第21卷 第2期
2007年6月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 21, No. 2
June, 2007

文章编号：1000-5773(2007)02-0173-05

爆轰法制备纳米 $MnFe_2O_4$ 粉体的实验研究*

王小红，李晓杰，张越举，曲艳东，孙贵磊，谢兴华

（大连理工大学工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室，辽宁大连 116024）

摘要：采用硝酸铁、硝酸锰作为主要氧化剂，油相作为可燃剂研制成两种不同氧平衡的乳化炸药，均成功地爆轰合成了纳米 $MnFe_2O_4$ 粉体。用 XRD 表征粉末的物相结构，并比较了此两种不同氧平衡炸药所得产物成分的区别。根据 DSC 和 XRD 结果，分别在 200 ℃(1 h)、260 ℃(1 h)、280 ℃(1 h)、360 ℃(40 min)和 500 ℃(1 h)下对产物进行热处理，在 280 ℃时得到了纯净的纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒，并用 TEM 对其形貌进行了观察。实验结果表明，负氧平衡炸药的爆轰产物成分比零氧平衡炸药的爆轰产物相对纯净，280 ℃是一个合适的热处理温度。爆轰法具有合成方便快捷、后期热处理简单的优点。

关键词：纳米；锰铁氧体；爆轰合成；氧平衡

中图分类号：TM277.1；TF123.7　　**文献标识码**：A

1 引 言

$MnFe_2O_4$ 是一种具有尖晶石结构的单组分铁氧体，有时称锰尖晶石。它是一种性能优良的重要工业软磁材料，广泛应用于电感元件、微波器件和磁记录[1-2]等方面，也有研究者致力于在磁光材料[3]、工业生产合成氨催化[4]等方面的研究工作。它的制备方法已经有很多报道，如热分解法[5]、化学共沉淀法[6-7]、混合球磨法[8]、自蔓延高温合成法(SHS)[9]等。

在纳米粉体的众多制备方法中，固相反应法是最早应用于工业生产纳米颗粒的一种方法，具有工艺简单、低成本等优点，但是它的能耗过大、生产周期过长等缺点限制了它的进一步发展；水热法的关键在于控制溶液的温度，优点在于无需后期的煅烧处理，具有较高的烧结活性，具有一定的应用前景，但是过分依赖水热时间和温度，消耗时间；化学共沉淀法需要严格控制溶液的 pH 值，但有时容易引入杂相离子等。爆轰合成法通过炸药自身爆轰产生的高温高压效应提供能量合成纳米颗粒，早期主要用于合成纳米金刚石[10]等超硬材料，后来也用于合成其它纳米粉体如 α-Fe_2O_3 和 TiO_2 等[11-12]。利用乳化炸药爆轰合成纳米粉体是基于液相法发展起来的一种方法，它使金属盐在微小液滴内以离子的形式充分混合，兼有微乳液法和燃烧合成法两者的优点。相对于其它的纳米颗粒材料制备工艺，爆轰合成法具有产物粒径小，合成周期短，简便快捷，纯度高，合成设备以及工艺简单，原材料来源广泛，成本以及能耗低，炸药工业技术成熟等优点。本实验采用爆轰法成功地合成了纳米 $MnFe_2O_4$ 粉体。

2 实 验

2.1 乳化炸药的研制

将硝酸铁（$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，分析纯）、硝酸锰溶液（$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，50%）、硝酸铵

* **收稿日期**：2006-07-31；**修回日期**：2006-09-25

基金项目：国家自然科学基金(10572034)

作者简介：王小红(1980—)，男，博士研究生，主要从事纳米粉末的爆轰合成研究. E-mail：wangxh_yy@sina.com

通讯作者：李晓杰(1963—)，男，教授，博士生导师，主要从事爆炸理论以及爆炸效应研究.

