

А. Я. ПАЭ, П. И. ПАЭ, Э. Х. РЕАЛО, Л. Я. УЙБО

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И АКТИВАЦИИ КВАРЦА ПРИ ПОМОЩИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 XII 1970)

Механическая обработка, деформация и разрушение, в частности, измельчение твердого тела сопровождается нарушением его структуры, созданием многочисленных дефектов кристаллической решетки и изменением различных физических и химических свойств обрабатываемого тела.

Измельчение твердых тел часто приводит к его механической активации (м.а.). В результате м.а. кварца повышается его способность к образованию гидросиликатов кальция в результате реакции с гидратом окиси кальция в растворе (¹). Это свойство широко применяется в промышленности строительных материалов при производстве так называемого силикатизита или силикатного камня. Природа м.а. при диспергировании кварца изучена еще далеко недостаточно.

В последнее время появился ряд работ (²⁻⁸), в которых методом э.п.р. изучаются активные центры (центры парамагнитного поглощения), возникающие при диспергировании кварца. Показано, что активными центрами могут являться свободные радикалы, возникающие в кварце при разрыве силоксановой связи. Можно предположить, что это дефекты типа F-центров или ассоциации таких дефектов.

Для изучения процессов м.а. кварца при измельчении нами был использован эффект Мёссбауэра (э.М.). Непосредственное использование э.М. при м.а. кварца невозможно, так как на ядрах Si и O э.М. не наблюдается. Однако э.М. можно использовать и в таких случаях (⁹) путем внедрения резонансных ядер в исследуемое вещество. Эти ядра служат своеобразными «зондами», позволяющими получить локальные характеристики окружающей их среды.

Для исследования м.а. кварца в результате его деструкции изучался э.М. на ядрах Fe⁵⁷. Обычное металлическое железо, содержащее 2,17% изотопа Fe⁵⁷, вносилось в кварцевый песок в процессе его диспергирования в результате износа железных корзин дезинтегратора в лабораторном дезинтеграторе с линейной скоростью соударения частиц до 270 м/сек (⁸) или добавлялось до измельчения в виде металлического порошка или различных соединений железа (марки х.ч.). Нами использовался кварцевый песок месторождения Пууза (ЭССР), до обработки не содержащий железа в измеримом количестве.

Мёссбауэровские спектры поглощения снимались на спектрометре, построенном в Институте физики и астрономии АН ЭССР, работающем в режиме постоянного ускорения. Спектры регистрировались с помощью многоканального анализатора импульсов LP 4050 в диапазоне доплеровских скоростей от -10 до +10 мм/сек. Весь скоростной диапазон разбит на 128 каналов. Источниками резонансных γ -квантов с энергией 14,4 кэВ служили Co⁵⁷ в хроме и в нержавеющей стали, дающие одиночную линию испускания. При всех измерениях как источник, так и поглотитель подерживались при комнатной температуре (295° K). Для калибровки ско-

ростей спектрометра использовался спектр магнитного расщепления окиси железа (Fe_2O_3), положения линий которого известны с большой точностью⁽¹⁰⁾.

Мёссбауэровский спектр ядер Fe^{57} в металлическом железе представляет собой характерный секстет магнитного расщепления уровней ядра. Такой вид спектра, совпадающий со спектром материала рабочих органов (корзин) дезинтегратора, наблюдается в смесях песка с Fe или Fe_2O_3 и сохраняется при диспергировании кварцевого песка и железа в дезинтеграторе, если линейные скорости соударяющихся частичек кварца и железа не превышают 200 м/сек. Влияние диспергирования на вид спектра не отмечалось также в том случае, если измельчение производилось в вакууме (0,1—1 мм рт. ст.), даже при наибольшей скорости соударения 270 м/сек или при совместном измельчении кварца и железа в шаровой мельнице (рис. 1а). Диспергирование кварца в дезинтеграторе при скорости соударяющихся частиц 270 м/сек в воздухе сопровождается появлением в спектре дополнительной уширенной линии при доплеровской скорости $+0,25 \pm 0,05$ мм/сек (здесь и в дальнейшем относительно источника Co^{57} в хrome). Наблюдается также уширение, сдвиг и увеличение интенсивности линии секстета при скорости $+1,1 \pm 0,1$ мм/сек, что на основе полученных спектров можно объяснить наложением другой линии при скорости $+0,8 \pm 0,1$ мм/сек (рис. 1б).

