

УДК 546.72:536.41

ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИЗОТОПОВ

Ю.В. Балдохин*, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, М.А. Бурназян

(кафедра радиохимии; e-mail: 3387095@mail.ru)

Рассмотрены особенности окисления образцов железа с разным содержанием изотопов, приготовленных в виде фольги и порошков. Примеси других элементов в природных образцах железа и ^{57}Fe -содержащего железа (обогащение до 95%) были практически одинаковы. Продукты окисления изучены методом мессбауэровской спектроскопии конверсионных и оже-электронов, а также по поглощению мессбауэровских γ -квантов. Отмечено, что образцы фольги толщиной 6,35 мкм из природного железа с течением времени окисляются на воздухе, а образцы фольги изотопа ^{57}Fe остаются неокисленными в течение более 40 лет.

Ключевые слова: железо, изотопный состав, окисление, мессбауэровская спектроскопия, электронная микроскопия.

Обычное железо легко окисляется на воздухе. Например, за 15 лет нахождения в атмосфере воздуха (Подмосковье) фольга с естественным содержанием железа окислилась, а фольга изотопа ^{57}Fe осталась блестящей без видимых на глаз изменений в течение более 40 лет.

В работе [1] исследовали продукты атмосферной коррозии обычного железа после 3, 8, 14 и 24 месяцев окисления. Ржавчину соскребали с образцов и проводили измерения на просвет, т.е. определяли объемные характеристики. При комнатной температуре на начальных стадиях окисления, изученных просвечивающей мессбауэровской спектроскопией (ПМС), сверхтонких структур с магнитными полями не наблюдалось. Дублеты (квадрупольное расщепление $\Delta = \sim 0,8$ мм/с, изомерный сдвиг $\delta = \sim 0,4$ мм/с) отвечали суперпарамагнитным высокодисперсным гидроксидам [2–5], которые было сложно разделить, так как все четыре возможные модификации продуктов окисления α -, β -, γ -, δ -FeOOH находятся в высокодисперсном состоянии.

Измерения при 80 и 4,2 К позволили различить ультрадисперсные фазы, мессбауэровские спектры которых представляли собой суперпозицию магнитных секстетов и суперпарамагнитных дублетов. Основной составляющей продуктов коррозии явилась α -FeOOH в высокодисперсном состоянии. Укрупнение частиц после увеличения времени коррозии изменяет соотношение дублет–секстет. По параметрам спектров была предложена формула для определения возраста продуктов коррозии, не-

которые из которых оставались высокодисперсными даже после 24 месяцев экспозиции на воздухе.

Существование сверхтонких структур (СТС) и дублетов при 80 К позволило оценить размер частиц примерно до 20 нм, но сверхтонкое поле ($H = 480$ кэ) не достигало значений ($H_1 = 485$ кэ и $H_2 = 505$ кэ), отвечающих полям в двух подрешетках массивного α -FeOOH [2, 6].

Даже при 4,2 К помимо СТС с $H = 500$ кэ существует широкий набор полей со средним значением $H_2 = 453$ кэ, отвечающий разным гидроксидам с большим набором ультрамалых частиц.

В работе [7] применяли селективный метод анализа образцов по глубине с помощью β -спектрометра для исследования пассивации железных образцов. На образцах фольги изотопа Fe^{57} (90% обогащения) нашли тонкие пассивирующие «мертвые» слои, содержащие группы ОН без α -Fe.

Для исследования массивных реальных образцов метод ПМС не пригоден (исследуемая толщина фольги и порошков от 1 до 100 мкм). Поэтому стали использовать метод мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ).

Все эти исследования, с одной стороны, выявили существенные отличия коррозионной устойчивости различных по составу образцов железа, а с другой стороны, дали богатую информацию о продуктах коррозии.

Цель работы – установление с помощью разных методов коррозионного поведения образцов фольги изотопного (^{57}Fe) железа разной толщины и сравне-

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

ние его с имеющимися данными по поведению природного железа при окислении.

