

УДК 534.222

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА МАРГАНЦА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

С.-Х. Ван, С.-Цз. Ли, Х.-Х. Янь, Ю. Инь, Чж.-Ю. Лю

Далыньский технологический университет, Далаынь, Ляонин, 116024, Китай, wangxh_yy@sina.com

Проведено численное моделирование фазового распределения продуктов детонации эмульсионных взрывчатых веществ, используемых для получения нанопорошков $MnFe_2O_4$. Обсуждается и объясняется механизм образования наночастиц $MnFe_2O_4$. Результаты расчетов показывают, что в зоне реакции до состояния Чепмена — Жуге формируются оксиды FeO и MnO , которые во время спада температуры и давления реагируют с избытком кислорода в воздухе, что и приводит к образованию $MnFe_2O_4$.

Ключевые слова: численный метод, детонационный синтез, фазовая диаграмма, $MnFe_2O_4$.

ВВЕДЕНИЕ

Для того чтобы уменьшить затраты на проведение экспериментальных исследований в различных областях, связанных с использованием взрывчатых веществ, и повысить эффективность проводимых работ, очень полезно численное моделирование детонационных процессов. Такие расчеты позволяют не только анализировать экспериментальные результаты, но и выявлять полностью или частично особенности детонационных реакций.

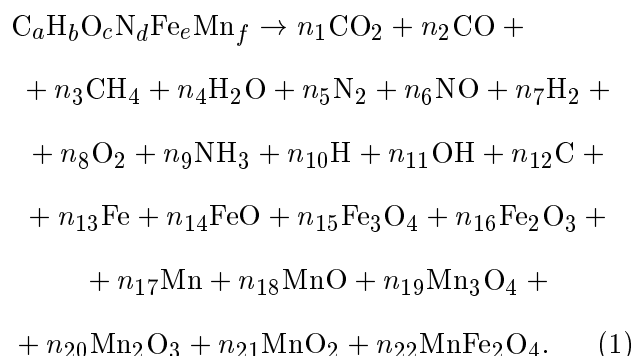
Нанопорошки феррита марганца (марганцовистого феррита) в результате детонации эмульсионных взрывчатых веществ (ЭмВВ) получены нами ранее в экспериментах [1]. Однако состояние и нуклеация продуктов детонации в зоне реакции пока еще изучены недостаточно, имеются лишь отдельные исследования в этом направлении. В настоящей работе сделана попытка объяснить механизм синтеза нанопорошков $MnFe_2O_4$ и распределение фаз продуктов при детонации путем численного моделирования.

1. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Принцип свободной энергии показывает, что любая химически реагирующая система

стремится достичь равновесия в состоянии, характеризующем минимальной энергией, а функция Гиббса является мерой стабильности системы и важным критерием наличия или отсутствия химической реакции. Вообще, система с большей энергией Гиббса химически менее стабильна и более вероятно, что она уменьшит свою энергию, и наоборот. Для системы, состоящей только из одной субстанции, энергия Гиббса является функцией давления и температуры (или объема), в то время как для смеси, кроме давления и температуры, это еще и функция содержания каждого компонента в смеси.

Химическая формула ЭмВВ, использованных для детонационного синтеза нанопорошка феррита марганца, имеет вид $C_aH_bO_cN_dFe_eMn_f$, где a , b , c , d , e и f определяются компонентами ЭмВВ. Продукты детонации и уравнение химической реакции предполагаются следующими:



Согласно закону сохранения массы получены уравнения:

© Wang Xiao-Hong, Li Xiao-Jie, Yan Hong-Hao, Yin Yong, Liu Zhi-Yuan, 2013.

State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning, 116024, China.

