

Э. РЕАЛО, А. ПАЭ, П. ПАЭ, Л. УЙБО

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КВАРЦА С ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ПОМОЩИ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

Эффект Мёссбауэра (ЭМ), как известно, чувствителен к изменениям, происходящим в результате взаимодействия резонансных ионов с окружающей их средой. Многочисленными работами показана также плодотворность внедрения резонансных ядер («зондов») как примесей в несодержащие такие ядра матрицы, свойства которых желательнее исследовать при помощи ЭМ.

Целью настоящей работы было мёссбауэровское исследование (на ядрах Fe^{57}) продуктов механохимических реакций кварца с железом, возникающих в результате механической обработки кварца — измельчения его в дезинтеграторе.

Объекты исследования и методика эксперимента

Природное металлическое железо (содержащее $\sim 2,17\%$ изотопа Fe^{57}) вносилось в кварцевый песок в процессе его диспергирования (в результате разрушения железных роторов дезинтегратора) или добавлялось до измельчения в виде металлического порошка и различных соединений железа.

В опытах использовался кварцевый песок месторождения Пиуза (ЭССР), который согласно контрольным опытам до обработки не содержал железа в измеряемом количестве. Соединения железа использовались марки х. ч.

Для диспергирования использовался лабораторный дезинтегратор с линейной скоростью соударения частиц до 270 м/сек [1].

Мёссбауэровские спектры поглощения снимались на построенном в Институте физики и астрономии АН ЭССР спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения. Спектры регистрировались с помощью многоканального анализатора импульсов LP 4050 в диапазоне доплеровских скоростей от -10 до $+10 \text{ мм/сек}$. Весь диапазон скоростей разбивался на 128 каналов. Источниками резонансных γ -квантов с энергией $14,4 \text{ кэВ}$ служили ядра Co^{57} в хrome и нержавеющей стали, дающие одиночную линию испускания. При всех измерениях как источник, так и поглотитель находились при комнатной температуре (295° К).

Для калибровки скоростей спектрометра использовался спектр магнитного расщепления окиси железа (Fe_2O_3), положения линий которого известны с высокой точностью [2].

Результаты и обсуждение

Мёссбауэровский спектр ядер Fe^{57} в металлическом железе представляет собой характерный секстет магнитного расщепления ядерных уровней.

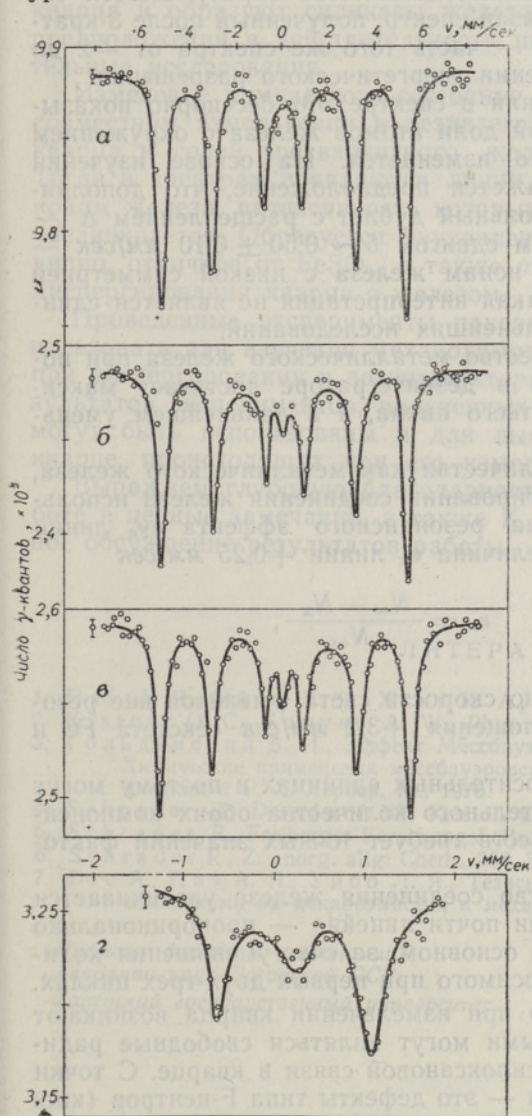


Рис. 1.