Экспериментальная часть

В данной работе рассмотрены образцы порошков и фольги разной толщины и с разным содержанием в природном железе изотопов: ^{54}Fe (5,84%), ^{56}Fe (91,68%), ^{57}Fe (2,17%), ^{58}Fe (0,31%) и железо, обогащенное ^{57}Fe до 95,1% [3,0% (^{54}Fe + ^{56}Fe); 1,9% ^{58}Fe]. Примеси других элементов были практически одинаковы для всех образцов.

Для исследования топохимических реакций на поверхности железа при термоокислении на воздухе использовали образцы фольги ^{57}Fe толщиной 8 мкм, 20 мкм и 0,5 мм. Применяли оба метода мессбауэровской спектроскопии для изучения объема и по-

верхности. Образцы получены после прокатки и отжига в водороде (600°C, 5 ч). Окисление проводили в печи сопротивления на воздухе изотермически (30 мин) при 275–725°C и охлаждали также на воздухе.

В работе использовали мессбауэровские спектрометры ЯГРС-6 «Персей» с лазерной стабилизацией скорости, «MS-1101» («Mostec Co.», г. Ростов-на-Дону), сканирующий микроскоп «JEOL SSN 6390», просвечивающий микроскоп высокого разрешения «JEM-2100» с ускоряющим напряжением 200 кВ (Япония), сканирующий микроскоп «Tesla» с программой определения частиц по размерам, рентгеновский флуоресцентный спектрометр (РФС) с программой определения процентного содержания элементов.

