

文章编号:1006-3080(2010)02-0244-04

## 酸洗氧化铁及铁氧体的穆斯堡尔谱研究

于成峰<sup>1,2</sup>, 高晋生<sup>1</sup>, 李玉光<sup>2</sup>, 蒋冬梅<sup>3</sup>

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 宝山钢铁股份有限公司技术质量部, 上海 201900;  
3. 华东师范大学物理系, 上海 200062)

**摘要:**用扫描电镜和激光粒度分析仪对酸再生法制备的氧化铁粉样品进行了微观结构和粒度分析;并用穆斯堡尔谱(Mössbauer)仪对酸再生氧化铁及锰锌铁氧体样品在室温下的超精细场变化进行了研究。结果显示作为对照的进口酸洗氧化铁具有比较均匀的小颗粒分布;而进口、国产样品的穆斯堡尔谱的四极分裂都较小,表明酸洗氧化铁粉铁周围的电场对称性较好。穆斯堡尔谱图及参数表明:相比于主要原料氧化铁,锰锌铁氧体中的磁性相Fe周围的配位环境已相应改变。随锌含量的增加,二线谱的比例显著增加;当锰含量比例较低时,锰锌的加入更倾向于形成尖晶石结构的铁氧体。

**关键词:** 氧化铁; 穆斯堡尔谱; 锰锌铁氧体; 磁性材料

中图分类号:O641

文献标志码:A

## Mössbauer Studies on Pickling Iron Oxide and Mn-Zn Ferrite

YU Cheng-feng<sup>1,2</sup>, GAO Jin-sheng<sup>1</sup>, LI Yu-guang<sup>2</sup>, JIANG Dong-mei<sup>3</sup>

(1. School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Department of Technology and Quality Management, Baoshan Iron and Steel Co., Ltd, Shanghai 201900, China; 3. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The microstructure and particle size of the acid regeneration iron oxide samples were observed with SEM and laser particle size analyzer. The hyperfine field variations of acid regeneration iron oxide and Mn-Zn ferrite samples were investigated with Mössbauer spectra at room temperature. The results show that the referenced imported iron oxide has smaller particle with uniform distribution. The quadrupole splitting value of pickling iron oxide is small, and the electric field symmetry around pickling iron oxide is good. The Mössbauer spectra and its parameters of Mn-Zn ferrite show that the coordination environment around magnetic phase of Fe in Mn-Zn ferrite is different from iron oxide. For the Mn-Zn ferrite, it's appeared that a high-proportion doublet is observed with an increasing concentration of Zn. And when the concentration of Mn is in low-ratio, a spinel structure of Mn-Zn ferrite is inclined to form.

**Key words:** iron oxide; Mössbauer spectra; Mn-Zn ferrite; magnetic materials

穆斯堡尔(Mössbauer)效应是一种无反冲的 $\gamma$ 射线的共振吸收或共振散射效应,是研究固体中超

精细成分相互作用的有效手段。目前已广泛应用于物理学、化学、材料科学、物理冶金学、生物学、医学、

收稿日期:2009-03-11

作者简介:于成峰(1974-),男,河南西华人,在职博士生,主要从事钢铁和冶金物料的化学分析。

通讯联系人:高晋生,E-mail:gjs@ecust.edu.cn

地质学和考古等许多领域,并已发展成为一门独立的波谱学<sup>[1-4]</sup>。

酸洗是冷轧钢板生产不可缺少的工序。钢板酸洗后,会产生大量的酸洗废液,通过该废液的回收利用,可生产出冷轧工艺的副产品氧化铁粉<sup>[5]</sup>。高等级的氧化铁粉是生产软磁铁氧体的主要原料之一<sup>[6]</sup>。近年来在磁性材料领域中,采用穆斯堡尔谱方法研究铁氧体材料日益受到人们的重视<sup>[7-8]</sup>,但对铁氧体用氧化铁原料的穆斯堡尔谱研究的报道相对较少。本文利用穆斯堡尔谱仪、电子扫描电镜及激光粒度分析仪研究了酸再生氧化铁及锰锌铁氧体的结构特性。

## 1 实验部分

实验样品:冷轧钢板生产厂的喷雾焙烧(亦称Ruthner方法)经酸再生工艺产生的副产品氧化铁和对应的锰锌铁氧体烧结料。

室温穆斯堡尔谱测量用德国 Wissel 等加速驱动型穆斯堡尔谱仪,放射源<sup>57</sup>Co(Pd),用 25 μm 厚的 α-Fe 箔进行速度定标,用最小二乘法进行拟合解谱。