Таблица 1

Параметры уравнения состояния твердых тел

Компоненты	c_0 , м/с	s	Θ , К	Q , ГПа [4]	q [4]	ρ_{0K} , г/см ³ [7]	ρ , г/см ³	M , кг/моль
Fe	3 955	1.58	457 [5]	40.49	11.18	7.92	7.871	0.0558
FeO	5 830	0.99	440	221.06	4.6381	5.719	5.71	0.0718
Fe ₃ O ₄	6 553.7 [6]	1.827 [6]	440	54.62	14.089	5.125	5.117	0.232
Fe ₂ O ₃	6 714.4 [6]	1.88 [6]	440	53.33	14.72	5.015	5.007	0.160
Mn	3 955	1.58	418 [5]	85.27	6.16	7.559	7.467	0.0549
MnO	5 830	0.99	440	210.61	4.638	5.449	5.44	0.0709
Mn ₃ O ₄	6 553.7	1.827	440	51.81	14.089	4.861	4.856	0.229
Mn ₂ O ₃	6 714.4	1.88	440	50.08	14.72	4.707	4.7	0.158
MnO ₂	6 553.7	1.827	440	53.73	14.089	5.041	5.026	0.0869
MnFe ₂ O ₄	7 673.6 [6]	1.226 [6]	440	180.39	7.104	5.212	5.21	0.231

Примечание. c_0 — скорость звука в твердых компонентах, s — коэффициент Грюнайзена, Q и q — коэффициенты холодной части уравнения состояния, полученные на основе ударно-волновых данных, Θ — температура Дебая, К, ρ_{0K} , ρ — плотность твердых компонентов при нулевой и нормальной температурах соответственно, M — молярная масса твердых компонентов. Для приближенных расчетов из-за недостатка литературных данных температура Дебая твердых компонентов, кроме Fe и Mn, принята равной температуре FeO; скорость звука и коэффициент Грюнайзена для Mn, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ приняты такими же, как у Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ соответственно, а скорость звука и коэффициент Грюнайзена для MnO₂ — как у Fe₃O₄. Ошибки, возникающие в результате приближенных вычислений, обсуждаются ниже.

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_{12} = a,$$

$$4n_3 + 2n_4 + 2n_7 + 3n_9 + n_{10} + n_{11} = b,$$

$$2n_1 + n_2 + n_4 + n_6 + 2n_8 + n_{11} = c - wf,$$

$$2n_5 + n_6 + n_9 = d,$$

$$n_{13} + n_{14} + 3n_{15} + 2n_{16} + 2n_{22} = e, \quad (2)$$

$$n_{17} + n_{18} + 3n_{19} + 2n_{20} + n_{21} + n_{22} = f,$$

$$n_{14} + 4n_{15} + 3n_{16} + n_{18} + 4n_{19} +$$

$$+ 3n_{20} + 2n_{21} + 4n_{22} = wf,$$

$$0 \leq w < c/f.$$

Их называют также уравнениями с ограничением по массе, где w — доля кислорода в твердых продуктах. Свободная энергия Гиббса для смеси определяется по формуле

$$G = \sum_{i=1}^{22} n_i G_{m,i}, \quad (3)$$

где n_i — молярная доля каждой субстанции, $G_{m,i}$ — энергия Гиббса этой субстанции. Согласно принципу энергии Гиббса приведенные

выше уравнения могут быть преобразованы в задачи параметрической оптимизации при заданных условиях.

В работе приняты следующие предположения. Энергия, выделяющаяся при детонации, способствует активированию продуктов детонации до начала химических реакций, которые быстро заканчиваются, и достигается равновесное состояние. При детонации ионные и металлические кристаллы рассматриваются как твердые.

Давление и энергия твердых тел описываются известными уравнениями (при $p < 100$ ГПа):

$$p = p_c + p_n, \quad E = E_c + E_n, \quad G = G_c + G_n, \quad (4)$$

где p_c , E_c и G_c — холодные давление, энергия и энергия Гиббса соответственно, выраженные потенциалом Борна — Майера [2]; p_n , E_n и G_n — тепловые давление, энергия и энергия Гиббса соответственно. Параметры этих уравнений состояния твердых тел представлены в табл. 1.

Влияние давления на энергию Гиббса не учитывалось. При низком давлении продукты детонации рассматривали как идеальный газ.