Вероятность резонансного поглощения образующихся при диспергировании линий значительно увеличивается при повторных циклах измельчения; очевидно, при этом увеличивается количество образующегося соединения железа. На рис. 1в показан спектр, полученный после трехкратного измельчения и на рис. 1г — часть того же спектра от -2 до +2 мм/сек при энергетическом разрешении, в 4 раза большем. Появление дополнительных линий в спектре з.м. бесспорно показывает, что характер связи некоторой доли атомов железа с окружением при диспергировании существенно изменяется. На основе изучения спектров наиболее вероятным кажется, что дополнительные линии образуют квадрупольный дублет с расщеплением $(0,55 \pm 0,10)$ мм/сек и изомерным сдвигом $(0,50 \pm 0,10)$ мм/сек, что соответствует трехвалентным ионам железа с сим-

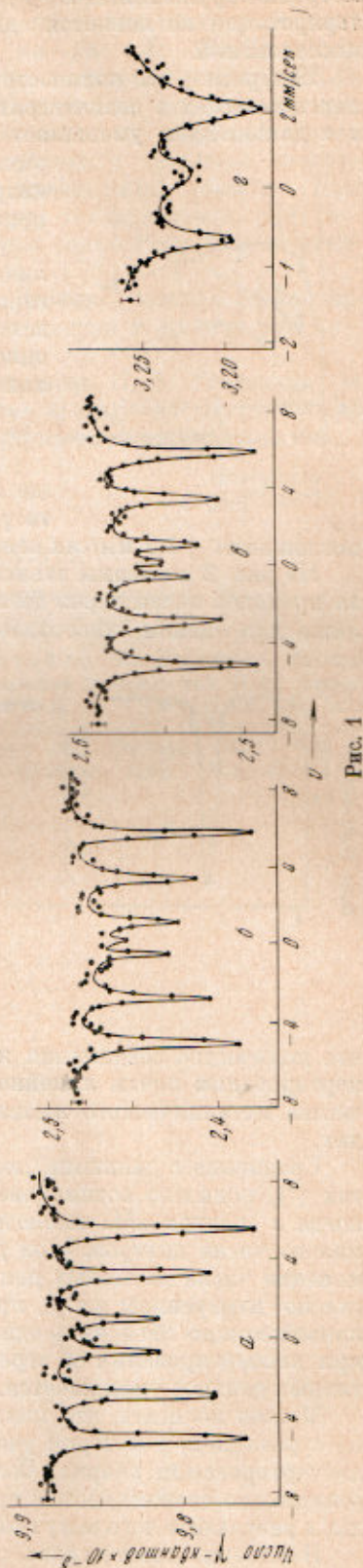


Рис. 1

метрией окружения ниже кубической. Необходимо отметить, что такая интерпретация не является единственно возможной и требует дальнейших исследований.

Интересно, что количество металлического железа при повторных диспергированиях в дезинтеграторе достигает максимума при 2—3 проходах, а в дальнейшем уменьшается (рис. 2, кривая ϵ_{Fe}), очевидно, вследствие уменьшения абразивной способности частиц кварца. Роль воздуха сводится, по-видимому, к присутствию паров воды.