用 JEOL JSM-6380 型扫描电镜观察样品的颗粒形貌。用美国 Coulter 公司生产的 LS100Q 型激光粒度分析仪进行氧化铁粉粒度尺寸的测量。

用电感耦合等离子发射光谱仪 ICP-OES(美国 Varian Vista PRO)对氧化铁粉样品中的微量化学成分进行测定。用 SA3100 型比表面仪进行氧化铁粉比表面积的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铁粉成分、形貌及粒度

图 1 和图 2 为不同酸再生工艺对应的氧化铁粉微观结构扫描电镜(SEM)图。由图可知,酸洗氧化铁粉的形貌为球状颗粒,作为对照的进口氧化铁粉相对于国产氧化铁粉具有较小而均匀的颗粒。图 3 和图 4 为不同酸再生工艺对应的氧化铁粉粒度分布图。由图可知,国内钢厂酸再生氧化铁粉的平均粒度为 10 μm,进口氧化铁粉的平均粒度为 2 μm,国产酸洗氧化铁粉含有一定的粗大尺寸颗粒,粒度分布范围较宽,进口氧化铁粉的粒度分布较为集中。

表 1 显示了氧化铁粉和锰锌铁氧体样品的化学成分及氧化铁粉样品的比表面积。由表 1 可见,国产氧化铁粉的纯度和进口氧化铁粉相当,但进口氧化铁粉具有较高的比表面积,反应活性较高。酸洗

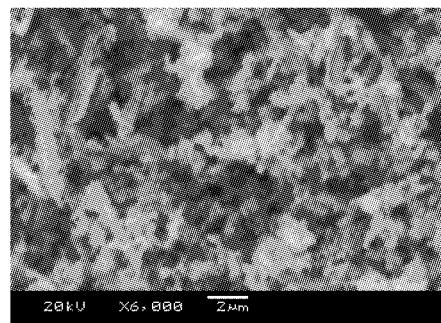


图 1 国产氧化铁粉 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of domestic made iron oxide

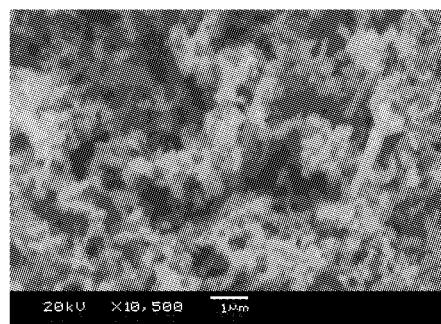


图 2 进口氧化铁粉 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of imported iron oxide

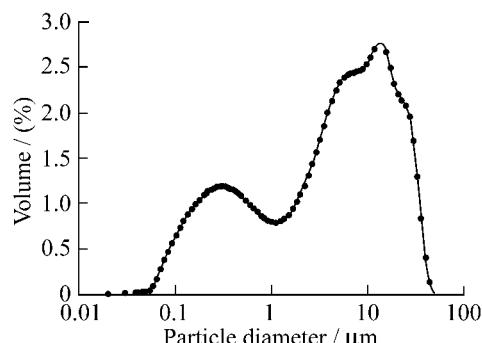


图 3 国产氧化铁粉粒度分布

Fig. 3 Grain-size distribution of domestic made iron oxide

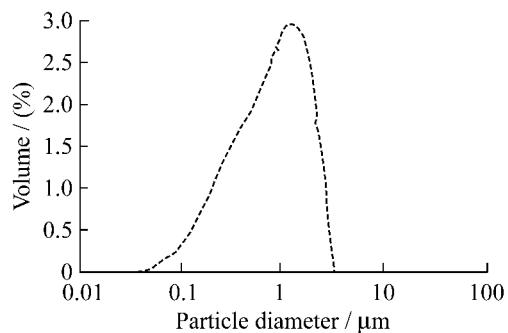


图 4 进口氧化铁粉粒度分布

Fig. 4 Grain-size distribution of imported iron oxide

氧化铁粉的粒度大小、粒度分布及比表面积与酸洗氧化铁粉生产工艺参数密切相关。选择合适的反应

温度、搅拌速率及氧化时间对保障酸洗氧化铁粉的高比表面积尤为重要。

表 1 氧化铁粉的化学成分及比表面积

Table 1 Chemical components and specific surface area of iron oxide

Samples	w/(%)									Specific surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	Ca	Al	MnO	S	P	Ni	ZnO	
Domestic made iron oxide	99.30	0.005	0.010	0.001	0.23	0.02	0.005	0.01	0.002	2.3
Imported iron oxide	99.52	0.006	0.006	0.001	0.18	0.01	0.003	0.01	0.001	5.3
Mn-Zn Ferrite A	70.0				20.0				10.0	
Mn-Zn Ferrite B	70.0				15.0				15.0	