Таблица 2

Основные параметры образцов эмульсионного ВВ

Образец	a	b	c	d	e	f	$\Delta_f H_m^0$, кДж/моль	ρ , г/см ³
1	7.5903	58.2367	38.8938	9.0871	1.0918	0.5459	-7 127.4460	1.5
2	6.7033	58.5797	39.8864	8.0630	1.1867	0.5934	-7 555.7807	1.5
3	7.5434	51.1350	38.1277	9.4920	1.2466	0.6233	-6 457.4582	1.6
4	8.3961	47.7992	36.1535	13.0819	0.9700	0.4850	-5 271.9446	1.76
5	5.8170	58.4764	40.7630	7.0739	1.3010	0.6505	-7 925.2200	1.5

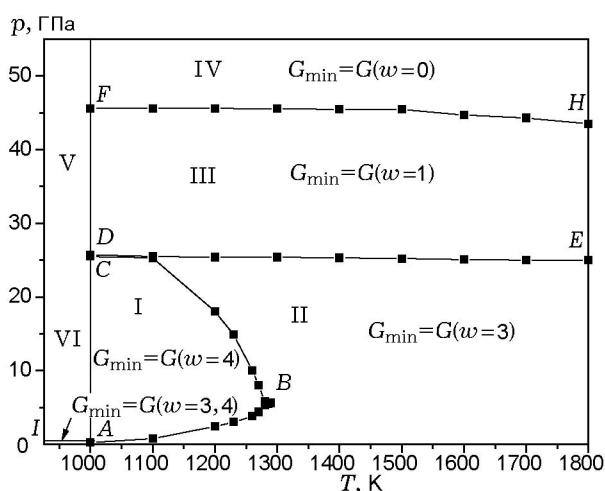


Рис. 1. Фазовая диаграмма продуктов детонации ВВ

Таким образом, энергия Гиббса была функцией только температуры.

В случае, когда продукты детонации находятся при высоком давлении и высокой температуре, давление и температура могут оказывать большое влияние на энергию Гиббса. Поэтому газ следует рассматривать как сильно сжатый, а не как идеальный и описывать другим уравнением состояния. В данной работе принято уравнение состояния ВКВ [3].

Численные расчеты проведены с использованием связанных уравнений газа и твердых компонентов. Для того чтобы реализовать эти вычисления, исходный ВКВ-код был перекомпилирован [4].

На основе упомянутых выше допущений и уравнений можно понять, что, как только давления (p) и температуры (T) заданы, энергия Гиббса является функцией w . Следовательно, при заданных значениях p , T и w химически реагирующая система, включающая твердые

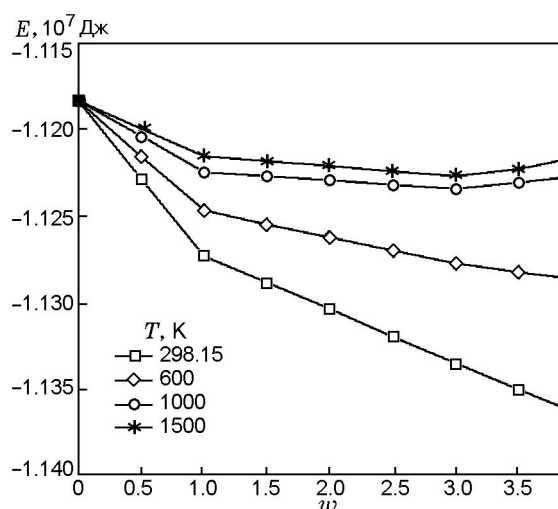


Рис. 2. Энергия Гиббса реагирующей системы при низком давлении (зона VI)

и газообразные продукты, будет стремиться к локально равновесному состоянию. При этом химический потенциал газа может быть не равным химическому потенциалу твердых продуктов и, следовательно, вся реакционная система является несбалансированной. Поэтому химические реакции будут протекать до тех пор, пока химические потенциалы твердых компонентов и газа не станут равными, и тогда система достигнет состояния с минимальной энергией.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку при детонации существует много неопределенных условий и, кроме того, в настоящее время отсутствует ряд данных, для численных расчетов приняты приближенные параметры, указанные в табл. 1.

