www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 4, (2013), 429-432

Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej do oznaczania zawartości żelaza Fe^{2+}/Fe^{3+} w kruszywach magnezjowych

Paweł Stoch*, Jacek Szczerba**

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, KCiMO,
al. A. Mickiewicza 30, 30 - 059 Kraków
*e-mail: pstoch@agh.edu.pl,
**e-mail: jszczerb@agh.edu.pl

Streszczenie

Przeprowadzono badania efektu Mössbauera ^{57}Fe techniką transmisyjną w temperaturze pokojowej w próbkach spiekanej i topionej magnezji. Badane próbki charakteryzują się różną liczbą składowych widma, co oznacza różne pozycje krystalograficzne żelaza. W każdym badanym przypadku obserwuje się występowanie pojedynczej składowej dla żelaza Fe^{2+} oraz dwóch składowych Fe^{3+}. Udział Fe^{2+} waha się w przedziale od ok. 16% do ok. 60%. Parametry oddziaływań nadsubtelnych dla Fe^{2+} wskazują na idealnie symetryczny rozkład ładunku elektrycznego w jego pozycji krystalograficznej, co jest efektem obserwowanym niezmiernie rzadko. Świadczy to o podstawianiu Mg^{2+} przez Fe^{2+} w idealnie symetrycznej strukturze krystalicznej MgO. Jon żelaza Fe^{3+} występuje w pozycjach oktaedrycznych o wartościach parametrów oddziaływań nadsubtelnych wskazujących na ich znaczną dystorsję.
Słowa kluczowe: spektroskopia mössbauerowska, kruszywa magnezjowe

APPLICATION OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY FOR DETERMINING THE Fe^{2+}/Fe^{3+} CONTENT IN MAGNESIA AGGREGATES

The ^{57}Fe Mössbauer effect measurements of sintered and fused magnesia aggregates at room temperature were conducted. The investigated spectra were composed of a different number of subspectra which corresponds to different sites of iron in the material. In all cases there was observed one Fe^{2+} component and two Fe^{3+}. The Fe^{2+} content changed from 16% to 60%. The hyperfine interaction parameters for Fe^{2+} show an almost perfect charge distribution at the iron site which is possible only when Fe^{2+} substitutes Mg^{2+} in the MgO lattice. The Fe^{3+} ion is in octahedral coordination which is highly distorted what was evidenced by hyperfine interaction parameters.
Keywords: Mössbauer spectroscopy, Magnesia aggregates

1. Wprowadzenie

Spektroskopia efektu Mössbauera polegająca na bezodrzutowej, rezonansowej absorpcji i emisji promieniowania γ jest jedną z technik eksperymentalnych pozwalających na badanie właściwości strukturalnych, magnetycznych i dynamicznych różnego typu materiałów, poczynając od związków organicznych przez materiały hybrydowe, a na związkach nieorganicznych kończąc. W metodzie tej bada się przesunięcie i rozszczepienie poziomów jądrowych tzw. izotopów mössbauerowskich, które wywołane jest zmianami w ich lokalnym otoczeniu, spowodowane przez różnice w rodzaju i rozmieszczeniu najbliższych sąsiadów. Najczęściej stosowanym obecnie pierwiastkiem mössbauerowskim jest ^{57}Fe. Ze względu na relatywnie wysoką abundancję tego izotopu w naturalnym żelazie pozwala ona m.in. na precyzyjne określenie stopnia utlenienia, ilości i rodzaju pozycji strukturalnych żelaza, itp. Ze względu na lokalny charakter oddziaływań jądrowych, spektroskopia mössbauerowska daje możliwość badania lokalnego uporządkowania w materiałach amorficznych. Otrzymane widma mössbauerowskie charakteryzowane są przez liczbę składowych odzwierciedlającą liczbę różnych pozycji krystalograficznych żelaza oraz parametry oddziaływań nadsubtelnych, których wartości zależą m.in. od koordynacji, typu sąsiadów i charakteru wiązań chemicznych pomiędzy jonami Fe a ich sąsiadami [1-2].