## 2.2 氧化铁及软磁锰锌铁氧体烧结料的穆斯堡尔谱

通过穆斯堡尔谱的分析可提供超精细相互作用对应的穆斯堡尔元素周围局域环境的信息<sup>[9]</sup>。各氧化铁及锰锌铁氧体的室温穆斯堡尔谱如图 5~图 8 所示,解谱所得超精细参数列于表 2 中。从穆斯堡尔谱图及参数可以看出,酸再生氧化铁粉中铁主要以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  存在<sup>[1]</sup>。各穆斯堡尔谱表现为完全的磁超精细分裂,在超精细磁场作用下发生了塞曼分裂的六线谱。

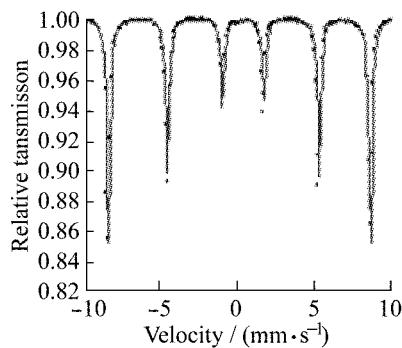


图 5 国产氧化铁的 Mössbauer 谱图

Fig. 5 Mössbauer spectra of domestic made iron oxide

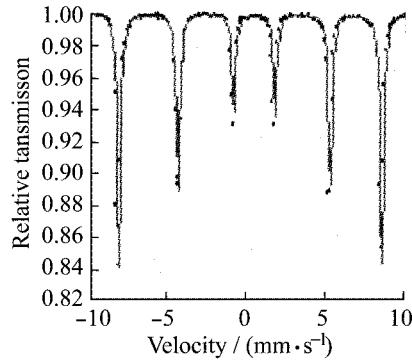


图 6 进口氧化铁的 Mössbauer 谱图

Fig. 6 Mössbauer spectra of imported iron oxide

由图 3 和图 4 的氧化铁粉粒度分布可知氧化铁样品中晶粒尺寸以下的氧化铁成分几乎不存在,各

氧化铁粉样品穆斯堡尔谱没有发生电四极分裂对应的超顺磁双线谱。这是因为氧化铁粉粒度较大,室温下超顺磁驰豫时间远大于核磁矩在超精细磁场中的拉摩进动时间,使磁化强度矢量较长时间地停留于某一易磁化方向<sup>[10]</sup>。因此,只能看到磁超精细分裂。

图 7 和图 8 锰锌铁氧体试样的穆斯堡尔谱表明,锰锌铁氧体 A 样品在氧化铁的六线谱外叠加了一套严重宽化的六线谱和一套二线谱;锰锌铁氧体 B 样品在氧化铁的六线谱外叠加了一套二线谱。表 2 为氧化铁和锰锌铁氧体的室温穆斯堡尔谱参数,从表中数据可以看出,样品 A、B 中的二线谱参数与尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的参数非常接近<sup>[11]</sup>,随锌含量的增加,二线谱的比例显著增加(由 13.0% 上升到 39.3%),说明当锰含量比较低时,锰锌的加入更倾向于形成尖晶石结构的铁氧体。当锰含量比较高时,锰和锌原子替代铁的位置,可能是一种随机的无序替代,所以在穆斯堡尔谱上表现出严重宽化的六线峰。Isfahani<sup>[12]</sup> 和 Upadhyay<sup>[13]</sup> 等的研究工作也支持了这一观点。

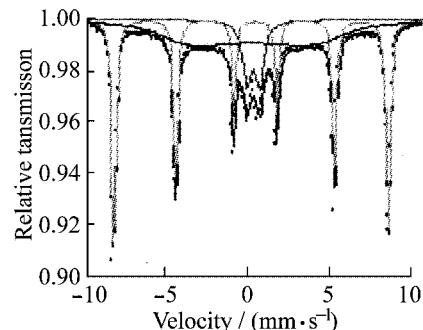


图 7 锰锌铁氧体 A 的 Mössbauer 谱图

Fig. 7 Mössbauer spectra of Mn-Zn ferrite A

穆斯堡尔谱参数的四极分裂 QS 值越大,反映出铁核周围的电场对称性越低,亦即铁核周围配位对称性越差。四极分裂值的大小主要与穆斯堡尔核的价态、自旋态、配位数、结构的畸变以及样品的成

