

03;05.1

## Возможность газовыделения при взрывном фрагментировании льда

© Е.Г. Фатеев

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск

E-mail: fateev@udm.net

Поступило в Редакцию 24 апреля 2006 г.

Существует принципиальная возможность выделения водорода и кислорода при взрывной неустойчивости льда с его фрагментацией до микро- и наноосколков, достигаемой при сильном неоднородном сжатии в области высоких давлений. Природа ожидаемого эффекта может быть связана с электрон- и ион-индуцированным распылением и диссоциацией наноразмерных фрагментов льда. Определенный выход электронов и ионов может быть сгенерирован в процессе взрывной неустойчивости льда в результате фракто-, трибо- и вторичной эмиссии. Причем выход  $Y$  молекул водорода и кислорода и радикалов на их основе может зависеть от порогового давления  $P$ , при котором проявляется взрывная неустойчивость льда в соответствии с найденной оценкой  $Y \propto P^2$ .

PACS: 62.50.+p, 79., 82.30.Lp, 82.50.Gw

Вопрос о возможности выделения водорода и кислорода при взрывном диспергировании льда, которое может достигаться в генераторах микро- и нанофрагментов, представляется актуальным. В этой работе обсуждаются возможные условия возникновения газовыделения и прихода ожидаемого явления.

Недавно обнаружена взрывная неустойчивость льда [1] с его фрагментированием при сильнонеоднородном сжатии в области высоких давлений  $P \sim 0.05 - 1.1$  GPa и низких температур  $T \sim 100 - 244$  K. Характерно, что это явление со льдом обнаружено в экспериментах с эффектом Бриджмена (ЭБ) [2]. ЭБ является удобным модельным методом взрывного фрагментирования тел на микро- и наноосколки. Разумеется, существуют и другие не менее эффективные, но более трудоемкие способы взрывного разрушения тел во всем их объеме [3]. Взрывное фрагментирование тел в подобных генераторах фрагментов возникает при их квазистатическом сжатии (медленном нагружении со скоростями порядка  $\partial P / \partial t < 10^{-1}$  GPa/s) и последующем быстром

раскрытии всех или части границ генератора (за  $\Delta t \sim 10^{-6} - 10^{-5}$  s), как это самопроизвольно происходит в ЭБ при некотором пороговом давлении.

При взрывной фрагментации льда происходит импульсный разрыв его кристаллической решетки во всем объеме с генерацией множества микроскопических осколков с активной поверхностью. В то же время хорошо известно, что при механическом нагружении и разрушении практически любых металлических и неметаллических материалов с активной поверхности осколков происходит интенсивное испускание фотонов, электронов (экзоэлектронная эмиссия) и жестких квантов в широком спектре энергий, вплоть до  $q \sim 100$  keV (см., например, [4,5]). Причем количество испускаемых в подобных процессах электронов обычно пропорционально созданной при разрушении активной поверхности [6].

Лед также не является исключением. Фрактоэмиссия электронов обнаружена из поликристаллического льда даже в условиях обычной релаксации механических напряжений между зернами кристаллов [7]. Интенсивность экзоэмиссии у льда, как и у любых твердых тел [3-5], максимальна в момент разрыва кристаллической решетки, зависит от температуры, спадает со временем по степенному закону и может происходить при полном отсутствии внешнего электрического поля. Кроме этого, при разрушении льда наблюдается эмиссия электромагнитных волн в широком диапазоне, в том числе в радиоволновом [8], видимом [9] и ультрафиолетовом спектрах [10].

Логично предположить, что при взрывной фрагментации льда также могут происходить все эти явления, но в гораздо более интенсивной форме. К примеру, при взрывной фрагментации любых диэлектриков в ЭБ имеет место весьма интенсивная эмиссия электронов и жестких квантов, вплоть до  $q \sim 25$  keV [11]. Такая эмиссия представляется естественной, так как быстрая (за  $10^{-6} - 10^{-7}$  s) взрывная фрагментация тела, еще до момента выброса микроосколков за пределы системы сжатия, инициируется в результате интерференции ударных волн, возникающих при неоднородном импульсном нагружении [12]. Вследствие этого поликристаллы претерпевают мощные и быстрые ударные нагрузки и разгрузки, при которых может значительно увеличиваться вероятность выхода валентных электронов [13].