2. Metodyka badań

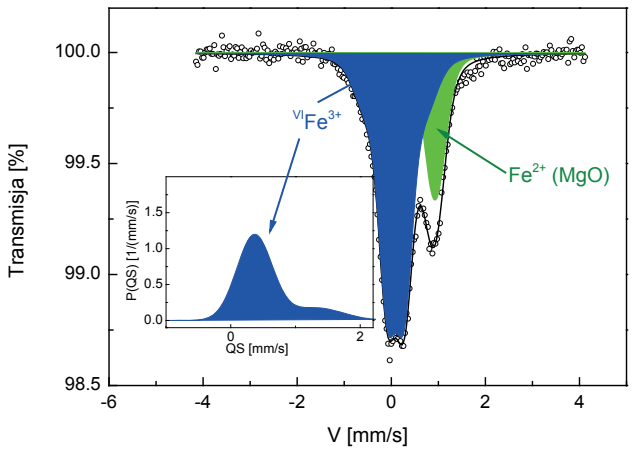
Przedmiotem badań były trzy klinkiery magnezjowe K1, K2 i K3 oraz magnezja topiona F1, różniące się pomiędzy sobą zawartością Fe_2O_3, wynoszącą odpowiednio 0,17%, 0,75%, 7,56% oraz 0,48% mas.

Badania efektu Mössbauera przeprowadzono techniką transmisyjną na jądrach atomowych ^{57}Fe w temperaturze pokojowej. Masa próbki została tak dobrana, aby spełnione było przybliżenie "cienkiego absorbentu". Jako źródła promieniowania zastosowano ^{57}Co w matrycy Rh o aktywności ok. 15 mCi. Otrzymane widma dopasowano metodą

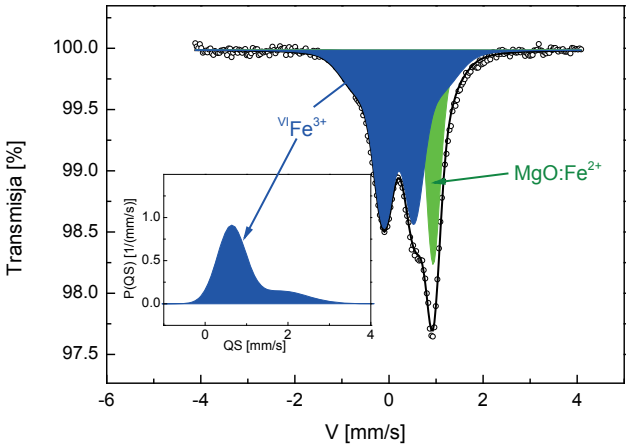
najmniejszych kwadratów w celu wyznaczenia parametrów oddziaływań nadsubtelnych, tj. przesunięcia izomerycznego IS względem żelaza ARMCO, rozszczepienia kwadrupolowego QS i magnetycznego pola nadsubtelnego $\mu_0 H_{hf}$. Widma dopasowywano, stosując gaussowski rozkład rozszczepień kwadrupolowych oraz magnetycznych pól nadsubtelnych. Dublety paramagnetyczne dopasowywano przy użyciu dwóch różnych składowych jednej odpowiadającej Fe^{2+} i drugiej Fe^{3+}. Podobnie dwie składowe były koniecznie do dopasowania magnetycznych składników widma. W każdym z analizowanych przypadków uzyskano współczynnik dopasowania χ^2 na poziomie jedności.