(NH_4NO_3，分析纯，简写为 AN)、油相(石蜡、凡士林、机油按照一定比例调和)、乳化剂等成分按照一定的化学计量(其中，铁元素物质的量与锰元素物质的量之比为 2∶1)混合，借鉴常规的乳化炸药生产工艺，考虑各成分的物理化学性质等多种因素控制乳化温度和时间，制备出乳化炸药基质。

将该乳化基质分为两部分：一部分加入一定量 AN 后，加入 RDX(黑索金)敏化，配置成零氧平衡(氧平衡是指炸药中所含的氧能将可燃元素完全氧化的程度；零氧平衡是指炸药中的氧刚好能将可燃元素完全氧化而无氧过剩，记为：OB=0)炸药，记为 EFM 1#；另一部分直接加入一定量 RDX 敏化，配置成负氧平衡(负氧平衡是指炸药中所含的氧不足以将可燃元素完全氧化，而生成 CO 或 C 等物质，记为：OB<0)炸药，记为 EFM 2#。

2.2 爆轰产物的处理与表征

收集到爆轰产物后，用无水乙醇洗涤数次，放入烘箱在 60 ℃烘干。产物的物相用 XRD 鉴定(XRD-6000 型，Cu K_α，λ=0.154 060 nm，40 kV，30.0 mA)，扫描范围 20°～100°(本研究截取的角度为 20°～80°)。晶粒形貌用 TEM(JEM2100CX 型)观察。采用 DSC 在 25～625 ℃温度范围内分析爆轰产物在不同温度下的物相变化过程，升温速率 5 ℃/min，动态空气气氛，流速为 50 mL/min。

3 爆轰产物分析

图 1 和图 2 分别为 EFM 1# 和 EFM 2# 炸药原始爆轰产物的 XRD 图谱，从图上均可以确定爆轰产物中除含有主要物相 $MnFe_2O_4$(Jacobsite，锰尖晶石；JCPDS 卡片：10-0319)外，还含有 FeO(Wuestite；JCPDS 卡片：74-1886)等其它物相。从 PDF 卡片可知，合成的 $MnFe_2O_4$ 属于立方晶系，具有尖晶石的面心结构。如图 1 所示，EFM 1# 炸药的爆轰产物明显较 EFM 2# 炸药的爆轰产物物相复杂，除含有相同的物相 $MnFe_2O_4$ 和 FeO 外，还含有 $(Mn,Fe)_2O_3$(JCPDS 卡片：71-0637)系列氧化物。从图 2 的 XRD 图谱上很难分辨出锰的氧化物的衍射峰，这可能是相对于其它物相而言，锰氧化物含量较少或者以一种无定态形式[13]存在，其衍射强度较弱而被其它物相的衍射线覆盖所致。

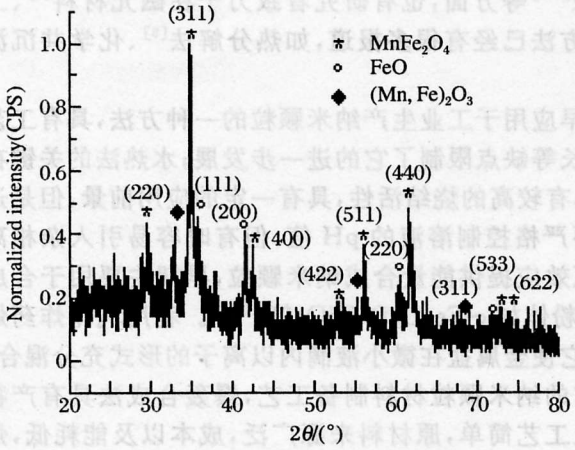


图 1 EFM 1# 炸药原始爆轰产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the original detonation product of explosive EFM 1#