Рис. 2

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

На рис. 2 показаны зависимости ϵ_{Fe} (1) и отношения $\epsilon_X / \epsilon_{Fe}$ (2) от числа проходов песка через дезинтегратор. Величины ϵ_{Fe} и ϵ_X могут служить лишь для оценки относительных количеств обоих компонентов. Видно,

$$\epsilon_{Fe} = (N_{\infty} - N_{Fe}) / N_{\infty}, \quad \epsilon_X = (N_{\infty} - N_X) / N_{\infty},$$

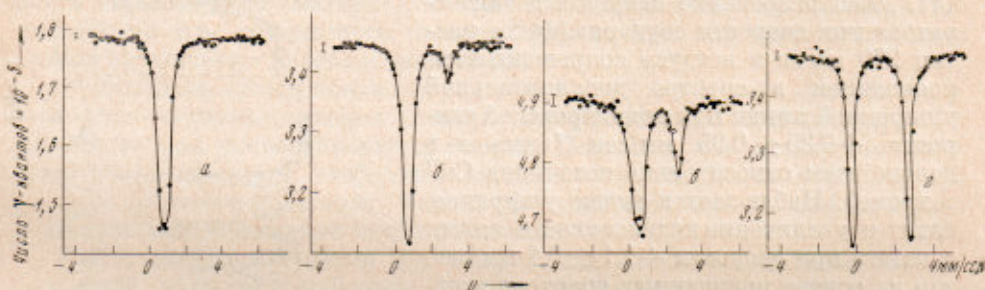


Рис. 3

что количество соединения железа увеличивается при многократном диспергировании почти линейно и, в основном, за счет уменьшения количества металлического железа, образовавшегося при первых 2—3 проходах.

Сравнение с данными, полученными по методу э.п.р. на тех же объектах⁽⁸⁾, показало возникновение значительного числа активных центров, когда в спектре э.м. наблюдается проявление дополнительных линий и малого числа центров, если дополнительных линий не наблюдается. Изменение числа активных центров при многократном диспергировании, согласно измерениям э.п.р., представлено на рис. 2, 3. Наблюдаемый ход кривой можно объяснить одновременным образованием активных центров при диспергировании и агрегацией частиц, в результате чего число активных центров уменьшается.

Можно полагать, что изменение химического состояния железа связано с реакцией, в которой участвуют активные центры, возникающие при диспергировании кварца. Возможно также, что ионы железа вступают в реакцию со свежеосколотой поверхностью кварца в присутствии паров воды, в результате чего могут образоваться силикаты железа.

Изменение химического состояния железа наблюдалось нами и при совместном измельчении (в дезинтеграторе с рабочими органами из алю-

миниевого сплава) кварцевого песка и солей трехвалентного железа, например, сульфата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. На рис. 3а приведен мёссбауэровский спектр сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, на рис. 3г — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На рис. 3б и 3в представлены мёссбауэровские спектры $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, диспергированного в дезинтеграторе ($v = 270$ м/сек) с кварцевым песком: б — 1 раз, в — 3 раза. Ясно видно образование из неразрешаемого дублета, характерного для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, дублета с большим квадратным расщеплением, характерным для двухвалентного железа. При повторных помолах величина дублета быстро увеличивается. Двухвалентное соединение железа образуется лишь при совместном помоле кварцевого песка и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные опыты показывают, что з.м. можно успешно использовать для изучения механохимических реакций кварца и железа при диспергировании.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за интерес к работе и ценные замечания, а также акад. ЭССР К. К. Ребане и И. П. Суздальеву за полезное обсуждение результатов работы.

Тартуский государственный
университет

Поступило
27 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Хинт, Основы производства силикалитных изделий, М.—Л., 1962.
- ² П. Ю. Бутягин, А. Е. Калмансон и др., Высокомолек. соед., 1, 865 (1959).
- ³ R. Schrader, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 368, 317 (1969). ⁴ R. Schrader, Freiburger Forschungshefte, 392 (1966). ⁵ R. Schrader, W. Dusdorf, Kristall und Technik, 1, 59 (1966). ⁶ Р. Шрадер, Механохимия твердых тел, В кн. Наука и человечество, М., 1969. ⁷ А. Я. Паз, Л. Я. Уйбо, И. А. Хинт, ДАН, 199, № 1 (1971). ⁸ А. Э. Отс, А. Я. Паз, Л. Я. Уйбо, Тез. докл. и сообщ. II Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969. ⁹ В. С. Шпинель, Резонанс гамма-лучей в кристаллах, «Наука», 1969. ¹⁰ O. C. Kistner, A. W. Sunyar, Phys. Rev. Lett., 4, 412 (1960).