3. Rezultaty badań

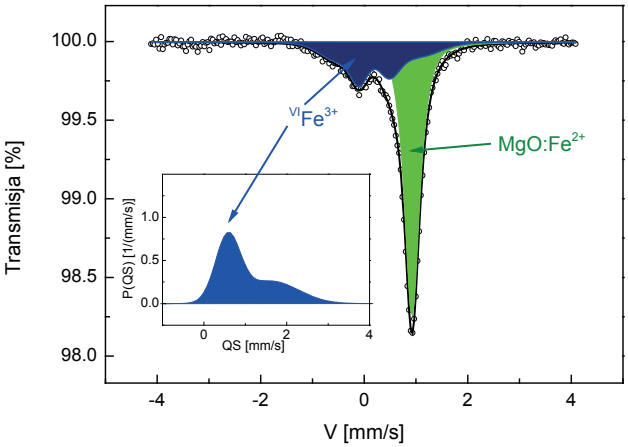
Na Rys. 1–4 przedstawiono transmisyjne widma mössbauerowskie ^{57}Fe badanych materiałów w temperaturze pokojowej. Odpowiadające im parametry oddziaływań nadsubtelnych zestawiono w Tabelach 1–4.



Rys. 1. Widmo ^{57}Fe efektu Mössbauera w 300 K klinkieru magnezjowego K1 oraz rozkład gęstości prawdopodobieństwa QS (wstawka).
Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the K1 sample at 300 K and quadrupole split distribution (inset).



Rys. 2. Widmo ^{57}Fe efektu Mössbauera w 300 K klinkieru magnezjowego K2 oraz rozkład gęstości prawdopodobieństwa QS (wstawka).
Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the K2 sample at 300 K and quadrupole split distribution (inset).



Rys. 3. Widmo ^{57}Fe efektu Mössbauera w 300 K klinkieru magnezjowego F1 oraz rozkład gęstości prawdopodobieństwa QS (wstawka).
Fig. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the F1 sample at 300 K and quadrupole split distribution (inset).

Tabela 1. Parametry oddziaływań nadsubtelnych ^{57}Fe klinkieru magnezjowego K1 w temperaturze 300 K (A – pole powierzchni [%], Pp – prawodpodobieństwo, IS – przesunięcie izomeryczne, QS – rozszczepienie kwadrupolowe, δQS – szerokość rozkładu).
Table 1. ^{57}Fe hyperfine interaction parameters K1 sample at 300 K (A - surface area [%], Pp – distribution probability, IS – isomer shift, QS – quadrupole splitting, δQS – width of the quadrupole split distribution).

Składowa	*A* [%]	*Pp* [%]	*IS* [mm/s]	*QS* [mm/s]	*δQS* [mm/s]	
1	23,3	100	1,028(1)	0,008(10)	0,344(24)	$MgO:^{VI}Fe^{2+}$
2	76,7	80,5	0,200(7)	0,364(20)	0,272(28)	$MgO:^{VI}Fe^{3+}$
		19,5		1,308(26)	0,440(20)	

Tabela 2. Parametry oddziaływań nadsubtelnych ^{57}Fe klinkieru magnezjowego K2 w temperaturze 300 K (A – pole powierzchni [%], Pp – prawodpodobieństwo rozkładu, IS – przesunięcie izomeryczne, QS – rozszczepienie kwadrupolowe, δQS – szerokość rozkładu).
Table 2. ^{57}Fe hyperfine interaction parameters K2 sample at 300 K (A – surface area [%], Pp – distribution probability, IS – isomer shift, QS – quadrupole splitting, δQS – width of the quadrupole split distribution).

Składowa	*A* [%]	*Pp* [%]	*IS* [mm/s]	*QS* [mm/s]	*δQS* [mm/s]	
1	28,7	100	1,039(4)	0,001(1)	0,217(8)	$MgO:^{VI}Fe^{2+}$
2	71,3	76,2	0,315(10)	0,633(16)	0,343(12)	$MgO:^{VI}Fe^{3+}$
		23,8		1,822(15)	0,645(11)	

