

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МАГГЕМИТ–ГЕМАТИТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ЛЕПИДОКРОКИТА

С. К. Грибов, А. В. Долотов

Геофизическая Обсерватория «Борок» – филиал Института физики Земли РАН,
п. Борок, Ярославская обл., adolotov@borok.yar.ru

Как известно [Cornell, Schwertmann, 2003], в окислительных условиях процесс термического разложения γ -модификации оксигидрооксида железа в общем виде можно представить как последовательную реакцию γ -FeOOH (лепидокрокит) \rightarrow γ -Fe₂O₃ (маггемит) \rightarrow α -Fe₂O₃ (гематит). Однако предпринятое нами на природных лепидокрокитах разного генезиса детальное изучение изотермической (до $t = 300$ часов) кинетики этих фазовых переходов обнаружило необычное (аномальное) изменение со временем магнитных свойств (уменьшение наклона восходящей ветви зависимости намагниченности насыщения $J_S(t)$, сопряженное с локальным снижением величины химической остаточной намагниченности $J_{rc}(t)$) в области промежуточных температур реакции $T = 150$ – 450 °С. Причем величина этих эффектов уменьшалась, а их положение смещалось в сторону меньших времен при увеличении температуры [Гапеев и др., 2008; 2010]. Для понимания и корректной интерпретации фактических экспериментальных данных было проведено тщательное рентгенографическое изучение тонкой структуры продуктов дегидратации искомым лепидокрокитовых порошковых фракций на разных этапах процесса. Выявленные особенности структурной перестройки γ -FeOOH позволили более полно вскрыть механизм перехода γ -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃, о природе которого до сих пор нет единого мнения.

Рентгеновское исследование осуществлено при комнатной температуре на дифрактометре STADI-MP (STOE, Германия) с изогнутым германиевым (отражение 111) кристаллом-монокроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора (LPSD), угол захвата которого составлял 6.5° по брэгговскому углу 2Θ с шириной канала 0.02° и экспозицией в 20 сек. Всего было произведено по восемь последовательных непрерывных сканирований каждого образца в интервале углов $2\Theta = 10$ – 110° с постоянным шагом детектора 0.5° , в результате чего суммарное время накопления импульсов в каждой точке достигало ~ 2000 сек. Это дало возможность набрать необходимую статистику.

Результаты обработки дифракционных профилей дегидратированных образцов позволили обнаружить двухступенчатость в образовании гематитовой фазы. При этом ее появление нам удалось зафиксировать еще на этапе реакции изотермической дегидратации γ -FeOOH, по времени соответствующему первоначальному участку роста кривых $J_S(t)$ и $J_{rc}(t)$. Причем с самого начала обнаружения рефлексов этой фазы существенно уже маггемитовых, что свидетельствует о большей ее размерности и упорядоченности. Однако прирост α -Fe₂O₃ был замечен в основном на временном интервале дегидратации, в течение которого в работах [Гапеев и др., 2008; 2010] были выявлены упомянутые выше «аномалии» магнитных параметров. При этом установлено, что степень прироста гематита убывает с повышением температуры, уменьшаясь более чем на порядок при переходе от 200 °С до 275 °С, что опять-таки согласуется с локальным снижением зависимости $J_{rc}(t)$. Одновременно с этим по усилению размытости дифракционных «шпинельных» отражений кратных порядков было обнаружено, что по мере повышения температуры реакции увеличивалась напряженность в состоянии остаточной маггемитовой фазы. В частности, по результатам расчетов параметров тонкой структуры γ -Fe₂O₃ (по интерференционным линиям (220) и (440)) эффективный средний размер

когерентно отражающих кристаллитов (в кристаллографическом направлении $[110]$) не превышал 70 \AA , а уровень микродеформаций в них составлял ~ 0.009 (при $225 \text{ }^\circ\text{C}$) и ~ 0.013 (при $275 \text{ }^\circ\text{C}$). Таким образом, еще в ходе частичного $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превращения рентгенографически фиксируется скачкообразное появление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, последующее дополнительное увеличение содержания которого существенно блокируется в образце с увеличением температуры отжига (т.е. повышается термическая устойчивость остаточного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Данная особенность, видимо, замечена впервые, поскольку в других рентгенодифрактометрических исследованиях о ней не сообщается. Вторая ступень образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по времени рентгенографического проявления хорошо коррелирует со снижением кривой $J_{rc}(t)$ после достижения последней своего экстремального значения, отвечающего, согласно данным настоящей работы, максимальному содержанию $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе разложения $\gamma\text{-FeOOH}$. На этом этапе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ перехода изотермическое образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уже происходит тем медленнее, чем ниже температура процесса.

Выявленная двухэтапность в образовании гематита интерпретируется нами фазовым превращением $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сначала в приповерхностном слое, а затем во внутренней части исходного зерна (переход $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при дегидратации невозможен по термодинамическим причинам [Cudennec, Lecerf, 2005]).

Анализ характера распределения интенсивности «маггемитовых» дифракционных профилей во время первоначального прироста гематитовой компоненты позволил выделить следующие существенные их особенности.

а. Введение параметра текстурирования, характеризующего преимущественную ориентацию образующихся маггемитовых кристаллитов в кристаллографическом направлении $[\bar{1}\bar{1}0]$, позволило добиться лучшего соответствия аппроксимирующих функций экспериментально регистрируемому профилю линий дифрактограммы шпинельной фазы. Данное обстоятельство является показателем сохранения текстуры вдоль кристаллографической оси \bar{C} исходного лепидокрокита и отвечает условиям ориентационных соотношений $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ перехода ($[001]_{\gamma\text{-FeOOH}} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$).