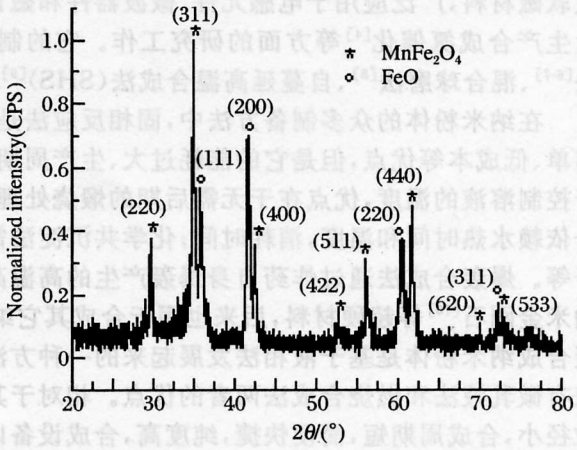


图 2 EFM 2# 炸药原始爆轰产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the original detonation product of explosive EFM 2#

从图 1 和图 2 的 $MnFe_2O_4$ 的衍射线主峰((311)晶面所对应的峰)，通过 Scherrer 公式 $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$(其中：$D$ 为平均颗粒直径；K=0.89，为形状因子；λ 为铜靶波长；β 为半高宽；θ 为衍射峰对应的衍射角度)可以分别计算得到 $MnFe_2O_4$ 在(311)晶面方向的粒径约为 21.8 nm 和 24.8 nm。

为了方便确定热处理的温度，我们采用 DSC 方法考察了 EFM 2# 炸药的爆轰产物在 600 ℃以下的受热过程，其 DSC 曲线如图 3 所示。

由图 3 可见,除 100 ℃以下有一个微弱的吸热峰(由其中含有的水分或无水乙醇蒸发所致)外,整个过程绝大部分是放热过程。192 ℃处的一个尖锐的放热峰是因为体系中具有极高活性的氧化亚铁与锰无定形态氧化物发生反应生成锰铁氧体雏晶析出所致[13],这一点可以从图 4 得到验证。图 4 为 EFM 2# 炸药的爆轰产物分别在 200、280、360 和 500 ℃温度下对热处理 1 h 之后(其中在 360 ℃只热处理了 40 min)得到的 XRD 图谱。如图 4 所示,在 200 ℃的热处理温度下,FeO 的衍射峰强度相对于原始产物中 FeO 的衍射峰强度有所减小,而 280 ℃热处理温度下能得到完整的 $MnFe_2O_4$ 的衍射谱,并且观察到了图 2 中 XRD 谱被掩盖的(222)峰,说明此爆轰产物已经形成了纯净的纳米 $MnFe_2O_4$ 晶体。500 ℃所对应的 XRD 图谱除了和 360 ℃所对应的 XRD 图谱均表明 $MnFe_2O_4$ 分解为 Mn_3O_4 等其它物相外,还产生了 $(Mn,Fe)_2O_3$ 系列氧化物。这在 DSC 曲线上表现为 343 ℃处存在较宽的放热峰。

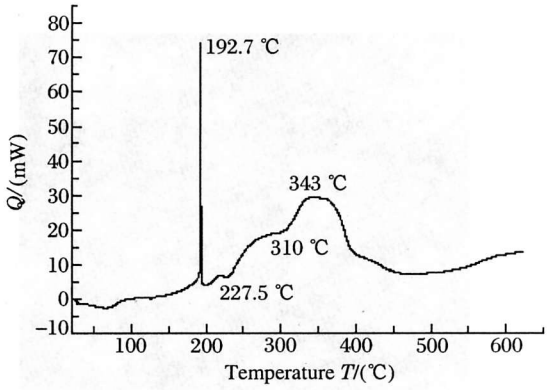


图 3　EFM 2# 炸药原始爆轰产物的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curve of the original product of detonation of explosive EFM 2#