Диспергирование кварца в воздухе (т. е. в присутствии атмосферных паров воды) с помощью дезинтегратора при скорости соударяющихся частиц 270 м/сек сопровождается появлением в спектре дополнительной уширенной линии, соответствующей доплеровской скорости $+0,25 \pm 0,05 \text{ мм/сек}$ (здесь и в дальнейшем относительно источника Co^{57} в хrome). Наблюдаются также уширение, сдвиг и увеличение интенсивности линии секстета при скорости $+1,1 \pm 0,1 \text{ мм/сек}$, что на

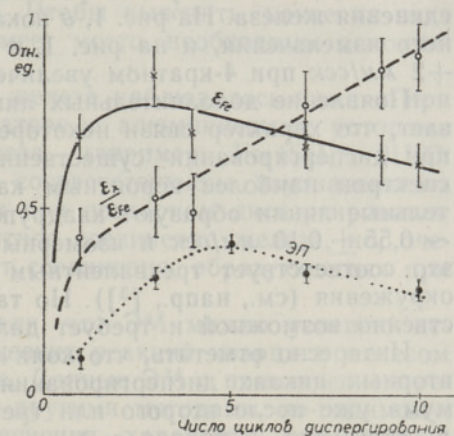


Рис. 2.

Такой вид спектра, совпадающий со спектром материала роторов дезинтегратора, наблюдается в смесях песка с железом и сохраняется при диспергировании кварцевого песка в дезинтеграторе, если линейные скорости соударяющихся частиц кварца и железа не превышают 200 м/сек .

Если измельчение кварца производилось в вакууме ($0,1 - 1,0 \text{ мм рт. ст.}$) даже при наибольшей скорости соударения 270 м/сек или совместно с железом в шаровой мельнице, то влияние диспергирования на вид спектра не отмечалось (рис. 1, а).

основе полученных спектров можно объяснить наложением другой линии, возникающей при скорости порядка $+0,8 \pm 0,1$ мм/сек (рис. 1, б).

Вероятность резонансного поглощения образующихся при диспергировании линий значительно увеличивается при повторных циклах измельчения, поскольку они увеличивают количество образующегося соединения железа. На рис. 1, в показан спектр, полученный после 3-кратного измельчения, и на рис. 1, г — часть того же спектра от -2 до $+2$ мм/сек при 4-кратном увеличении энергетического разрешения.

Появление дополнительных линий в спектре ЭМ бесспорно показывает, что характер связи некоторой доли атомов железа с окружением при диспергировании существенно изменяется. На основе изучения спектров наиболее вероятным кажется предположение, что дополнительные линии образуют квадрупольный дублет с расщеплением $\Delta \sim 0,55 \pm 0,10$ мм/сек и изомерным сдвигом $\delta \sim 0,50 \pm 0,10$ мм/сек — это соответствует трехвалентным ионам железа с низкой симметрией окружения (см., напр., [3]). Но такая интерпретация не является единственно возможной и требует дальнейших исследований.

Интересно отметить, что количество металлического железа при повторных циклах диспергирования в дезинтеграторе достигает максимума уже после второго или третьего цикла, а в дальнейшем уменьшается (рис. 2, кривая ϵ_{Fe}).

Для оценки относительного количества как металлического железа, так и образующегося при диспергировании соединения железа использовались соответственно величина резонансного эффекта ϵ_{Fe} линии $+3,2$ мм/сек секстета железа и величина ϵ_x линии $+0,25$ мм/сек

$$\epsilon_{Fe} = \frac{N_{\infty} - N_{Fe}}{N_{\infty}}, \quad \epsilon_x = \frac{N_{\infty} - N_x}{N_{\infty}},$$

где N_{∞} , N_{Fe} и N_x — соответственно скорости счета γ -квантов вне резонанса, в максимумах линии поглощения $+3,2$ мм/сек секстета Fe и линии $+0,25$ мм/сек.

Величины ϵ_{Fe} и ϵ_x даны в относительных единицах и поэтому могут служить лишь для оценки относительного количества обоих компонентов, точное же определение количеств требует точных значений факторов Дебая—Валлера.

Как видно из рис. 2, количество соединения железа увеличивается при многократном диспергировании почти линейно — пропорционально числу циклов измельчения — и, в основном, за счет уменьшения количества металлического железа, вносимого при первых двух-трех циклах.

В работах [4-7] показано, что при измельчении кварца возникают так наз. активные центры, которыми могут являться свободные радикалы, возникающие при разрыве силоксановой связи в кварце. С точки зрения кристаллической структуры — это дефекты типа F-центров (кислородная вакансия с локализованной на ней OH-группой).