Численные расчеты проведены для пяти образцов ЭмВВ (табл. 2), детали подготовки которых изложены в [4]. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма продуктов детонации,

Таблица 3

Равновесный состав твердых продуктов в реагирующей системе при низком и критическом давлениях

Продукт	Зона VI					Критическое давление				
	10 ⁻⁴ ГПа					0.76 ГПа		25.3 ГПа		
	298.15 К	600 К		1 000 К	1 500 К	1 100 К				
	w = 4	3	4	3	3	w = 3	4	1	3	4
Fe	0	0	0	0	0	0	0	66.67	40.00	0
FeO	0	66.67	0	66.67	66.67	66.67	0	0	0	0
Fe ₃ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	33.33	0	0	0
MnO	0	33.33	0	33.33	33.33	33.33	0	33.33	20.00	0
Mn ₃ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnFe ₂ O ₄	100	0	100	0	0	0	66.67	0	40.00	100

полученная в результате расчетов. Вся область делится на несколько зон. При этом каждая зона, кроме V, соответствует одному значению w .

На рис. 2 показано, как меняется свободная энергия Гиббса твердых продуктов в зависимости от значения w при низком давлении. Из рисунка следует, что при низкой температуре, 298.15 и 600 К, энергия Гиббса достигает минимального значения при $w = 4$, когда содержание феррита марганца в системе максимально — 100 %. Однако при высокой температуре, 1 000 и 1 500 К, энергия Гиббса достигает минимального значения при $w = 3$, когда содержание феррита марганца минимально и в реагирующей системе образовалось много FeO и MnO (табл. 3).

На рис. 3 показана свободная энергия Гиббса твердых продуктов при критическом давлении ($T = 1\,100$ К). На граничной линии BC (см. рис. 1) $G_{\min} = G(w = 4) = G(w = 3) = G(w = 1)$, а на граничной линии AB $G_{\min} = G(w = 4) = G(w = 3)$.

Граничные линии DE и HF были определены так же, как в работе [4].

Зависимости свободной энергии Гиббса твердых продуктов от значения w при различных давлениях и температурах в каждой зоне представлены на рис. 4, а равновесный состав

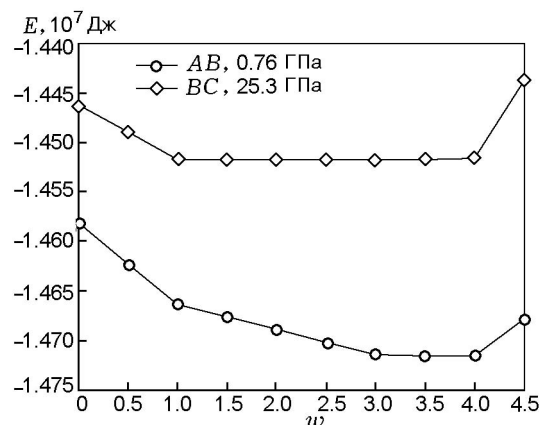


Рис. 3. Энергия Гиббса реагирующей системы при критическом давлении (1 100 К)

компонентов — в табл. 4.

В зоне IV (см. рис. 4,з) энергия Гиббса достигла минимального значения при $w = 0$. Это означает, что в системе не было свободного кислорода и в этом состоянии могли образоваться только элементы Fe и Mn. Зона V не может существовать при детонации, поскольку при этом должны быть высокое давление и низкая температура. Поэтому в настоящей работе эта зона не обсуждается. Детали распределения компонентов приведены в табл. 5.