Даже при обычном разрушении материалов, подобных кварцу и графиту [14], выход электронов может оказаться на уровне  $10^6 - 10^8$  см<sup>-2</sup>

с максимумом дисперсии по энергии в диапазоне  $q \sim 10-100$  eV. Но именно в таком диапазоне энергий электроны имеют наибольшую вероятность резонансного [15] и неупругого взаимодействия с молекулами воды и льда [16]. Причем со льдом почти в 2 раза более эффективно, чем с жидкой водой [17]. Это значит, что при бомбардировке поверхности льда первичными электронами может существовать вторичная электронная эмиссия [18]. Коэффициенты вторичной эмиссии могут достигать аномально высоких величин [18]. В результате при взрывной фрагментации льда, как и при разрушении других твердых тел [19], может иметь место лавинообразный рост экзоэмиссионных электронов.

В результате неупругого взаимодействия электронов поверхность льда подвергается эрозии, распыляется на заряженные частицы, микрокластеры и ионные комплексы, в том числе ионы водорода (см., например, [20]) и кислорода [21]. Очевидно, что десорбированные с поверхности льда ионы могут еще более эффективно распылять поверхность микропылинок льда [22]. Так, вторичный выход  $Y$  электронов, частиц  $H^+$ ,  $O^+$ , молекул типа  $H_2$ ,  $O_2$ , комплексов  $H_2O$ ,  $HO_2$  и  $H_2O_2$  с поверхности зависит от тормозного сечения электронов  $S_e$  во льде линейно  $Y_0 \propto \sigma_e$  [23]. Коэффициент выхода  $Y$  характеризует отношение количества молекул (или атомов), эмитирующих с поверхности, к падающим на нее. В то же время вторичный выход при бомбардировании льда ионами более эффективен, поскольку выход в этом случае [24]  $Y_1 \propto \sigma_e^2$ . Причем эффективность растет при бомбардировке поверхности более тяжелыми частицами, например ионами кислорода, если они будут иметь достаточную для этого энергию. При этом общее количество выходящих атомов водорода и кислорода находится в пропорции 2:1 [25].

Общий выход вторичных электронов и заряженных частиц, в том числе ионов водорода и кислорода, должен увеличиваться вслед за ростом эффективной площади бомбардируемой поверхности [26]. Оценим общую поверхность всех микрогранул льда в зависимости от давления, при котором он фрагментируется, из следующих соображений. Очевидно, что характерный размер отдельностей, образующихся при объемном разрушении твердого тела, может иметь тот же порядок, что и размеры неоднородностей в теле в критических полях механических напряжений. Средний размер граней крупинок  $r$  (в форме тонких дисков в боковом разрезе длиной  $r$  и шириной  $d$ ) может зависеть от давления  $P$  порога

возбуждения объемного разрушения следующим образом [27]:

$$r \sim \frac{E\alpha}{1-\nu^2} \frac{1}{P^2} \left(\frac{d}{r}\right)^3. \quad (1)$$

где для льда [28]  $E \sim 9.4 \text{ ГПа}$  — модуль Юнга,  $\nu \sim 0.33$  — коэффициент Пуассона и  $\alpha$  — поверхностное натяжение. Далее формулу (1) будем рассматривать для  $d = r$ . Если характерную крупинку представим в форме кубика, то при минимальном критическом давлении  $P_0$  ее поверхность составит  $s_0 \sim 6r_0^2$ . При увеличении давления до  $P$  поверхность крупинки составит  $s \sim 6r^2$ . Общая площадь поверхности при наименьшем давлении  $S_0 \sim s_0 N_0 = 6V/r_0$  и соответственно при высоком давлении  $S \sim 6V/r$ . Отсюда отношение поверхностей всех крупинок при разных давлениях выражается через их характерные размеры

$$\frac{S}{S_0} = \frac{r_0}{r}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что

$$S \sim \frac{V}{r_0} \left(\frac{P}{P_0}\right)^2. \quad (3)$$

Если учесть распределение количества крупинок  $N(r)$  по размерам, то реальная поверхность крупинок фрагментированного тела может оказаться существенно больше. Естественно ожидать, что размеры крупинок  $r$  после взрывного фрагментирования будут распределены по степенному закону с показателем  $D$ , имеющим фрактальную размерность

$$N(r) = C \cdot r^{-D}, \quad (4)$$

где  $C$  — коэффициент пропорциональности. Для наших оценок примем умеренное значение  $D \sim 0.9-1$ , полученное в результате исследования распределения отдельностей в твердых средах [29], близко согласующихся, в частности, и с распределением крупинок льда после фрагментирования в ударно-волновых нагружениях [30].