图 5 为将 EFM 1# 炸药爆轰产物在 260 ℃热处理 1 h 后的 XRD 图谱。如图 4 和图 5 所示,加温热处理后,FeO 所对应的衍射峰强度均有所减弱乃至消失,但是热处理对 EFM 1# 炸药爆轰产物中的 $(Mn,Fe)_2O_3$ 系列氧化物的衍射峰却没有影响,热处理温度过高使纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒分解和氧化产生 $(Mn,Fe)_2O_3$ 系列氧化物。在 280 ℃热处理温度下能得到完整的纳米 $MnFe_2O_4$ 晶体,而在 260 ℃温度热处理下却能分辨到爆轰产物中 FeO 等依然存在。由此看来,280 ℃是一个比较合适的热处理温度。从爆轰产物的物相成分以及热处理结果来看,采用负氧平衡炸药爆轰合成要比零氧平衡炸药爆轰合成要好。

图 6 为 EFM 2# 炸药爆轰产物经 280 ℃热处理 1 h 后的透射电镜照片。样品中除了含有少数较大颗粒、存在一定的团聚现象外(图 6(a)),表现为相对均匀单一的球形晶体(图 6(b)),尺寸较小,绝大多数颗粒的直径处于 20～30 nm 之间。

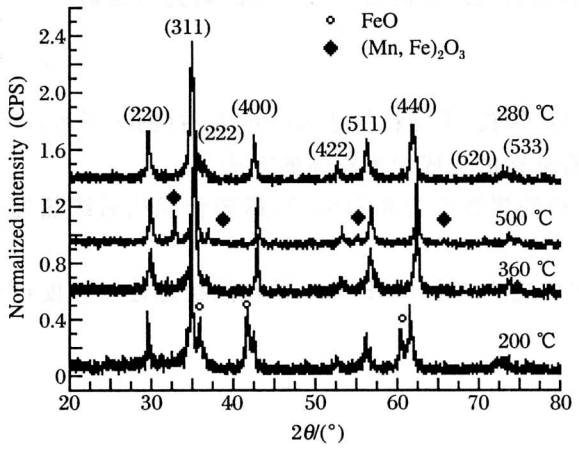


图 4　EFM 2# 炸药爆轰产物在不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of the detonation product thermal treated at various temperatures of explosive EFM 2#

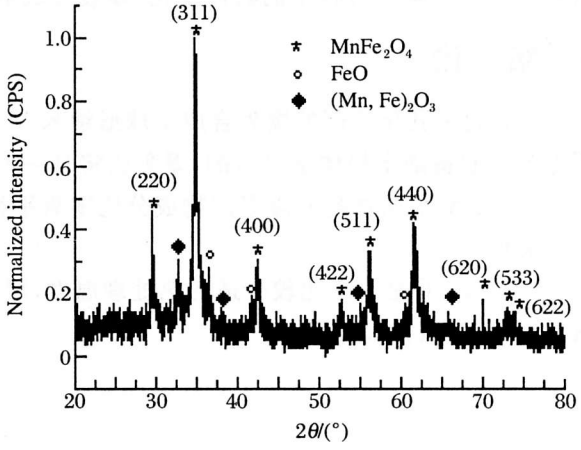
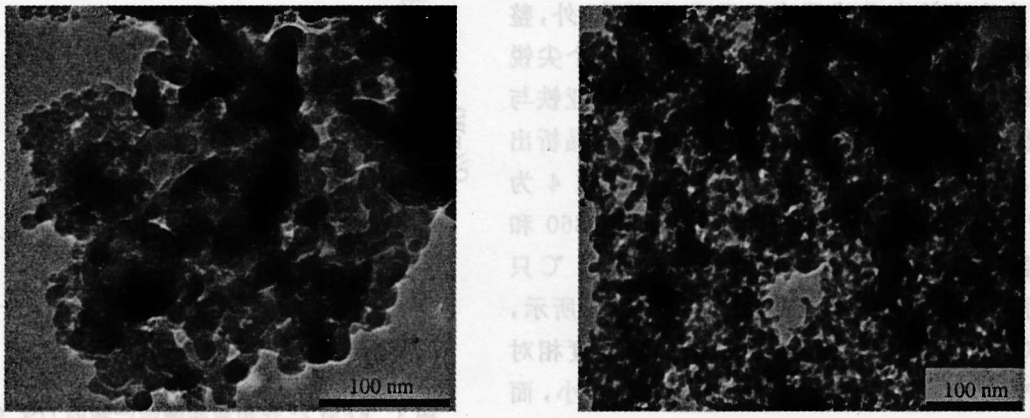