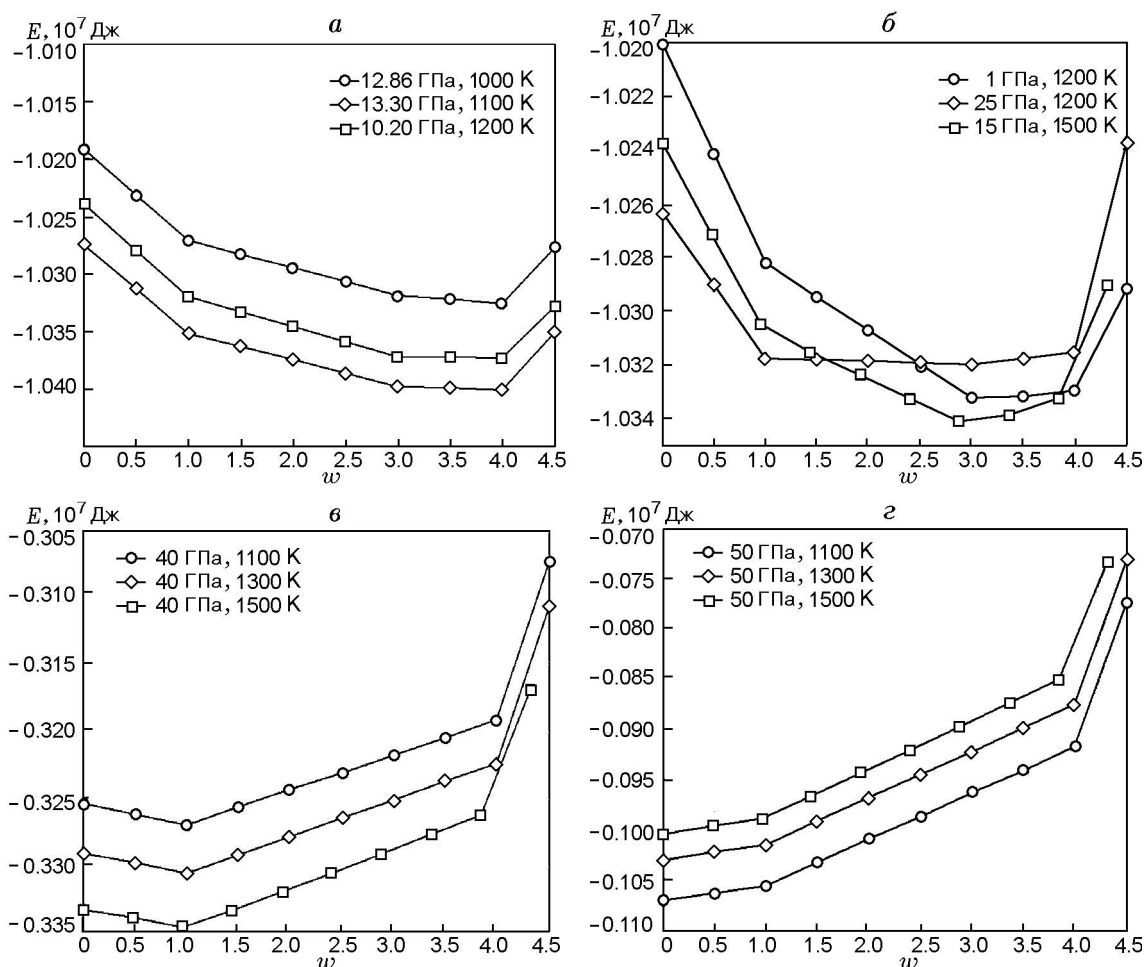


Рис. 4. Энергия Гиббса в различных областях реагирующей системы:

a — зона I, $w = 4$, $б$ — зона II, $w = 3$, $в$ — зона III, $w = 1$, $г$ — зона IV, $w = 0$

Численные результаты показали, что $MnFe_2O_4$ может образоваться, только если температура и давление детонации попадают в зону I или VI. Однако детонационные эксперименты и численные результаты (см. [4]) указывают на то, что температура и давление детонации таких ЭмВВ наиболее вероятно попадают в зону II, которая благоприятна для образования FeO и MnO , но не подходит для образования $MnFe_2O_4$. Поэтому можно полагать, что наночастицы феррита марганца формируются не в зоне реакции, а во время уменьшения температуры и давления детонации. Это подтверждается тем, что они обнаруживаются в продуктах неидеальной детонации ЭмВВ, и тем, что порошки оксидов FeO и MnO легко преобразуются в $MnFe_2O_4$ при прокаливании при низкой температуре и нормальном давлении, как показано в работе [8].