Общая площадь всех крупинок в виде кубиков определяется

$$S \sim C \int_{r_m}^{r_0} 6r^2 r^{-D} dr, \quad (5)$$

где  $r_m$  — минимальный размер крупинок в распределении (4) и  $r_0$  — характерный (максимальный в распределении) находятся из (1). Эти размеры могут относиться друг к другу как  $k = r_m/r_0$ , где  $k \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ . Найдем коэффициент пропорциональности  $C$  в формуле (5) через объем  $V$ . Поскольку суммарный объем всех крупинок должен быть равен объему фрагментированного образца

$$V \sim C \int_{r_m}^{r_0} r^{-D} r^3 dr, \quad (6)$$

то площадь поверхности всех крупинок

$$S \sim 6V \frac{4-D}{3-D} \frac{r_0^{3-D} - r_m^{3-D}}{r_0^{4-D} - r_m^{4-D}} \quad (7)$$

или в пределе  $D \rightarrow 1$  и  $r_m \rightarrow 0$

$$S \sim B \frac{V}{r_0}. \quad (8)$$

Здесь параметр  $B$  зависит от используемого в формуле (7) показателя  $D$  (если  $D \sim 1$ , то  $B \sim 9$ ). Тогда из (1) и (8) следует зависимость площади всех крупинок от критического давления

$$S \sim BP^2 \frac{V}{r_0} \frac{1-v^2}{\alpha E}. \quad (9)$$

Из (8) следует, что при учете распределения (4) площадь поверхности всех крупинок может оказаться больше, чем следует из формулы (3), по крайней мере в  $\sim 10$  раз при любом давлении. Зная характерный размер крупинок  $r_0$  после взрыва при минимальном пороговом давлении  $P_0$ , из (3) и (9) можно найти  $S$  в зависимости от отношения  $P/P_0$

$$S \sim \frac{BV}{r_0} \left( \frac{P}{P_0} \right)^2. \quad (10)$$

Используя характерные параметры [1] объема диска льда  $V_s \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$  и принимая, к примеру, размер крупинки  $r_0 \sim 10^{-6} \text{ m}$  для минимального порога давления  $P_0$ , при допущении критического давления  $P_c \sim 1.0 \text{ GPa}$  получим из формулы (10) следующие оценки:  $S_0 \sim 0.3$  и  $S \sim 80 \text{ m}^2$ .

За время  $\Delta t_r \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ s}$  объемного первоначального разрушения льда и его дальнейшего микроразрушения в генераторе фрагментов будет происходить первичный выход электронов и более тяжелых частиц в результате интенсивной фрактоэмиссии и трибоэмиссии. В результате может иметь место, как обсуждалось выше, взрывная электронстимулированная диссоциация льда с выделением свободного водорода и кислорода и других комплексов на их основе. Общий выход  $Y$  молекул и радикалов будет пропорционален эффективной площади микро- и наноповрежденной поверхности фрагментов льда и сечению торможения электронов  $\sigma_e(E)$  с учетом их распределения по энергиям  $\delta_e(E)$ . Из-за отсутствия данных о распределении фрактоэмиссионных электронов по энергиям для льда допустим, что эта зависимость качественно согласуется с распределением выхода вторичных электронов с поверхности монолитного льда [31]

$$\delta_e(E) = 4\delta_m(E/E_m)(1 + E/E_m)^{-2}. \quad (11)$$

Здесь  $E_m \sim 75 \text{ eV}$  и  $\delta_m$  — соответственно энергия и количество электронов, испускаемых с единицы поверхности в максимуме распределения. Значение  $\delta_m$  найдем при нормировке функции  $\delta(E)$  на все количество электронов  $\delta_0$  в распределении

$$\int_0^{\infty} \delta_e(E) dE = \delta_0. \quad (12)$$

Выход вторичных электронов коррелирует с выходом с поверхности льда ионизированных частиц [19]  $Y(E) \propto \sigma_e(E)$  при бомбардировке ее как быстрыми, так и медленными электронами. Здесь не учитываются резонансные процессы с десорбцией водорода и кислорода медленными электронами [15]. Тогда общий выход молекул и ионизированных частиц из льда