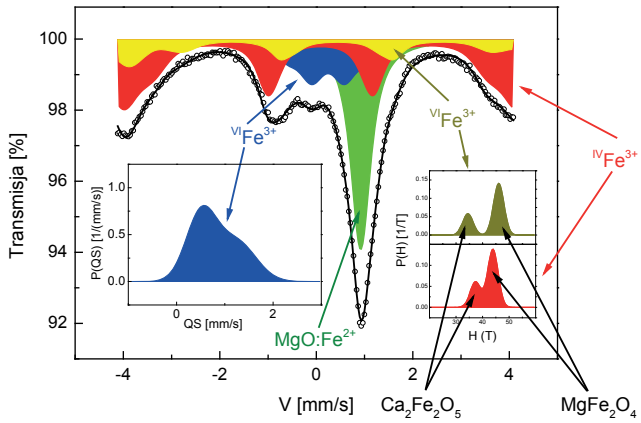
Tabela 3. Parametry oddziaływań nadsubtelnych ^{57}Fe klinkieru magnezjowego F1 w temperaturze 300 K (A – pole powierzchni [%], Pp – prawodpodobieństwo, IS – przesunięcie izomeryczne, QS – rozszczepienie kwadrupolowe, δQS – szerokość rozkładu).
Table 3. ^{57}Fe hyperfine interaction parameters F1 sample at 300 K (A – surface area [%], Pp – distribution probability, IS – isomer shift, QS – quadrupole splitting, δQS – width of the quadrupole split distribution).

Składowa	*A* [%]	*Pp* [%]	*IS* [mm/s]	*QS* [mm/s]	*δQS* [mm/s]	
1	66,0	100	1,025(3)	0,002(3)	0,216(2)	MgO:$^{VI}Fe^{2+}$
2	34,0	56,1	0,324(5)	0,577(7)	0,299(7)	MgO:$^{VI}Fe^{3+}$
		43,9		1,612(50)	0,667(33)	

Otrzymane widma mössbauerowskie materiałów K1, K2 i F1 dopasowano, stosując dwa niezależne rozkłady gęstości prawdopodobieństwa rozszczepienia kwadrupolowego *QS*. Pierwszy z nich (składowa 1 – Tabele 1–3) modelowano pojedynczym rozkładem gaussowskim. Wartość przesunięcia izomerycznego *IS* odpowiada Fe^{2+} w koordynacji oktaedrycznej. Biorąc pod uwagę dużą czułość Fe^{2+} na zmiany gradientu pola elektrycznego w miejscu jądra atomowego wyznaczona wartość *QS* ok 0,0 mm/s świadczy o idealnej symetrii oktaedrycznej, w której znajduje się Fe^{2+}. Potwierdza to również niewielka szerokość rozkładu *δQS* wynosząca ok. 0,2 mm/s.

Drugi rozkład (składowa 2 – Tabele 1–3) o mniejszej wartości parametru *IS* wynoszącej ok. 0,3 mm/s odpowiada Fe^{3+} w koordynacji oktaedrycznej. Prawidłowe dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu teoretycznego uzyskano przedstawiając ten rozkład w postaci sumy dwóch rozkładów gaussowskich - jednego o większym średnim *QS* powyżej 1 mm/s. Rozkład ten odpowiada Fe^{3+} w symetrii oktaedrycznej, która uległa bardzo silnej dystorsji, powodującej powstanie silnego gradientu pola elektrycznego w miejscu jądra atomowego. Dodatkowo obserwuje się jego znaczne rozmycie *δQS* > 0,5 mm/s, co potwierdza znaczne nieuporządkowanie tej pozycji. Drugi rozkład gaussowski o mniejszej średniej wartości *QS* świadczy o większej symetrii i lepszym uporządkowaniu tej pozycji żelaza.