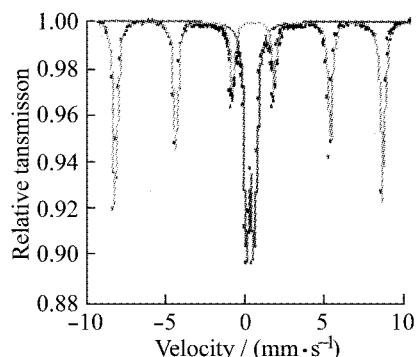


图 8 锰锌铁氧体 B 的 Mössbauer 谱图

Fig. 8 Mössbauer spectra of Mn-Zn ferrite B

分有关<sup>[14]</sup>。酸再生氧化粉中主要是低自旋的  $\text{Fe}^{3+}$ , 配位数为 6, 并且由表 1 可知氧化铁粉样品纯度较高, 故其穆斯堡尔谱的四极分裂较小, 表明氧化铁粉铁周围的电场对称性较好。

### 3 结 论

对冷轧钢板厂生产的国产和进口两类酸洗氧化铁粉样品进行了研究, 进口氧化铁粉具有比较均匀的小颗粒分布。两类样品具有相近的穆斯堡尔谱及参数, 穆斯堡尔谱的四极分裂都较小, 表明氧化铁粉

表 2 氧化铁和铁氧体的室温穆斯堡尔谱参数

Table 2 Mössbauer spectrum of iron oxide and Mn-Zn ferrite at room temperature

Sample	$H/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-1})$	IS/(mm · s <sup>-1</sup> )	QS/(mm · s <sup>-1</sup> )	W/(mm · s <sup>-1</sup> )	Area/ (%)
Domestic made iron oxide	519.93	0.41	0.24	0.13	100.0
Imported iron oxide	519.52	0.32	0.24	0.14	100.0
Mn-Zn ferrite A	517.61	0.32	0.24	0.14	46.2
	263.47	0.19	-0.03	1.97	40.8
		0.32	0.77	0.32	13.0
Mn-Zn ferrite B	519.3	0.32	0.23	0.15	60.7
		0.31	0.45	0.17	39.3

Transmission Mössbauer spectra were recorded at room temperature with a  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$  source. IS—Isomer shift; QS—Quadrupole splitting;  $H$ —Magnetic hyperfine field; Area—Relative spectral area; W—Spectral line width

铁周围的电场对称性较好。

穆斯堡尔谱图及参数表明, 相比于主要原料氧化铁, 锰锌铁氧体中的磁性相 Fe 周围的配位环境已经改变, 并且随着锰锌铁氧体中锰含量比例的降低(相应锌含量比例增加), 二线谱的比例显著增加。

### 参考文献:

- [1] 吴卫芳. 穆斯堡尔谱法及其对物质中 Fe 的分析应用[J]. 现代仪器, 2000(5):39-43.
- [2] 金永君. 穆斯堡尔谱法及其应用[J]. 物理与工程, 2004, 14(5):49-51.
- [3] Harshada Nagar, Naveen V K, Soumen Karmakar, et al. Mössbauer spectroscopic investigations of nanophase iron oxides synthesized by thermal plasma route [J]. Materials Characterization, 2008, 59:1215-1220.
- [4] Stevens J G. Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Application[M]. Washington D C: American Chemical Society, 1981:642.
- [5] 郑隆鳌. 钢铁酸洗废液的处理技术评价[J]. 钢铁研究, 1997(1):58-62.
- [6] 邵峰, 李晓清, 钱琼辉. 锰锌铁氧体用氧化铁的性能要求[J].

磁性材料及器件, 2004, 35(4):42-43.

- [7] 高发名, 李东春. R型六方铁氧体化学键性质和穆斯堡尔谱位移研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 683-687.
- [8] 王丽, 刘锦宏, 王建波, 等. 高能球磨法和溶液-凝胶法制备的 Zn 铁氧体纳米颗粒的穆斯堡尔谱研究[J]. 磁性材料及器件, 2003, 34(5):15-18.
- [9] 何海英, 寇昕莉, 李建功. 钙钛矿型铋铁氧体纳米微粒的弱铁磁性[J]. 过程工程学报, 2002, 2(4):314-318.
- [10] 李海波, 宫杰, 胡安广, 等.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  超微粒的 $^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔谱[J]. 吉林大学自然科学学报, 1994(4):71-74.
- [11] Stewart S J, Figueroa, S J A, Sturla M B, et al. Magnetic  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy [J]. Physica B, 2007, 389:155-158.
- [12] Nasr Isfahani M J, Myndyk M. A Mossbauer effect investigation of the formation of MnZn nanoferrite phas [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 470:434-437.
- [13] Uadhyay C U, Verma H C, Rath C, et al. Mossbauer studies of nanosize  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 326:94-97.
- [14] 贾建业. 黄铁矿的穆斯堡尔谱特征及其机理分析[J]. 西北地质, 1996, 17(3):46-52.