图 5　EFM 1# 炸药原始爆轰产物在 260 ℃热处理 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD pattern of the original detonation product thermal treated at 260 ℃ for 1 h of explosive EFM 1#



(a) (b)

图 6 EFM 2# 炸药爆轰产物经 280 ℃热处理 1 h 后的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photos of the detonation product thermal treated at 280 ℃ for 1 h of explosive EFM 2#

4 结果与讨论

在 EFM 1# 炸药的实验研制过程中，考虑到产率和氧平衡以及金属离子浓度过高难以乳化或乳化后容易破乳等问题，在乳化基质中直接掺杂了硝酸铵以调节氧平衡。由于硝酸铵有强烈的吸水作用，这对乳状炸药的稳定性来说未必可行。从爆轰结果来看，它虽然起到了提高氧平衡的作用，但是它却使炸药爆轰不完全和不均匀，造成局部氧过量、局部氧不足的情况，表现在 $(Mn,Fe)_2O_3$ 系列氧化物和 FeO 等氧化物同时存在。另外，在对爆轰产物进行后期无水乙醇洗涤处理时，发现 EFM 1# 炸药的爆轰产物中还含有部分未爆轰的硝酸铵。从上述实验看来，如果仅仅是实验研究而无需考虑产量，通过合理调节乳化炸药的氧平衡，利用爆轰法可以直接制备出较纯净的纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒；采用负氧平衡的炸药爆轰合成比零氧平衡的炸药爆轰合成要好，产物相对纯净，并且后期热处理工艺简单。这意味着，采用负氧平衡的炸药爆轰合成，经简单合理的后期热处理也可以制备出纯净的纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒，同时可以通过控制热处理温度，从而避免 $(Mn,Fe)_2O_3$ 系列氧化物出现。

由于炸药的爆轰过程是一个相当复杂的瞬态物理化学变化过程，目前实验技术水平还无法详细观察和测定这个瞬态过程中的具体变化，爆轰合成纳米颗粒的机理还需要更进一步的研究与探索。

5 结 论

(1) 通过乳化炸药的爆轰合成了球形纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒，平均粒径在 30 nm 左右(图 6 所示)。说明爆轰法制备纳米粉体是可行的，爆轰法将是一种很有前途的合成纳米粉体的方法。

(2) 负氧平衡炸药的爆轰产物成分比零氧平衡炸药的爆轰产物相对纯净，爆轰合成法后续热处理工艺简单。

(3) 280 ℃是一个比较合适的热处理温度，爆轰法合成的纳米 $MnFe_2O_4$ 颗粒热稳定性对温度比较敏感，表现为氧化和分解。

References:

[1] von Aulock W H. Handbook of Microwave Ferrite Materials [Z]. New York: Academic Press, 1965: 303.

[2] Torii Y, Kato K, Uwamino Y, et al. Chemical Processing and Characterization of Spinel-Type Thermistor Powder in the Mn-Ni-Fe Oxide System [J]. J Mater Sci, 1996, 31(10): 2603-2607.

[3] Šimša Z, Thailhades P, Presmanes L, et al. Magneto-Optical Properties of Manganese Ferrite Films [J]. J Magn Magn Mater, 2002, (242-245): 381-383.

[4] Zakharchenko N I. Catalytic Properties of the Fe_2O_3-MnO System for Ammonia Oxidation [J]. J Kinet Catal, 2001, 42(5): 679-685.