Сравнение с данными, полученными по методу ЭПР [7] на тех же объектах, показало, что значительное число активных центров возникает в тех случаях, когда в спектре ЭМ наблюдается появление дополнительных линий, если же дополнительные линии не наблюдаются, центров мало. Изменение числа активных центров при многократном диспергировании согласно изменениям ЭПР представлено на рис. 2 кривой ЭП. Наблюдаемый ход кривой можно объяснить одновременностью процессов образования активных центров при диспергировании и процессов агрегации частичек, в результате чего число активных центров уменьшается.

Можно полагать, что изменение химического состояния железа связано с реакцией, в которой участвуют эти активные центры, возникающие при диспергировании кварца. Активные центры могут являться катализаторами реакции. Возможно также, что ионы железа в присутствии водяных паров вступают в реакцию со свежеисколотой поверхностью кварца и образуют силикаты железа. Чтобы выяснить, какое из этих предположений в действительности имеет место, необходимы дополнительные исследования.

Изменение химического состояния железа наблюдалось нами и при совместном измельчении в дезинтеграторе с алюминиевыми роторами кварца и солей трехвалентного железа, например, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Тогда в спектрах появляются линии, соответствующие двухвалентному ионам железа, интенсивность которых при повторном диспергировании увеличивается. Образуется двухвалентное соединение железа, но, очевидно, отличное от FeSO_4 , а также от соединения, образующегося при диспергировании кварца с железом.

Проведенные эксперименты показали, что ЭМ можно успешно использовать для изучения механохимических реакций кварца с железом при диспергировании в дезинтеграторе. Данные ЭМ с привлечением результатов экспериментов, полученных другими методами, по-видимому, могут быть использованы и для выяснения характера процессов в кварце, происходящих при его измельчении.

Выражаем глубокую благодарность П. Ребиндеру за интерес к работе и ценные замечания, а также К. Ребане и И. Суздальеву за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паэ А. Я., Уйбо Л. Я., Хинт И. А., ДАН СССР (в печати).
2. Kistner O. C., Sunyar A. W., Phys. Rev. Lett., 4, 412 (1960).
3. Гольданский В. И., Эффект Мёссбауэра и его применения в химии, М., 1963; Химические применения мёссбауэровской спектроскопии, Под ред. В. И. Гольданский и Р. Х. Хербер, М., 1970.
4. Schrader R., Dusdorf W., Kristall und Technik, 1, 59 (1966).
5. Schrader R., Freiburger Forschungshefte, A 392, 81 (1966).
6. Schrader R., Z. anorg. allg. Chem., 368, 317 (1969).
7. Отс А., Паэ А. Я., Уйбо Л. Я., Тезисы докладов и сообщений II Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР
Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
9/II 1971

E. REALO, A. PAE, P. PAE, L. UIBO

KVARTSI JA RAUA MEHHAANOKEEMILISTE REAKTSIOONIDE UURIMINE MÖSSBAUERI EFEKTI ABIL

Uurimuses näidatakse, et kvartsliiva ja raua, samuti kvartsliiva ja mõnede rauaühendite koos disperseerimisel desintegraatoris joonkiirustel üle 200 m/s võivad tekkida raudsilikaadid ja muutuda rauaühendite koostis.

Selgus, et Mössbaueri efekti võib edukalt kasutada kvartsi mehhaanokeemilise aktiivsiooni uurimiseks, kusjuures ^{57}Fe resonantstuumad esinevad omapäraste sondidena. Tulemusi analüüsitakse koos aktiveeritud kvartsi EPR mõõtmistel saadud andmetega.

E. REALO, A. PAE, P. PAE, L. UIBO

UNTERSUCHUNG DER MECHANOCHEMISCHEN REAKTIONEN UND DER AKTIVATION DES QUARZES MITTELS MOSSBAUEREFFEKTES

Man untersucht mittels Mössbauereffektes die mechanische Aktivierung des Quarzes, des Eisens und der Eisenverbindungen bei der Zerkleinerung im Desintegrator von hoher Schlaggeschwindigkeit ($v > 200$ m/s).

Es wird gezeigt, daß bei gemeinsamer Zerkleinerung des metallischen Eisens und des Quarzsandes sowie der dreiwertigen Eisenverbindungen $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ und des Quarzsandes zweiwertige Eisenverbindungen entstehen.

Die Menge der entstandenen zweiwertigen Eisenverbindung charakterisiert den Aktivationsvorgang im Desintegrator.

Man beobachtet den Zusammenhang zwischen der entstandenen neuen Phase und der Intensität des EPR-Signals.