$$Y \sim GS \int_0^{\infty} \sigma_e(E) \delta_e(E) dE. \quad (13)$$

Существенный вклад в интенсивность выхода могут оказать также фрактоэмиссионные ионы и радикалы, как это происходит при трибоэмиссии с поверхности минералов [32]. В таком случае выражение (13) необходимо было бы заменить суммированием по интегральным выходам молекул и радикалов в результате бомбардировок крупинок льда всеми  $i$  типами заряженных частиц, которые могут быть образованы в результате фрактоэмиссии и в последующих процессах:

$$Y \propto S \sum_i \int_0^{\infty} \sigma_i(E) \delta_i(E) dE. \quad (14)$$

Здесь  $i = 1, 2, 3, \dots$  — целочисленные значения,  $\sigma_i(E)$  — сечение взаимодействия  $i$ -типа заряженных частиц с поверхностью крупинок льда и  $\delta_i(E)$  — распределение ионизированных частиц по энергиям. Такая бомбардировка фрактоэмиссионными тяжелыми частицами может иметь место, однако вид функций  $\sigma_i(E)$  и  $\delta_i(E)$  для них неизвестен. Это объясняется тем, что изучению фрактоэмиссии электронов изо льда посвящена всего одна небольшая статья [7]. Исследования процессов десорбции и радиолиза льда также пока находятся в стадии постановки задач [33]. Понятно, что в результате фрактоэмиссии в условиях ударно-волновых нагрузжений выход электронов может оказаться значительно выше, чем следует из экспериментов с трибоэмиссией. Ибо для проявления трибоэмиссии производилось нагружение со скоростью не более  $\partial P / \partial t \sim 1 \text{ GPa} / 10^{-1} \text{ s} = 10^1 \text{ GPa/s}$ , тогда как при взрывной неустойчивости [1] скорость нагружения на этапе при квазидиком течении фрагментов [34] порядка  $\partial P / \partial t \sim 10 \text{ GPa} / 10^{-6} \text{ s} = 10^7 \text{ GPa/s}$ . Интенсивность выхода заряженных частиц может линейно зависеть от скорости нагружения [35], т.е. не исключено, что при взрывном фрагментировании выход фрактоэмиссионных электронов может оказаться в  $\sim 10^4 - 10^6$  раз больше, чем при трибоэмиссии. Тем не менее далее в оценках ограничимся только учетом вклада электрон-стимулированной диссоциации в разложении фрагментированного льда.

Из (13) с учетом (10) и (11) находится следующая оценка:

$$Y \sim G E_m \delta_m \frac{BV}{r_0} \left( \frac{P}{P_0} \right)^2, \quad (15)$$

где  $G \sim 1 \text{ eV}^{-1}$  — коэффициент пропорциональности, найденный при анализе экспериментальных данных по распылению льда электронами [18].

Наконец, дадим количественные оценки выделения объемов газов в обсуждаемом процессе. Если принять трибоэмиссионный выход электронов в качестве первого приближения на уровне, характерном для кварца [14]  $\delta_0 \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ , то из нормировки (12) следует  $\delta_m \sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Тогда общий выход молекул и радикалов из образца льда с объемом  $V_s$  при  $P \sim 3 \text{ ГПа}$  можно оценить на уровне  $Y \sim 10^{14}$  частиц. Из формулы Менделеева–Клапейрона  $P_{gas} V_{gas} = Y N_A^{-1} R T$  оценим объем  $V_{gas}$ , который займет это количество молекул и радикалов  $Y$  при нормальном давлении  $P_{gas}$  и температуре  $T_{gas}$ . Здесь  $N_A$  — постоянная Авогадро и  $R$  — универсальная газовая постоянная. Из оценки следует, что в одном акте электрон-стимулированной диссоциации из объема образца  $V_s$  может выделиться  $V_{gas} \sim 0.01 \text{ мм}^3$ . Это соответствует взрывному выделению  $\sim 0.3 \text{ дм}^3$  газа из  $1 \text{ м}^3$  льда, фрагментированного до микро- и наноосколков.

Эти оценки для выхода молекул и частиц получены всего лишь для одного цикла фрактоэмиссии из льда с возможным периодом [36]  $\Delta t_f \sim 10^{-15} - 10^{-14} \text{ с}$ . Таких каскадов за время  $\Delta t_r \sim 10^{-6} \text{ с}$  при квазижидком течении крупинки в генераторе фрагментов может произойти порядка  $\Delta t_r / \Delta t_f \sim 10^8 - 10^9$ . В результате этих процессов из  $V_s \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$  льда могло бы выделиться  $V_{gas} \sim 0.4 \text{ дм}^3$ . Разумеется, это не значит, что выход свободных молекул и радикалов может действительно увеличиться в  $10^8$  раз. Большая часть распыляющихся с поверхностей микрогранул льда газообразных молекул и радикалов будет участвовать в процессах, которые можно ассоциировать с механохимическими (см., например, [37,38]) и рекомбинационными явлениями.