[5] Gabal M A, Ata-Allah S S. Concerning the Cation Distribution in $MnFe_2O_4$ Synthesized through the Thermal Decomposition of Oxalates [J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65: 995-1003.

[6] Musat Bujoreanu V, Diamandescu L, Brezeanu M. On the Structure of Manganese Ferrite Powder Prepared by Coprecipitation from MnO_2 and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [J]. Mater Lett, 2000, 46: 169-174.

[7] Zhang B F, Tang G D, Wang Z B, et al. Studies on Preparation by Coprecipitation Method and Magnetization of $MnFe_2O_4$ Polycrystalline Powders [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2004, 22(3): 397-400. (in Chinese)
张变芳,唐贵德,王振彪,等. $MnFe_2O_4$ 多晶微粉的共沉淀法制备及磁性研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(3): 397-400.

[8] Ding J, McCormick P G, Street R. Formation of Spinel Mn-Ferrite during Mechanical Alloying [J]. J Magn Magn Mater, 1997, 171: 309-314.

[9] Busurin S M, Morozov Y G, Kuznetsov M V, et al. Effect of an Electrostatic Field on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Manganese Ferrite [J]. Combust Explo Shock, 2005, 41(4): 421-425.

[10] Chen P W, Huang F L, Chen Q, et al. Characterization of Ultrafine Diamond Obtained from Explosive Detonation [J]. Chinese Journal of Material Research, 2000, 14(Suppl): 94-98. (in Chinese)
陈鹏万,黄风雷,陈　权,等. 爆轰合成纳米超微金刚石的特性表征 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(增刊): 94-98.

[11] Zheng M, Wang Z S. Synthesis of α-Fe_2O_3 Nanopowder by Detonation Method [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2005, 33(8): 930-933. (in Chinese)
郑　敏,王作山. 爆炸法合成纳米 α-Fe_2O_3 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 930-933.

[12] Li X J, Chen T, Zhang Y J, et al. Titanic Hydroxide Explosive Synthesis of Nanometer Titanium Dioxide [J]. Journal of Functional Materials, 2005, (36): 1391-1393. (in Chinese)
李晓杰,陈　涛,张越举,等. 偏钛酸爆轰合成纳米 TiO_2 研究 [J]. 功能材料, 2005, (36): 1391-1393.

[13] Qian D X, Hong X H, You S J. Synthesis of Mn-Zn-Ferrite Nano-Crystal at Low Temperature Condition [J]. Journal of Building Materials, 2004, 7(3): 346-349. (in Chinese)
钱达兴,洪雪辉,游淑洁. 纳米晶锰锌铁氧体的低温合成 [J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3): 346-349.

Experiment Research of Nano Manganese Ferrite Powders Prepared by Detonation Method

WANG Xiao-Hong, LI Xiao-Jie, ZHANG Yue-Ju,
QU Yan-Dong, SUN Gui-Lei, XIE Xing-Hua

(*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment; Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *China*)

Abstract: Nanometer-sized $MnFe_2O_4$ powders were synthesized by detonation of two kinds of emulsion explosives with different oxygen balance (OB) values. The phase structure and the different components of the two samples obtained from the emulsion explosives were characterized and compared by X-ray diffraction (XRD). According to the results of DSC and XRD, the samples were heated at 200 ℃, 260 ℃, 280 ℃, 500 ℃ for 1 h and 360 ℃ for 40 min respectively. And at 280 ℃, pure nanometer-sized $MnFe_2O_4$ powders were obtained, their morphology was observed by transmission electron microscopy (TEM). The results of the experiments indicate that detonation powders of the EE with negative OB value are relatively purer than those of the EE with zero OB value, and 280 ℃ is a suitable temperature for thermal treatment. Detonation method has the advantages of convenience and rapidness for nano-particles synthesis and simplity for post-thermal treatment.

Key words: nanometer; manganese ferrite; detonation synthesis; oxygen balance