Na podstawie otrzymanych rezultatów można stwierdzić, że całe Fe^{2+} podstawia bezpośrednio Mg^{2+} w podsieci kationowej MgO. Żelazo trójwartościowe może również podstawić Mg^{2+}, niemniej jednak w tym przypadku, w celu zachowania neutralności ładunkowej musi powstać luka Mg^{2+}. Jeżeli luka ta jest stowarzyszona z Fe^{3+} wówczas obserwuje się występowanie silnej dystorsji tej pozycji żelaza, co wiąże się z silnym gradientem pola elektrycznego. Żelazo Fe^{3+},



Rys. 4. Widmo ^{57}Fe efektu Mössbauera w 300 K klinkieru magnezjowego K3 oraz rozkład gęstości prawdopodobieństwa QS i μ_0H_{hf} (wstawka).
Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the K3 sample at 300 K and quadrupole split and magnetic hyperfine field distribution (inset).

które nie jest stowarzyszone z luką Mg^{2+} występuje w pozycji o znacznie wyższej symetrii. Należy zwrócić uwagę, że nie obserwuje się występowania sprzężenia magnetycznego pomiędzy Fe^{3+} – O – Fe^{3+}, co świadczy o braku lub bardzo małym klastrowaniu się żelaza, które mogłoby prowadzić do formowania $MgFe_2O_4$. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi pracami nad rozpuszczalności Fe w MgO [3-4].

Klinkier K3 cechował się znacznie większą zawartością Fe_2O_3, wynoszącą powyżej 7% mas. W tym przypadku, podobnie jak w poprzednich próbkach, obserwuje się występowanie Fe^{2+} i Fe^{3+} rozpuszczonego w MgO. Oprócz tego zaobserwowano występowanie uporządkowanych magnetycznie faz zawierających Fe. Żelazo to występuje jako Fe^{3+} w koordynacji teraedrycznej i oktedrycznej. Dopa-

Tabela 4. Parametry oddziaływań nadsubtelnych ^{57}Fe klinkieru magnezjowego K3 w temperaturze 300K (A – pole powierzchni [%], Pp – prawodpodobieństwo, IS – przesunięcie izomeryczne, QS – rozszczepienie kwadrupolowe, δQS – szerokość rozkładu, μ_0H_{hf} – magnetyczne pole nadsubtelne, $\delta\mu_0H_{hf}$ – szerokość rozkładu magnetycznego pola nadsubtelenego).
Table 4. ^{57}Fe hyperfine interaction parameters K3 sample at 300 K (A – surface area [%], Pp – distribution probability, IS – isomer shift, QS – quadrupole splitting, δQS – width of the quadrupole split distribution, μ_0H_{hf} – hyperfine magnetic field, $\delta\mu_0H_{hf}$ – width of the hyperfine magnetic field distribution).

Składowa	*A* [%]	*Pp* [%]	*IS* [mm/s]	*QS* [mm/s]	*δQS* [mm/s]	μ_0H_{hf} [T]	$\delta\mu_0H_{hf}$ [T]	
1	16,1	100	1,020(3)	0,000(8)	0,100(9)	-	-	MgO:$^{VI}Fe^{2+}$
2	8,8	70,9	0,343(10)	0,674(10)	0,229(11)	-	-	MgO:$^{VI}Fe^{3+}$
		29,1		1,688(10)	0,202(20)	-	-	
3	53,6	30,5	0,187(11)	0,100(5)	-	37,3(2)	2,0	$Ca_2Fe_2O_5$ ($^{IV}Fe^{3+}$)
		69,5				43,9(2)	2,0	$MgFe_2O_4$ ($^{IV}Fe^{3+}$)
4	21,5	29,3	0,528(30)	0,100(6)	-	34,5(4)	2,0	$Ca_2Fe_2O_5$ ($^{VI}Fe^{3+}$)
		70,7				46,1(5)	2,0	$MgFe_2O_4$ ($^{VI}Fe^{3+}$)