Таким образом, из представленных оценок следует, что в результате диссоциации льда в процессе взрывного фрагментирования в генераторе высокого давления возможен выход водорода и кислорода и радикалов на их основе. При этом необходимым условием увеличения выхода является рост давления в соответствии с оценкой  $Y \propto P^2$ .

## Список литературы

- [1] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. № 8. С. 482–485.
- [2] Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825–847.
- [3] Федоров В.Т., Хоконов Х.Б. // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 5. С. 1126–1128.



- [4] Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 286 с.
- [5] Molotskii M.I., Shmurak S.Z. // Phys. Stat. Solidi A. 1990. V. 120. N 1. P. 83–95.
- [6] Молоцкий М.И., Малюгин В.Б. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 2892–2895.
- [7] Biedrzycki K., Madar J., Sujak B. // Radiat. Protect. Dosim. 1983. V. 4. P. 247–248.
- [8] Fjifolt D.A., Petrenko V.F., Schulson E.M. // Phil. Mag. B. 1993. V. 67. P. 289–299.
- [9] Mizuno Y., Mizuno T. // Canadian. J. Phys. 2003. V. 81. P. 71–80.
- [10] Quickenden T.I., Selby B.J., Freeman C.G. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6713–6715.
- [11] Гораздовский Т.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 5. № 3. С. 78–82.
- [12] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука, 1982. 193 с.
- [13] *Solid under pressure* / Ed. by W. Paul and D.M. Warshaner. N.Y.; S. Franc.; Toronto, L.: McGraw-Hill Book Comp., 1963.
- [14] Dickinson J.T., Donaldson E.E., Park M.K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 2897–2908.
- [15] Kimmel G.A., Orlando T.M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3983–3986.
- [16] Floyd G.R., Prince R.H. // Natura. 1972. V. 240. P. 345–346.
- [17] Michaud M., Wen A., Sanche L. // Radiat. Res. 2003. V. 159. P. 3–22.
- [18] Baragiola R.A., Vidal R.A., Svendsen W. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. V. 209. P. 294–303.
- [19] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 642–644.
- [20] Herring J., Aleksandrov A., Orlando T.M. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. Art. N 187602.
- [21] Sieger M.T., Simpson W.C., Orlando T.M. // Natura. 1998. V. 394. P. 554–556.
- [22] Brown W.L., Lanzerotti L.J., Poate J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1072–1030.
- [23] Kimmel G.A., Orlando T.M., Cloutier P., Sanche L. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6301–6303.
- [24] Shi M., Grosjean D.E., Schou J. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1995. V. 96. P. 524–529.
- [25] Bar-Nun A., Herman G., Rappaport M.L. et al. // Surf. Sci. 1985. V. 150. P. 234–238.
- [26] Brown W.L., Augustyniak W.M., Lanzerotti L.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1632–1635.
- [27] Brener E.A., Müller-Krumbhaar H., Spatschek R. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1291–1294.
- [28] Flether N.H. The chemical physics of ice. London: Cambridge University Press, 1970.

- [29] *Radlin'ski A.P., Radlin'ska E.Z., Agamalian M.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3078–3082.
- [30] *Arakawa M.* // *Icarus.* 1999. V. 142. P. 34–45.
- [31] *Kimura H., Mann I.* // *Earth Planets Space.* 1999. V. 51. P. 1223–1232.
- [32] *Scudiero L., Dickinson J.T., Enomoto Y.* // *Phys. Chem. Minerals.* 1988. V. 25. N 8. P. 566–573.
- [33] *Garrett B.C., Dixon D.A., Camaioni D.M.* et al. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 355–390.
- [34] *Фатеев Е.Г.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. В. 2. С. 53–56.
- [35] *Nakayama K., Hashimoto H., Susuki T.* // *J. Phys. D.* 1992. V. 25. P. 303–308.
- [36] *Timneanu N., Coleman C., Hajdu J.* et al. // *Chem. Phys.* 2004. V. 299. P. 277–283.
- [37] *Бутягин П.Ю.* // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. № 11. С. 1769–1789.
- [38] *Болдырев В.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 10. С. 2228–2245.