На основе выдвинутых выше предположений механизм образования наночастиц феррита марганца при детонации ЭмВВ можно объяснить следующим образом: в зоне реакции появляются оксиды FeO и MnO , которые затем реагируют с избытком кислорода в воздухе при понижении температуры и давления, что приводит к образованию $MnFe_2O_4$. Вот почему продукты детонации кроме нанопорошка $MnFe_2O_4$ содержат еще и $(FeO) \cdot (MnO)$.

В связи с недостатком данных о параметрах уравнения состояния твердых продуктов и о потенциальных функциях сложных ионных кристаллов были использованы приближенные параметры, представленные в табл. 1, что неизбежно влияет на точность расчета уравнений состояния твердых тел. Однако вид фазовой диаграммы при этом сохраняется. К тому же, мы ставили себе целью примерно

Таблица 4
Равновесный состав твердых продуктов в реагирующей системе
в различных областях

Зона, w	Зона I, $w = 4$			Зона II, $w = 3$			Зона III, $w = 1$		
p , ГПа	12.86	3.30	10.20	1	25	15	40		
T , К	1 000	1 100	1 200	1 200	1 200	1 500	1 100	1 300	1 500
Состав, %									
Fe	0	0	0	0	0	0	66.67	66.67	66.67
FeO	0	0	0	66.67	66.67	66.67	0	0	0
Fe ₃ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0	0	0	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33	33.33
Mn ₃ O ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnFe ₂ O ₄	100	100	100	0	0	0	0	0	0

Таблица 5

Распределение компонентов в областях I–VI

I	II	III	IV	V	VI	
					низкая температура	высокая температура
MnFe ₂ O ₄	FeO, MnO	MnO, Fe	Fe, Mn	—	MnFe ₂ O ₄	FeO, MnO

определить область, в которую попадают температура и давление детонации. Этого вполне достаточно для рекомендаций по проведению экспериментов по детонационному синтезу нанопорошков и для теоретических выводов. В действительности, невозможно и нецелесообразно рассчитывать параметры детонации и положение граничных линий с высокой точностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численным моделированием получена фазовая диаграмма продуктов детонации, которая позволяет успешно объяснить механизм синтеза нанопорошков MnFe₂O₄ при детонации эмульсионных ВВ. FeO и MnO образуются в зоне реакции до состояния Чепмена — Жуге и реагируют с избыточным кислородом воздуха при уменьшении температуры и давления, и в результате формируется MnFe₂O₄.

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (гранты 10972051, 10902023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X. H., Li X. J., Yan H. H., et al. Nano-MnFe₂O₄ powders synthesis by detonation of emulsion explosive // Appl. Phys. A. — 2008. — V. 90, N 3. — P. 417–422.
2. Born M., Mayer J. E. Lattice theory of ionic crystals // Z. Phys. — 1932. — V. 75. — P. 1–18.
3. Mader C. L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — New York: CRC Press, 1998.
4. Wang X. H. Research of Nano-Mn(Zn) Ferrite Synthesis by Detonation of Emulsion Explosive. — Dalian Univ. of Technology, 2008.
5. Gschneldner K. A., Jr. Physical properties and interrelationships of metallic and semimetallic elements // Solid State Phys. — 1964. — V. 16. — P. 275–426.
6. Stanley P. M. LASL Shock Hugoniot Data. — Berkeley; London: Univ. of California Press, 1980.

7. **Wu Q., Jing F. Q., Li X. Z.** Determination of the input parameters β_0K , β'_0K and ρ_0K for 0 K universal isothermal equation of state // Chin. J. High Pressure Phys. — 2005. — V. 19, N 2. — P. 97–104.
8. **Wang X. H., Li X. J., Zhang Y. J., et al.** Experiment research of nano manganese ferrite powders prepared by detonation method // Chin. J. High Pressure Phys. — 2007. — V. 21, N 2. — P. 173–177.

Поступила в редакцию 23/1 2012 г.