sowanie zgodne z danymi eksperymentalnymi otrzymano, zakładając dla każdej z koordynacji Fe^{3+} istnienie dwóch różnych rozkładów magnetycznego pola nadsubtelnego. Oznacza to, że Fe^{3+} zarówno w koordynacji 4 i 6 występuje w dwóch różnych fazach krystalicznych. Parametry oddziaływań nadsubtelnych w przypadku składowych widma o wartości magnetycznych pól nadsubtelnych powyżej 40 T odpowiadają $MgFe_2O_4$, w którym Fe^{3+} występuje zarówno w koordynacji okta-, jak i tetraedrycznej [5-6]. W badanym materiale obserwuje się również występowanie domieszki CaO na poziomie ok 3% mas., która wraz z żelazem może tworzyć różne związki. Jedynym posiadającym uporządkowanie magnetyczne w temperaturze pokojowej jest $Ca_2Fe_2O_5$, w którym Fe^{3+} występuje również w koordynacji 4 i 6. Moment magnetyczny Fe w $Ca_2Fe_2O_5$ jest mniejszy niż w przypadku $MgFe_2O_4$, co odpowiada mniejszym wartościom parametru $\mu_0 H_{hf}$ [7].

4. Podsumowanie

Przeprowadzono badania efektu Mössbauera klinkierów magnezjowych o różnej zawartości Fe_2O_3. Na tej podstawie stwierdzono, że dla niewielkich zawartości żelaza w badanych materiałach poniżej 7% mas., całe żelazo ulega rozpuszczeniu w strukturze krystalicznej MgO. Obserwuje się występowanie zarówno Fe^{2+}, jak i Fe^{3+}. Żelazo dwuwartościowe podstawia bezpośrednio Mg^{2+} w sieci i nie powoduje jej dystorsji. Z kolei Fe^{3+} także występuje w koordynacji oktaedrycznej. Podstawieniu Fe^{3+} w miejsce Mg^{2+} towarzyszy utworzenie luki kationowej, w celu zachowania neutralności ładunkowej sieci krystalicznej. Jeżeli luka taka będzie stowarzyszona z Fe^{3+} wówczas występuje silna dystorsja pozycji żelaza. Obserwuje się również obecność pozycji Fe^{3+} o niewielkiej dystorsji, które nie są bezpośrednio stowarzyszone z lukami kationowymi sieci MgO. Wraz ze wzrostem zawartości Fe następuje formowanie się faz krystalicznych uporządkowanych magnetycznie takich jak $MgFe_2O_4$ oraz $Ca_2Fe_2O_5$.

Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju projekt nr ID 181920

Literatura

[1] Bolewski, A., Żabiński, W.: *Metody badań minerałów i skał*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, (1979).
[2] Oleś, A.: *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, (1998).
[3] Bhide, V.G., Tambe, B.R.: Investigation of the MgO:Fe system using the Mossbauer Effect, *J. Mater. Sci.*, 4, (1969), 955–961.
[4] Waychunas, G. A.: Mossbauer, EXAFS, and X-ray diffraction study of Fe^{3+} clusters in MgO:Fe and magnesiowustite $(Mg_{1-x}Fe_x)O$ - evidence for specific cluster geometries, *J. Mater. Sci.*, 18, (1983), 195–207.
[5] Seung, W. L., Sam, J. K., Chul, S. K.: Superexchange interactions in $MgFe_2O_4$, *J. Korean Phys. Soc.,* 48, (2006), 583–588.
[6] Seung, W. L., Sung, H. Y., Sung, Y. A., Woo, C. K., Chul, S. K.: Mossbauer Study and atomic migration in $MgFe_2O_4$, *J. Magnetics*, 4, (1999), 115–118.
[7] Hirabayashi, D., Sakai, Y., Yoshikawa, T., Mochizuki, K., Kojima, Y., Suzuki, K, Ohshita, K., Watanabe, Y.: Mössbauer characterization of calcium–ferrite oxides prepared by calcining Fe_2O_3 and CaO, *Hyperfine Interaction*s, 167, (2006), 809–813.

♦

Otrzymano 28 lipca 2013, zaakceptowano 3 września 2013