 1950-luvulla suorittamissaan puristuskokeissa Glen /5,13,18/ havaitsi selvää myötölujenemistä, joka oli verrannollista ajan kuutiojuureen. Primaarisen virumisen Glen otaksui johtuvan juuri vierekkäisten, eri tavoin suuntautuneiden rakeiden ja kiteiden välisestä vuorovaikutuksesta. Tertiäärin virumisen Glen otaksui aiheutuvan rekristallisaatiosta. Sekundaariselle virumisnopeudelle hän esittää yhteyden

$$\dot{\epsilon}_s = A(T) \sigma^n ; n = 3 \dots 4$$

$$\dot{\epsilon}_s = B(\sigma) \exp \frac{-135}{RT} \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 260 \text{ K} \dots 272 \text{ K} \\ \sigma = 0,1 \text{ MPa} \dots 1 \text{ MPa} \end{array} \right.$$

Sekundaarisen virumislausekkeen (5) laajenuksena Steinemann /13,18/ olettaa eksponentin n olevan sekä lämpötilan että jännitystason funktio

$$\dot{\epsilon}_s = \text{vakio} \times \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right) \sigma^{(n_0 + f(\sigma, T))} \quad (6)$$

Monikiteisen jään plastiseen muodonmuutokseen osallistuu sängen useita eri mekanismeja /8,9,10,13/. Näistä tärkeimpinä mainittakoon liukunauhhat, rakeen kasvu ja raerajojen uudelleen ryhmittäminen, kiderakenteen vääristyminen, polygonisaatio ja rekristallisaatio, raerajoilla tapahtuva liukuminen, halkeamien muodostuminen sekä lopulta sulaminen paineen vaikutuksesta. On luonnollista, ettei näin monen eri mekanismin huomioon ottaminen yhden ainoan matemaattisen mallin avulla käy helposti päinsä. Mutta toisaalta eri muodonmuutosmekanismien merkitys vaihtelee olosuhteista (lämpötila ja jännitystaso) ja plastisesta deformaatioasteesta riippuen.

Tämän vuoksi onkin perusteltua lähteä tarkastelemaan monikiteisen jään virumista soveltaen Cottrell-Aytek'in yhtälöä

$$\epsilon = \epsilon_0 + \beta t^{1/3} + \dot{\epsilon}_s t. \quad (7)$$

Tällöin kokonaismuodonmuutos ennen rekristallisaatiosta johtuvaa tertiääristä virumista jaetaan kimmoiseen osaan ( $\epsilon_0$ ), primaariseen virumiseen ( $\beta t^{1/3}$ ) ja sekundaariseen virumaan ( $\dot{\epsilon}_s t$ ). Sekundaariviruman nopeutta kuvataan usein Arrheniuksen yhtälöllä (2) (vrt. Glen (5) ja Steinemann (6)). Barnes, Tabor ja Walker /1,19,22,23/ ovat soveltaneet sekundaarivirumisen kuvaamiseen myös Garofalon yhtälöä.

$$\dot{\epsilon}_s = A' (\sinh \alpha \sigma)^n \exp\left(\frac{-Q_c}{RT}\right). \quad (8)$$

Kokeellisesti eksponentin  $n$  on havaittu olevan sekä yhtälölle (2) että (8) likimain kolme lämpötilasta ja jännitystasosta riippumatta. Sitä vastoin aktivaatioenergian on todettu lämpötilan laskiessa alle 256K muuttuvan hyp-päyksenomaisesti arvosta 120 kJ/mol arvoon 78 kJ/mol.

Kokeidensa perusteella Barnes, Tabor ja Walker toteavat monikiteisen jään muodonmuutoksen riippuvan lämpötilan perusteella kolmesta eri päätekijästä:

- kun  $T < 263$  ( $< -10^\circ\text{C}$ ), niin plastinen muodonmuutos määräytyy dislokaatioiden etenemisenä kiteen perustasossa, ns. mikroviruminen
- kun  $267 \text{ K} < T < 270$  ( $-10^\circ\text{C} < T < -3^\circ\text{C}$ ), niin jää pehmenee lämpötilan kohotessa ja raerajoille muodostuu liukumia, ns. raerajaviruminen
- kun  $T > 270 \text{ K}$  ( $> -3^\circ\text{C}$ ), niin jään plastiseen muodonmuutokseen antaa oman lisänsä kuormituksen synnyttämän paineen aiheuttamasta jään sulamispisteen alenemisesta johtuva sulaminen. Myös raerajoilla esiintyy sulamista, ns. sulamisviruminen.

On huomattava, että edellä esitetyn jaottelun mukaisilla lämpötila-alueilla esiintyy muistakin syistä kuin em. päätekijöistä johtuvia plastisia muodonmuutoksia.

## LOPPUSANAT

Tämän artikkelin ensimmäisen osan tarkoituksena on kuvata jään rakennetta ja ominaisuuksia jään lujuus- ja muodonmuutosominaisuuksien ymmärtämisen helpottamiseksi. Osa esitetyistä muodonmuutosmekanismeista esiintyy myös muissa rakennusaineissa sulamispistettä lähentelevissä lämpötiloissa, Metallirakenteiden käyttäytyminen tulipalossa muistuttaa jossain määrin jään käyttäytymistä, vaikka metallien kiderakenne onkin erilainen.