б. Уширенные максимумы (пики) рефлексов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не имеют чисто гауссовской формы, а содержат более протяженные «хвосты» и в целом хорошо аппроксимировались функцией псевдо-Войта с большой долей лоренцовской составляющей. Такой характер размытия рентгеновских дифракционных максимумов, согласно существующим теоретическим расчетам [Кривоглаз, 1967], соответствует рассеянию рентгеновских лучей от кристаллов с хаотически распределенными дислокациями, создающими вокруг себя статистические поля атомных смещений.

в. Наиболее уширенными являются рефлексы от плоскостей, «заселенных» атомами Fe, по сравнению с кислородными плоскостями, что указывает на неупорядоченность характерных положений ионов Fe^{3+} в кристаллической решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

г. Дифракционные линии с индексами hkl ($h+k+l \neq 3n$, где n – целое число) на рентгенограммах маггемитовой фазы становятся значительно шире, что, согласно современным представлениям [Ustinov et al., 2004], может быть связано с наложением эффектов от одномерного разупорядочивания ГЦК-решетки статистически расположенными в ней сдвиговыми дефектами упаковки – плотноупакованными атомными слоями, находящимися в укладке гексагонального типа.

На основании представленных результатов механизм превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, реализуемый в ходе изотермического разложения $\gamma\text{-FeOOH}$, наиболее хорошо объясняется дислокационной моделью [Kachi et al., 1963]. В соответствии с ней перестройка маггемитовой кристаллической решетки происходит движением полудислокаций по каждой второй плотноупакованной кислородной плоскости (111) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в направлениях типа $\langle 112 \rangle$ (кристаллографический сдвиг типа мартенситного), предподре-

деляющим и, несомненно, облегчающим диффузионное перераспределение ионов Fe^{3+} к октаэдрическим пустотам, отвечающим гематитовой решетке.

Важно подчеркнуть, что в рамках дислокационной модели находит естественное объяснение экспериментально установленный в настоящей работе (и это казалось неожиданным) факт повышения термической устойчивости метастабильного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Действительно, можно предположить, что при относительно низких температурах в приповерхностной части зерна (т.е. в условиях регулярной открытой субмикроструктуры, обуславливающей вследствие легкого удаления остаточных гидроксил-ионов постоянную генерацию вакансий в структуре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предопределяющую относительно равномерное и ускоренное перемещение в ней частичных дислокаций), вероятно, создаются условия, способствующие образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом количество структурных несовершенств хотя и растет, но, по всей видимости, не в такой степени, чтобы быть достаточным для «механического» блокирования ведущих полудислокаций. Здесь следует заметить, что рентгенографически зафиксированное нами скачкообразное появление гематитовой фазы также дает основание полагать, что при ее образовании полудислокации, двигаясь с высокой (очевидно, «надбарьерной») скоростью на начальном этапе фазового превращения, вероятно, проходят через границы блоков мозаики маггемитовой фазы, когерентно рассеивающих рентгеновское излучение. С другой стороны, продвижение реакции во внутренней («запечатанной») области зерна, равно как и переход к более высоким температурам может привести к замедлению превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из-за уменьшения количества действующих зародышей, а также «сбоев» самосогласованности сдвиговой перестройки атомных плотноупакованных слоев внутри отдельных зародышей, что в нашем эксперименте нашло свое отражение в усилении размытости «маггемитовых» дифракционных рефлексов с большими кристаллографическими индексами Миллера. Естественно полагать, что с увеличением продолжительности отжига концентрация блокирующих барьеров будет снижаться. Это должно активировать $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переход, что и наблюдалось в изменении дифракционной картины.

Таким образом, на основании рентгенографического исследования можно полагать, что в случае реакции разложения лепидокрокита полнота изотермического фазового превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в конечном итоге, вероятно, обусловлена результатом действия двух процессов: возникновением несовершенств структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, «механически» блокирующих ведущие дислокации, и снятием этих несовершенств за счет увеличения длительности и/или температуры процесса.

Установленная рентгенографически двухступенчатость в образовании гематитовой фазы в ходе реакции изотермической дегидратации исследованной природной лепидокрокитовой фракции является, по-видимому, ключевой для понимания процесса в целом и сопутствующих изменений магнитных свойств образцов в частности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 09-05-00471.

Литература

Ганеев А. К., Грибов С. К. Особенности химического намагничивания при фазовых превращениях природного $\gamma\text{-FeOON}$ в изотермических условиях // Сб. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Материалы конференции. М., 2008. С. 71–75.

Ганеев А. К., Грибов С. К., Долотов А. В. Кинетика температурных фазовых превращений природных лепидокрокитов // Геофизические исследования. 2010. Т. 11. № 2. С. 5–26.

Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука. 1967. 336 с.

Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd edition. Wiley-VCH, 2003. 664 p.

Cudennec Y., Lecerf A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite // *Solide State Sci.* 2005. V 7. Iss. 5. P. 520–529.

Kachi S., Momiyama K., Shimizu S. An electron diffraction study and a theory of the transformation from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. Iss. 1. P. 106–116.

Ustinov A. L., Olikhovska L. O., Budarina N. M., Bernard F. Line profile fitting: The case of fcc crystals containing stacking faults. In: *Diffraction analysis of the microstructure of materials* (Eds. E.J. Mitterneijer, P. Scardi). Springer. Berlin. 2004. P. 333–362.