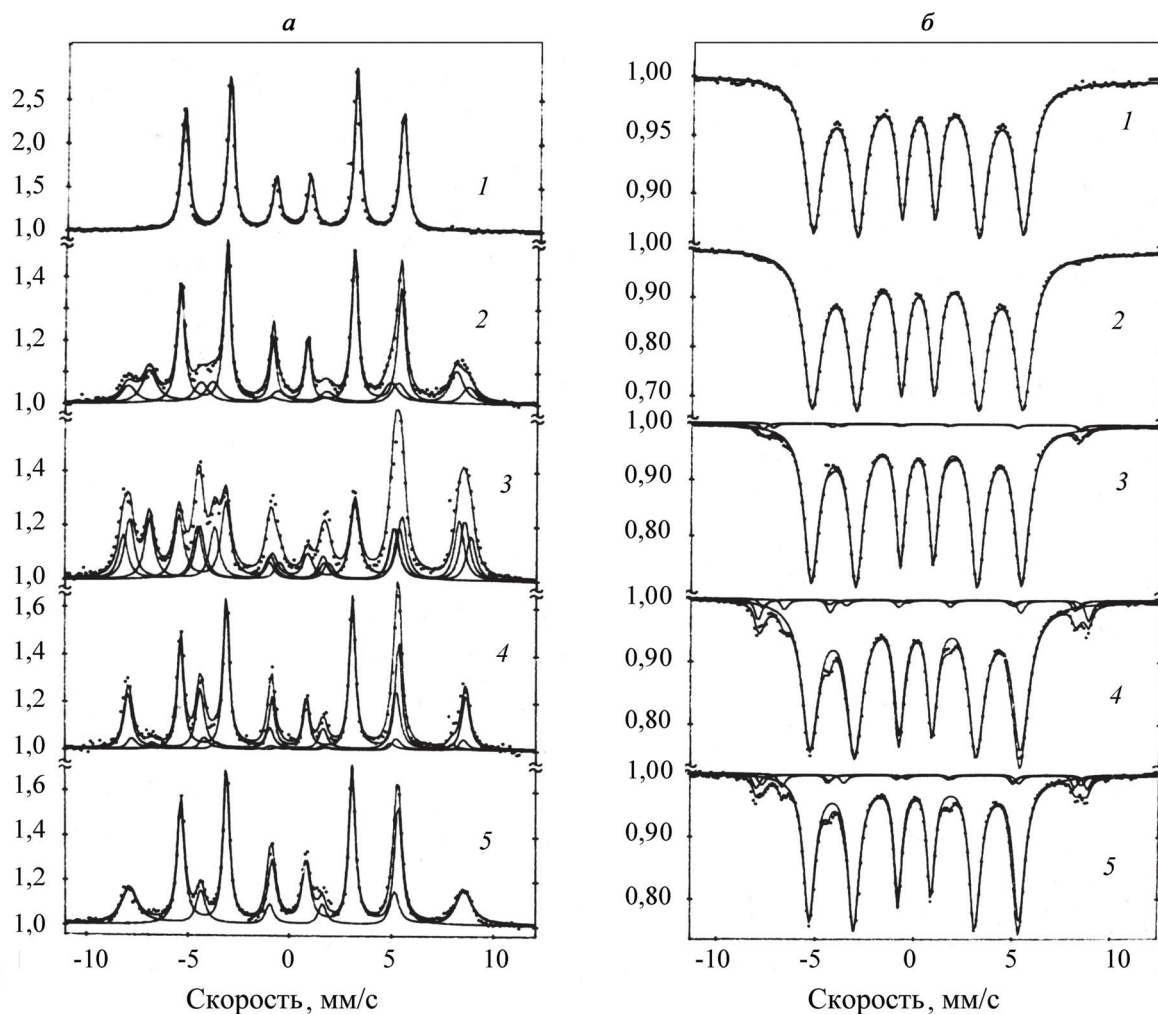


Рис. 1. Спектры МСКЭ (а) и ПМС (б): фольга (8 мкм) изотопа ^{57}Fe , отожженная в водороде. Режим отжига изотермический (30 мин). Температура отжига (°C): 1 – 275, 2 – 375, 3 – 450, 4 – 550, 5 – 625

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры МСКЭ и ПМС отожженной фольги (8 мкм) изотопа ⁵⁷Fe. Результаты окисления ⁵⁷Fe-содержащих образцов представ-

лены в табл. 1–4. В модельном образце (порошок с диаметром гранул $d > 1$ мкм) на поверхности при 500°C железо почти полностью окислено (табл. 1,

Т а б л и ц а 1

Состав (%) продуктов окисления железа в модельном образце порошка ($d > 1$ мкм) изотопа железа ⁵⁷Fe*

Температура окисления	Объем (ПМС)	Поверхность (МСКЭ)
196°C	α -Fe (100)	α -Fe (100)
280°C	α -Fe (55) Fe ₃ O ₄ (A) (17) Fe ₃ O ₄ (B) (28)	α -Fe (25) Fe ₃ O ₄ (A) (21) Fe ₃ O ₄ (B) (41) γ -Fe ₂ O ₃ (13)
500°C	α -Fe (52) Fe ₃ O ₄ (A) (21) Fe ₃ O ₄ (B) (22) α -Fe ₂ O ₃ (5)	α -Fe (6) Fe ₃ O ₄ (A) (6) Fe ₃ O ₄ (B) (6) α -Fe ₂ O ₃ (82)

*Ошибка $\pm 1\%$

Т а б л и ц а 2

Содержание (%) фаз при разной температуре окисления фольги

Температура, °C	Неотоженная фольга ⁵⁷ Fe (8 мкм)	Неотоженная фольга ⁵⁷ Fe (0,5 мм)	Отоженная фольга ⁵⁷ Fe (8 мкм)	Неотоженная фольга ⁵⁷ Fe (20 мкм)
275	α -Fe	α -Fe	α -Fe	α -Fe (92) кластеры Fe ³⁺ (8)
375	α -Fe (42) Fe ₃ O ₄ (23) α -Fe ₂ O ₃ (35)	α -Fe (27) Fe ₃ O ₄ (23) α -Fe ₂ O ₃ (50)	α -Fe (57) Fe ₃ O ₄ (43)	α -Fe (30) кластеры Fe ³⁺ (55) и Fe ²⁺ (15)
450	Fe ₃ O ₄ (47) α -Fe ₂ O ₃ (53)	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe (30) Fe ₃ O ₄ (49) α -Fe ₂ O ₃ (21)	α -Fe (3) Fe ₃ O ₄ (50) α -Fe ₂ O ₃ (26) кластеры Fe ³⁺ (21)
550	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe (55) Fe ₃ O ₄ (12) α -Fe ₂ O ₃ (33)	Fe ₃ O ₄ (20) α -Fe ₂ O ₃ (80)
625	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe (70) сложный оксид (30)	α -Fe ₂ O ₃
725	Fe ₃ O ₄ (37) α -Fe ₂ O ₃ (63)	FeO (35) α -Fe ₂ O ₃ (65)	–	–

Т а б л и ц а 3

Состав (%) фольги при изотермическом окислении (30 мин на воздухе) по данным ПМС

Температура окисления, °С	Отожженная фольга (8 мкм)
275	α -Fe
375	α -Fe
450	α -Fe(95) Fe ₃ O ₄ (5)
550	α -Fe(90) Fe ₃ O ₄ (5) α -Fe ₂ O ₃ (5)
625	α -Fe(88) Fe ₃ O ₄ (7,5) α -Fe ₂ O ₃ (4,5)

Т а б л и ц а 4

Содержание (ат.%) элементов на поверхности образцов железа по данным РФС*

Элемент	C	Al	Si	Fe	Cu
Образец					
Фольга с изотопом ⁵⁷ Fe (10 мкм)	16,9	0,2	0,1	82,8	–
Фольга с изотопом ⁵⁷ Fe (100 мкм)	7,9	0,4	0,1	91,6	–
Фольга железа 10 мкм	8,3	0,2	0,2	77,5	0,2

*Ошибка ±0,1

Fe 6%). В режиме ПМС видны линии поверхностных оксидов, т.е. порошок изотопа ⁵⁷Fe окисляется сильно (до 50% при 280°C за 15 мин). Отсюда можно сделать вывод, что при высокотемпературной газовой коррозии на воздухе порошки изотопа ⁵⁷Fe окисляются по межгранульным границам. Это побудило нас более тщательно исследовать фольгу изотопа ⁵⁷Fe. В табл. 2, 3 приведены результаты исследований разных образцов фольги с помощью МСКЭ и ПМС. При 450, 550 и 625°C сильнее всего окислялся неотожженный образец изотопа ⁵⁷Fe толщиной 0,5 мм (табл. 2). При 725°C происходит превращение оксида α -Fe₂O₃ (65%) в FeO (35%). Ступенчатое

окисление деформированной фольги 20 мкм (275°C, 30 мин, снятие спектра, повторы с повышением температуры) также достигало максимума окисления до состояния α -Fe₂O₃, но уже при 625°C. Образование Fe²⁺ (15%) и получение высокодисперсных оксидов Fe³⁺ (55%) произошло при 375°C.

Степень окисления достигает 97% при 450°C (при 375°C – 70%) при составе продуктов: α -Fe(3%), крупнокристаллический Fe₃O₄(50%), α -Fe₂O₃(26%) и кластеры Fe³⁺(21%). При 550°C: Fe₃O₄ (20%), α -Fe₂O₃ (80%). При этом замечено резкое изменение коэффициентов нестехиометрии в магнетите. Соотношение (Fe²⁺ + Fe³⁺) / Fe³⁺ изменяется от 0,6 при 450°C до 1,95 при 550°C.

При наличии двухфазных оксидов (Fe₃O₄ и Fe₂O₃) неотожженные образцы при окислении в тех же условиях характеризуются большим относительным содержанием α -Fe₂O₃, который превалирует при температурах выше 450°C.

Значительно меньшую степень окисления показали образцы предварительно отожженной в водороде фольги изотопа ⁵⁷Fe толщиной 8 мкм. Для них по данным МСКЭ отмечается максимальное содержание оксидов в общем спектре в области 450°C, что не наблюдается в прокатанных, деформированных, неотожженных образцах. Предварительно отожженная фольга ⁵⁷Fe (8 мкм) при 275 и 375°C в спектрах ПМС не имеет никаких признаков оксидов (табл. 3). При 450°C в спектрах ПМС вклад линий поверхностных оксидов не превышает 5%. При 550°C, как и при 625°C, имеется смесь оксидов Fe₃O₄ и α -Fe₂O₃, но все равно их очень мало (10–12%). Наблюдаемая картина похожа на ингибирование окисления внутри ультрадисперсного катализатора СА-1В с обычным изотопным составом железа [8], но там на поверхности имеется защитный слой ультрадисперсных частиц Fe³⁺, дающих в спектре дублет. На отожженном (8 мкм) железе с изотопом ⁵⁷Fe ингибитором является составной оксидный слой Fe₃O₄ с α -Fe₂O₃. Эффект влияния изотопного состава тем самым налично.

К этим же выводам пришли в результате экспериментов по атмосферной коррозии, тем более что неотожженная фольга обычного железа (6,35 мкм) из Национального бюро стандартов (США), представленная Спикерманом [9], окислилась, а изотопная фольга ⁵⁷Fe, даже прокатанная до 8 мкм и неотожженная в водороде, осталась блестящей на вид, поверхность не изменилась. Окисленная фольга обычного железа уже при комнатной температуре на поверхности по данным МСКЭ имеет оксидные

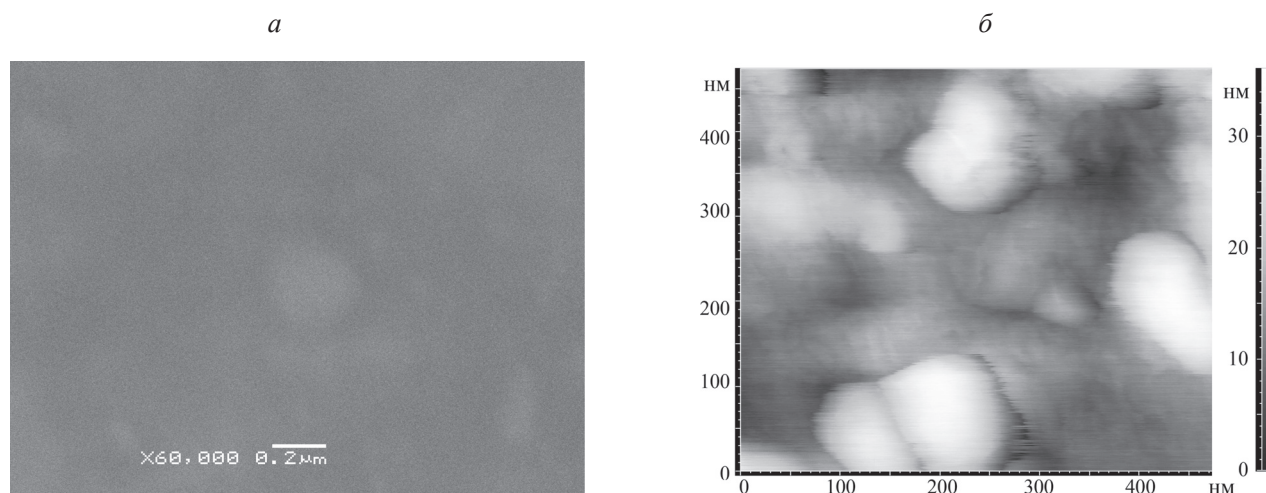


Рис. 2. Снимок сканирующей микроскопии отожженной (а) и неотожженной (б) фольги изотопа ^{57}Fe толщиной 8 мкм

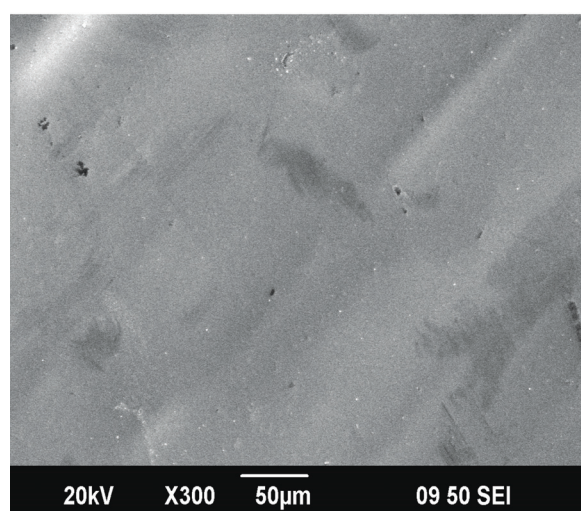


Рис. 3. Снимок сканирующей микроскопии фольги железа толщиной 8–10 мкм

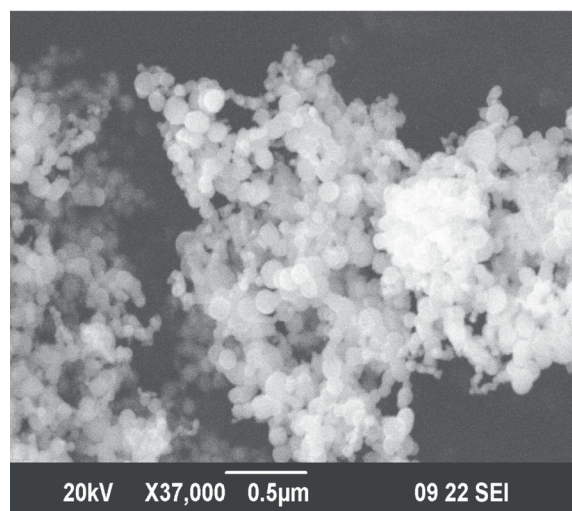


Рис. 4. Снимок сканирующей микроскопии ультрадисперсного порошка частиц железа (35 нм)

структуры из смеси магнетита и гематита, чего нет на фольге ^{57}Fe . Поэтому высокотемпературные измерения на обычной фольге железа не имеют смысла.

Фольга ^{57}Fe имеет структуру, на которой по данным работы с селективным β -спектрометром [7] образуется очень тонкий аморфный оксидный слой. Этот слой и обеспечивает стабильность фольги изотопа по сравнению с обычной железной фольгой.

Сканирующая микроскопия неотожженных образцов фольги природного и ^{57}Fe -содержащего железа (толщиной 8 мкм)

Как показали предварительные опыты, просвечивающий микроскоп после травления, уточне-

ния фольги для просвета, показывал искажения в структуре. Поэтому для фольги применяли только сканирующую электронную микроскопию. На рис. 2 четко видно, что неотожженная в водороде фольга имеет наноструктуру. Дан снимок размера 450×450 нм с указанным (рис. 2, б) распределением размера частиц. Следует отметить уникальное распределение размеров от 0,1 до 10 нм по контрасту шкалы.

Прокатанная до 8–10 мкм неотожженная фольга природного железа представлена на снимке (рис. 3), полученном на сканирующем микроскопе. На нем видно много линейных, точечных и других дефектов, по которым и происходит быстрое окисление

фольги. Снимок сканирующего микроскопа наночастиц 35 нм железа для сравнения приведен на рис. 4.

Содержание кислорода на поверхности фольги по данным РФС:

фольга ^{57}Fe (100 мкм), фольга ^{57}Fe (8 мкм) – нет кислорода вообще; порошок Fe (35 нм) – 10,55%; фольга Fe (10 мкм) – 13,65%.

Отсутствие кислорода на образцах изотопа ^{57}Fe коррелирует с тем, что фольга железа толщиной 6,35 мкм из НБС окислилась.

Рядом других методов также обнаружены аномалии при температуре 500°C:

коэффициент теплового расширения массивного чистого железа имеет максимум около 500°C [10];

охрупчивание сплавов Fe–Cr [11];

в этой же области наблюдалось уменьшение намагниченности [12];

термоэлектродвижущая сила железа меняет знак [13].

Изменения связывали с изменением магнитной природы $\alpha\text{-Fe}$, хотя его точка Кюри располагается значительно выше (770°C).

В работе [14] отметили образование Fe_3O_4 (слой ~200 нм) при 300°C в вакууме 10^{-2} торр за 3000 ч. В работе [15] представлены результаты электрохимических исследований нестационарных процессов переноса заряда в пассивирующих пленках. Отмечено, что в течение времени $\tau \leq 0,1$ с после скачкообразного повышения потенциала пассивного Fe-электрода на $\Delta E = 0,1$ В происходит быстрый тысячекратный рост плотности анодного тока с последующим более медленным его падением. Аналогичная картина наблюдается после резкого увеличения pH раствора при постоянном потенциале. Эти явления назвали импульсными анодными эффектами ИАЭ(ΔE) и ИАЭ(pH) соответственно. Показано, что эти эффекты родственны и связаны с быстрым депротонированием поверхности пассивирующей пленки. Напряженность электрического поля в пленке при ИАЭ(pH) в диапазоне E от 0,6 до 1,2 В достигала 4×10^6 В/см. Как отмечалось нами ранее, с переносом заряда, вероятно, связано и ингибирование окисления отожженной в водороде фольги (8 мкм) изотопа ^{57}Fe при 450°C (табл. 3). Толщину оксидных слоев на поверхности фольги определяли по методике, описанной в

работе [6]. При 450°C для отожженной в водороде фольги железа с изотопом ^{57}Fe толщина защитной пленки достигала максимальной толщины 240 нм и резко уменьшалась при дальнейшем увеличении температуры отжига. При этом пассивирующая пленка по данным МСКЭ была сложной, двухслойной [$\alpha\text{-Fe}$ (30%); Fe_3O_4 (49%); $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (21%)] (табл. 2). Это отмечено только на изотопе железа ^{57}Fe .

Таким образом, мнение существовавшее до настоящего времени об одинаковом поведении при окислении природного чистого железа и ^{57}Fe -содержащего изотопа опровергается нашими исследованиями. Эффект требует теоретического обоснования, а его возможная причина может быть обусловлена различными спинами магнитных моментов ядер изотопов ^{57}Fe и ^{56}Fe (1/2 и 0 соответственно).

Таким образом, установлено, что фольга толщиной 6,35 мкм из природного железа с течением времени окисляется на воздухе, а образцы фольги изотопа ^{57}Fe остаются неокисленными в течение более 40 лет.

При высокотемпературной газовой коррозии на воздухе порошки с диаметром гранул >1 мкм изотопа ^{57}Fe окисляются по межгранульным границам.

На дефектных неотожженных образцах фольги изотопа ^{57}Fe окисление поверхности до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходило значительно быстрее, чем в предварительно отожженной в водороде фольге изотопа ^{57}Fe .

Отожженная фольга (8 мкм) изотопа ^{57}Fe своим двойным пассивирующим слоем ингибировала коррозию. Фольга ^{57}Fe имеет наноструктуру, на которой образуется очень тонкий аморфный оксидный слой, обеспечивающий стабильность фольги изотопа по сравнению с обычной железной фольгой. Комплексный анализ подтвердил, что обнаружен эффект, показавший влияние наноструктуры железа, содержащего изотоп ^{57}Fe , на коррозионную стойкость.

Выражаем благодарность Н.А. Красоткиной, Т.В. Дударевой и Т.А. Цыгановой за предоставленную серию снимков электронной микроскопии.

Часть работы выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ с участием Е.А. Нестеровой и А.В. Егорова

Работа частично поддержана грантом РФФИ (проект № 11-03-00089 а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повицкий В.А., Салугин А.Н., Балдохин Ю.В., Макаров Е.Ф., Новицкий А.Н., Шукин Н.Ф. // Защита металлов. 1977. № 4. С. 408
2. Hryniewicz A.Z., Kulgawczuk D.S., Tomala K. // Phys. Lett. 1965. 17. P. 93
3. Пустов Ю.А., Балдохин Ю.В. Коррозионностойкие и жаропрочные материалы. М., 1998. С. 103
4. Плачинда А.С., Чертов В.М., Суздалев И.П., Балдохин Ю.В., Макаров Е.Ф., Зеленцов В.И. // Теор. и эксп. химия. 1974. 10. Вып. 4. С. 545.
5. Балдохин Ю.В., Суздалев И.П., Прусаков В.Е., Бурназян Д.А., Корнеев В.П., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. // Хим. физ. 2012. 34. № 1. С. 88.
6. Graham M.J., Mitchell D.F., Channing D.A. // Oxidation of metals. 1979. 12. N 3. P. 247.
7. Belozerskii G., Bohm C., Ekdal T., Liljequist D. // Corrosion science. 1982. 22. N 9. P. 831.
8. Колотыркин П.Я., Максимов Ю.В., Балдохин Ю.В., Крылова А.В. // Докл. АН СССР. 1988. 302. № 6. С. 1416.
9. Спикерман Д., Рюэте Ф., Де-во Ж. Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра. М., 1967.
10. Austin J.B., Pierce R.H.H. // Physics. 1933. N 4. P. 409.
11. Kasparova O.V., Baldokhin Yu.V. // Protection of metals. 2007. 43. N 3. P. 235.
12. Esser H., Ostermann G. // Arch. Eisenhüttenwese. 1934. 8. P. 173
13. Baldokhin Yu.V., Oshe E.K., Zimina T.Yu., Kolotyркиn P.Ya. // Protection of metals. 1991. 22. N 6. P. 760.
14. Балдохин Ю.В., Гольданский В.И., Макаров Е.Ф., Шукин Н.Ф. // Поверхность (физика, химия, механика). 1982. № 8. С. 48.
15. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л., 1989. С. 320.

Поступила в редакцию 16.09.14.

OXIDATION OF IRON WITH DIFFERENT ISOTOP COMPOSITION

Yu.V. Baldokhin, Yu.D. Perfiliev, L.A. Kulikov, M.A. Burnazyan

Objective of work was finding out of features of iron oxidation with a various content of the isotopes prepared in the form of foils, bulk samples and powders. Impurity of other elements in samples of pure iron and iron (enrichment up to 95 %) practically were identical. Isotope composition of a ^{57}Fe -containing foil: ^{57}Fe -95,1 %; ($^{54}\text{Fe} + ^{56}\text{Fe}$) – 3,0 % and ^{59}Fe – 1,9 %. Structural states are studied by methods of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy of conversion and Auger-electrons, as well as on absorption of Mössbauer γ -quantums. Isotope effect at iron oxidation was obviously expressed. A possible reason of the effect is the different spin of nuclear magnetic moments of the isotopes ^{57}Fe and ^{56}Fe , 3/2 and 0 respectively.

Key words: iron, oxidation, messbauer spectroscopy, isotopes, electron microscopy.

Сведения об авторах: Балдохин Юрий Викторович – ст. науч. сотр. отдела строения вещества Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, канд. физ.-матем. наук (3387095@mail.ru); Перфильев Юрий Дмитриевич – глав. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (perf@radio.chem.msu.ru); Куликов Леонид Алексеевич – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (lakulikov@mail.ru); Бурназян Маргарита Александровна – студентка факультета государственного управления МГУ.