Artikkelin toisessa osassa käsitellään jään virumismalleja ja rakenteisiin kohdistuvan jään paineen arvioimista niiden avulla.

## KÄYTETYT MERKINNÄT

$A, A'$	vakio
$B$	vakio
$D$	Bjerrum-virhe
$I_h$	heksagonaalinen jää, joka esiintyy lähellä sulamispistettä
$L$	Bjerrum-virhe
$N$	jääkiteen molekyylien lukumäärä
$Q_c, Q_i$	aktivaatioenergia
$R$	yleinen kaasuvakio
$T$	lämpötila (Kelvin)
$T_m$	sulamislämpötila (Kelvin)
$a$	vakio
$a_0$	jääkiteen hilavakio
$b$	Burgers vektorin
$c$	jääkiteen c-akseli
$c_0$	jääkiteen hilavakio
$f$	lämpötilan ja jännityksen funktio yhtälössä (6)
$f_i$	muodonmuutosprosessiin liittyvä tekijä yhtälössä (1)
$m$	vakio
$n, n_0$	vakio
$t$	aika
$v$	dislokaation etenemisnopeus
$\alpha$	vakio
$\beta$	vakio
$\dot{\gamma}_i$	muodonmuutosprosessin $i$ nopeus
$\epsilon$	muodonmuutos
$\epsilon_0$	kimmoinen muodonmuutos
$\dot{\epsilon}_s$	sekundaarisen virumisen nopeus
$\rho$	dislokaatiitiheys
$\sigma$	jännitys
$\tau$	jännitys

LÄHDEKIRJALLISUUS

- [1] Barners, P., Tabor, D., Walker, J.C.F., The friction and creep of polycrystalline ice. Proc. R.Soc. Lond. A324 (1971) pp. 127...155
- [2] Bilgram, J.H., Phase equilibria and point defects in ice. Phys. cond. matter 18 (1974) pp. 263...273
- [3] Bilgram, J.H., Gränicher, H., Defect equilibria and conduction mechanisms in ice. Phys. cond. matter 18 (1974) pp. 275...291
- [4] Fletcher, N.H., The chemical physics of ice. Cambridge University Press 1970
- [5] Glen, J.W., The rheology of ice. Ice and Snow, Ed. Kingery, MIT Press 1963 pp. 3...7
- [6] Glen, J.W., The effect of hydrogen disorder on dislocation movement and plastic deformation of ice. Phys. Condens. Mater. 7 (1968) pp. 43...51
- [7] Glen, J.W., Structure and point defects of ice: their effect on the electrical and mechanical properties. Sci. Prog., Oxf. 57 (1969) pp. 1...21
- [8] Gold, L.W., The cracking activity in ice during creep. Can. J. Phys. 38 (1960) pp. 1137...1148
- [9] Gold, L.W., Deformation mechanisms in ice. Ice and Snow, Ed. Kingery, MIT Press 1963 pp. 8...27
- [10] Gold, L.W., The failure process in columnar-grained ice. PhD Thesis, McGill University, Montreal 1970
- [11] Gosar, P., Theory of the anelastic relaxation of cubic and hexagonal ice. Phil. Mag. 29 (1974) pp. 221...240
- [12] Higashi, A., Growth and perfection of ice crystals. J. Crystal Growth 24/25 (1974) pp. 102...107
- [13] Hobbs, P.V., Ice Physics. Clarendon Press, Great Britain 1974
- [14] Jones, S.J., Glen, J.W., The mechanical properties of single crystals of pure ice. J. Glaciol. 8 (1969) pp. 463...473
- [15] Krausz, A.S., Plastic deformation of fresh-water ice. NRC of Canada, Techn. paper 284, 1968
- [16] Langway Jr., C.C., Ice fabrics and the universal stage. USA SIPRE Techn. rep. 62, 1958
- [17] Lavrov, V.V., Deformation and strength of ice (Leningrad 1969). Israel Progr. Sci. Transl. Jerusalem 1971
- [18] Leppävuori, E.K.M., Jään fysikaaliset ominaisuudet. Helsingin teknillinen korkeakoulu, Rakennetekniikan laitos, Julk. 6, 1973
- [19] Leppävuori, E.K.M., Creep of fresh water ice at high homologous temperatures. The Winter Navigation Research Board (Helsinki and Norrköping), Res. rep. 19, 1976
- [20] Mares, K.R., An analysis of the small-scale strength testing of ice.

MIT, rep. MITSG 72-6, 1972

- [21] Pauling, L., College Chemistry. W.H. freeman & Co, USA 1964
- [22] Tabor, D., Walker, J.C.F., Creep and friction of ice. Nature 228 (1970) pp. 137...139
- [23] Walker, J.C.F., The mechanical properties of ice at high homologous temperatures. PhD Thesis, University of Cambridge 1970
- [24] Weeks, W., Assur, A., The mechanical properties of sea ice. CRREL 1967
- [25] Whalley, E., The O-H distance in ice. Molecular Phys. 28 (1974) pp. 1105...1108

*Erkki KM Leppävuori, dipl.ins., Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi*