

УДК 539.172 : 620.193

## КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА В ЕСТЕСТВЕННЫХ АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ С БОЛЬШОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ

А. А. Новакова, Н. Д. Машорова, Т. С. Гендлер

*(кафедра физики твердого тела)*

Исследован химический и структурный состав обломка археологического железного копья, извлеченного из раскопа в Северной Осетии, где он подвергался почвенной коррозии во влажных условиях в течение 19 столетий. С помощью комплексной методики, включающей в себя рентгенофракционный анализ, мёссбауэровскую спектроскопию и термомагнитный анализ, было получено, что основными продуктами коррозии являются следующие соединения: суперпарамагнитный гетит ( $\alpha$ -FeOOH), гидрогетит ( $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), а также сульфиды железа (пирит  $\text{FeS}_2$  и пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ).

Обычно в экспериментах, которые ставятся в лабораториях для изучения коррозии, моделируются условия окружающей образец среды (кислотность, влажность и т.д.). Определение механизмов коррозионного процесса, происходящего в природных условиях, значительно сложнее. Такое исследование позволяет оценить экологическую ситуацию в данной среде в определенном регионе. Кроме того, результаты подобного исследования будут способствовать созданию надежных мер защиты от коррозии, так как огромное количество металлических конструкций (опор) и сооружений (трубопроводов) находится в земле, а также для определения срока их службы и правильного выбора маршрута при прокладке труб (для исключения контакта с потенциально наиболее агрессивными участками почв). Такое исследование имеет также важное значение для археологов и музейных работников, поскольку может быть полезным при подборе реагентов для консервации и затормаживания дальнейшего процесса коррозии.

В работе изучался коррозионный слой найденного обломка железного копья из археологического раскопа в Северной Осетии, датированного I в. н.э. Плоский обломок копья был насквозь проржавевшим, металлическое ядро в нем отсутствовало. Исследовались обе поверхности: верхняя (преимущественно оранжево-желтого цвета) и нижняя (темно-серого цвета с вкраплениями ржавчины того же оранжево-желтого оттенка). Родник, находящийся поблизости от места раскопа, создавал благоприятные влажные условия для коррозии. Кроме того, осадочные породы Черноморского бассейна, к которым относятся почвы Осетии, подвергались циклическому сульфидному заражению [1], что может наводить на мысль об активной коррозионной деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Трансформация железа в результате коррозии приводит к образованию на его поверхности различных соединений в ультрадисперсном состоянии. Поэтому исследование структурного и фазового состава окисных пленок традиционными структурными методами очень затруднено. Наиболее эффективным оказывается комплексный подход — сочетание

взаимодополняющих методик эксперимента: рентгеновского дифракционного анализа, мёссбауэровской спектроскопии и термомагнитного анализа.

Рентгеновский дифракционный анализ (РДА) дал информацию об окристаллизованных соединениях, присутствующих в коррозионном слое. На дифрактограммах верхней и нижней поверхностей образца наблюдается большое количество перекрывающихся линий (рис. 1), особенно в интервале углов  $2\theta$  от  $40^\circ$  до  $50^\circ$ , в котором располагаются самые интенсивные дифракционные максимумы окислов и гидроокислов железа. Поэтому однозначно идентифицировать эти наиболее часто встречающиеся в коррозионных продуктах соединения оказывается невозможным. Хорошо прослеживается только полная система интенсивных дифракционных максимумов, характерная для гетита, причем на малых углах присутствует интенсивный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию  $d = 4,18 \text{ \AA}$ . Именно этому значению  $d$  соответствует самая интенсивная линия  $\alpha$ -гидроокиси железа. Анализ дифрактограмм позволил установить, что наряду с гетитом в коррозионных слоях присутствуют следующие фазы: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и пирит ( $\text{FeS}_2$ ). При этом было обнаружено, что интенсивности линий, соответствующих пириту, на дифрактограмме, полученной от нижнего слоя, примерно в два раза больше, чем от верхнего. Это свидетельствует о том, что в нижнем слое пирита существенно больше.

Метод мёссбауэровской спектроскопии благодаря его чувствительности позволяет обнаружить тонкодисперсные железосодержащие фазы в коррозионном слое. Мёссбауэровские спектры снимались на спектрометре электродинамического типа. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовался  $^{57}\text{Co}$  (Rh) активностью 50 мКи. Математическая обработка спектров проводилась с помощью программы UNIVEM. По мёссбауэровским спектрам в традиционной геометрии «на прохождение» излучения, полученным при комнатной температуре и температуре жидкого азота, можно проанализировать температурные зависимости величин эффективных магнитных полей для

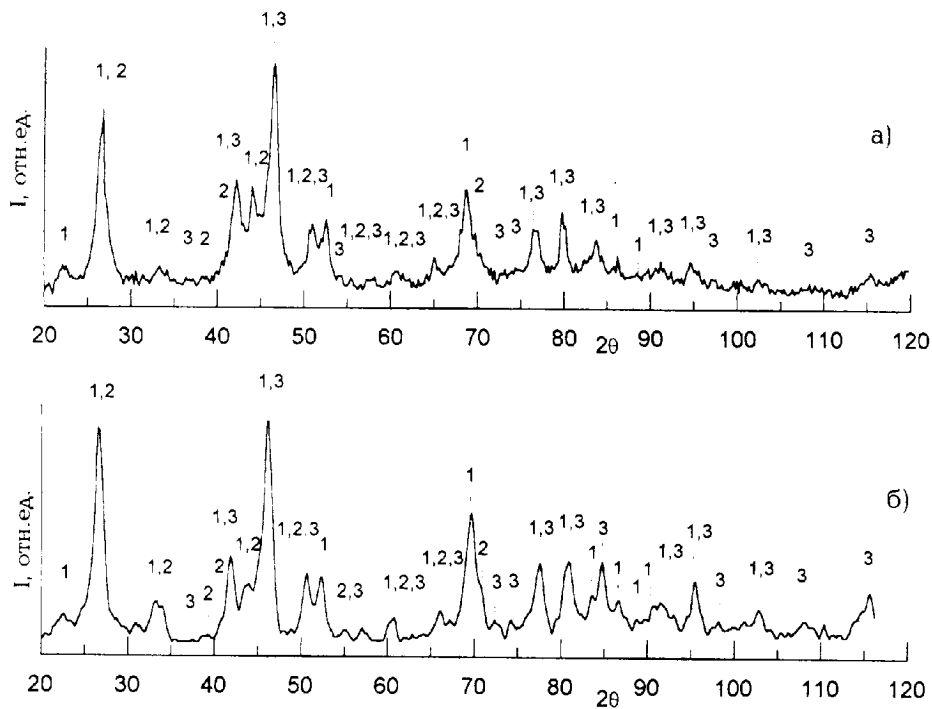


Рис. 1. Дифрактограммы верхней (а) и нижней (б) поверхностей осетинского образца:  $\alpha$ -FeOOH (1),  $\text{CaCO}_3$  (2) и  $\text{FeS}_2$  (3)

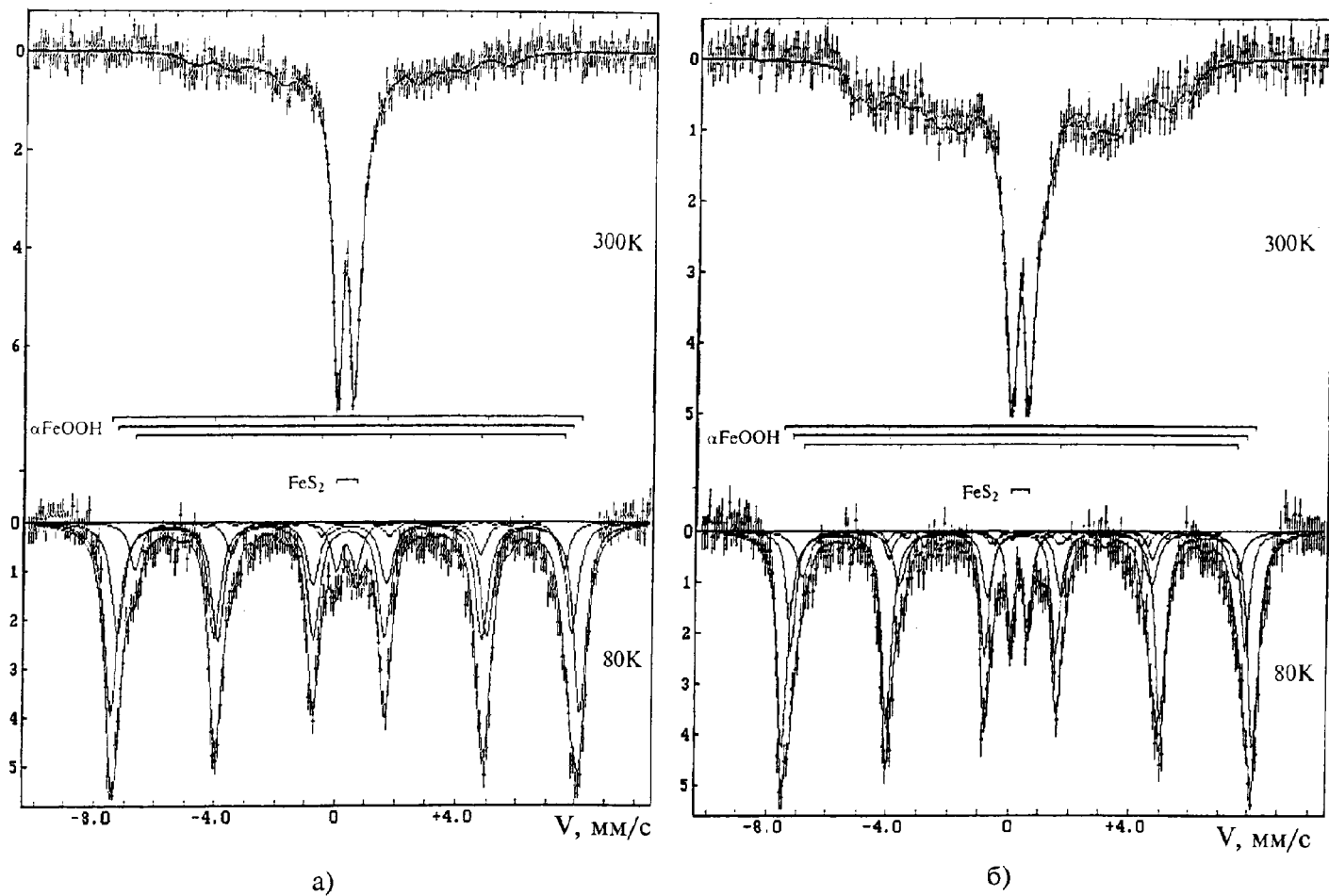


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры верхнего (а) и нижнего (б) коррозионных слоев, снятые при 300 и 80 К

компонент коррозионного слоя и определить размеры частиц. Мёссбауэровские спектры верхнего и нижнего коррозионных слоев при комнатной температуре содержали уширенный дублет в центральной части и сверхтонкое расщепление с очень широкими линиями (релаксационный спектр) (рис. 2). Около 60% площади спектра верхнего слоя занимал уширенный дублет с мёссбауэровскими параметрами  $\delta = 0,29$  мм/с и  $\Delta = 0,6$  мм/с, причем значение полуширины линий  $\Gamma = 0,4$  мм/с допускало дальнейшее его разложение ( $\Gamma_{\text{exp}} = 2,7$  мм/с). Мелкодисперсные окислы и гидроокислы железа, в том числе и обнаруженный с помощью РДА гетит, а также пирит характеризуются сходными в пределах ошибки эксперимента мёссбауэровскими параметрами и могут давать вклад в дублет. Кроме того, разброс в размерах частиц тонкодисперсных фаз также может привести к уширению линий дублета. Почти 70% площади спектра нижнего слоя при комнатной температуре составляет сверхтонкое магнитное расщепление релаксационного типа с величиной  $H_{\text{eff}} = 323$  кЭ. Из данных (РДА) было очевидно, что в коррозионном слое присутствует хорошо окристаллизованный гетит  $\alpha\text{-FeOON}$ , который проявился бы на мёссбауэровском спектре при комнатной температуре как секстет со следующими параметрами:  $\delta = 0,61$  мм/с,  $H_{\text{eff}} = 389$  кЭ. Известно, что при комнатной температуре частицы гетита с диаметрами  $D = 160\text{--}120$  Å характеризуются релаксационными спектрами; гетит не дает шестикомпонентных спектров, если размеры частиц менее 100 Å [2]. Однако на дифрактограммах присутствует четкая серия узких и интенсивных максимумов гетита. Тонкодисперсный гетит не может давать дифрактограмму такого вида. С учетом того факта, что рентгенографически гетит и гидрогетит отличить невозможно, был сделан вывод о присутствии в исследуемом образце определенного количества гидрогетита  $\alpha\text{-FeOON}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , так как в мёссбауэровском спектре этого соединения имеется сверхтонкое расщепление релаксационного вида [3]. Наблюдаемая в нашем эксперименте на мёссбауэровских спектрах величина эффективного магнитного поля  $H_{\text{eff}} = 323$  кЭ характерна для гидрогетита с  $n \approx 9\text{--}11$  мол.%  $\text{H}_2\text{O}$  [3].

На мёссбауэровских спектрах верхнего и нижнего коррозионных слоев, полученных при  $T = 80$  К (рис. 2), наблюдается сверхтонкое магнитное расщепление, которое удалось описать с помощью секстетов со значениями  $H_{\text{eff}}$ , близкими к представленным в работе [4] для гетита ( $H_{\text{eff}} = 486$  и  $440$  кЭ). При  $T = 80$  К все гидрогетиты независимо от состава представлены единственным секстетом с незначительным уширением компонент и величиной  $H_{\text{eff}} = 495 \pm 5$  кЭ [3]. Частицы гетита с размерами  $D = 100\text{--}70$  Å и менее не дают шестикомпонентных линий магнитного расщепления при комнатной температуре, а только парамагнитный дублет; на спектрах, снятых при температуре жидкого азота (80 К),

линии магнитного расщепления не проявляются, если размеры частиц  $\alpha\text{-FeOON}$  не превышают 70 Å [2]. Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод о том, что вклад в дублет при комнатной температуре дает гетит с размерами частиц 70–100 Å. Вклад в сверхтонкое магнитное расщепление релаксационного вида дает гидрогетит  $\alpha\text{-FeOON}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Небольшой интенсивности дублет, составляющий 4% общей площади в мёссбауэровском спектре для верхнего слоя при  $T = 80$  К, соответствует пириту. В мёссбауэровском спектре нижнего слоя, снятом при температуре жидкого азота, интенсивность парамагнитного дублета почти в два раза больше, чем в спектре верхнего слоя. Это позволяет сделать заключение, что количество пирита в нижнем слое в два раза больше, чем в верхнем, что хорошо согласуется с рентгеновскими данными.

Эффективным методом изучения магнитных материалов является метод термомагнитного анализа, основанный на измерении температурной зависимости намагниченности насыщения. Происходящие при нагреве образца структурные превращения сопровождаются изменением магнитных характеристик исследуемого сплава. При этом термомагнитный анализ дает возможность не только определить с достаточной точностью температурный диапазон превращения, идентифицировать выделяющиеся ферромагнитные фазы по температурам Кюри и определить температуры начала их выделения, но и вычислить относительное их количество по относительной намагниченности насыщения. Для обоих слоев были получены кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры  $J_S(T)$ . Измерения проводились во внешнем магнитном поле величиной 2,5 кЭ. Главной особенностью кривых  $J_S(T)$  является широкий асимметричный неразрешившийся пик в интервале температур 300–550°C (рис. 3). Это свидетельствует о происходящей в данном диапазоне температур цепочке превращений, ведущей к образованию магнитных соединений. Максимум при температуре порядка 330°C соответствует фазовому переходу нестабильного  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  в магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а пик в области температур 450–550°C — превращению пирита в магнетит и гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [5].

Ненулевая изначальная величина удельной намагниченности насыщения  $J_{S0}$ , равная 0,367 А·м<sup>2</sup>/кг для верхнего и 1,14 А·м<sup>2</sup>/кг для нижнего коррозионного слоя, свидетельствует о присутствии магнитных соединений в образцах. Измерения зависимости остаточной намагниченности от температуры  $J_{RS'}(T)$  для нижнего слоя с максимальной величиной  $J_{S0}$  показали, что величина остаточной намагниченности этого образца упала практически до нуля при 300°C (рис. 4). Это говорит о присутствии магнитного соединения с  $T_C \approx 300^\circ\text{C}$ . Такая температура Кюри характерна для пирротина. Следовательно, основной вклад в намагниченность дает пирротин.

Таким образом, в данном образце присутствует тонкодисперсный гетит, гидрогетит, а также двухвалентные сульфиды железа: пирротин и пирит (таблица), что свидетельствует об идущих параллельно окислительных и восстановительных процессах в почве.

Была предпринята попытка воссоздать динамику возможных путей коррозии железа в естественных условиях. Сначала, по-видимому, шли окислительные процессы, и в результате выветривания на поверхности железного предмета образовалась пленка окислов и гидроокислов железа. С течением времени предмет покрывался все более толстым слоем наносных почвенных пород. В результате этих процессов прекратился свободный доступ кислорода. При таких условиях основную роль в коррозионном процессе железа играет деятельность анаэробных сульфатредуцирующих бактерий [6–8]. Учитывая циклическое сульфидное заражение почв Черноморского бассейна, можно сделать вывод, что образование обнаруженных в коррозионном слое образца сульфидов (около 4%  $FeS_2$ ; 2,5%  $Fe_7S_8$  в верхнем и 7%  $FeS_2$ ; 7,6%  $Fe_7S_8$  в нижнем слое) явилось результатом бактериальной деятельности сульфатредуцирующих бактерий (рис. 5). Так как образец не содержал металлического ядра, то можно было заключить, что в нем завершился постоянный процесс разрушения Fe. Решающим фактором в данном случае были условия, в которых находился образец (влажность и отсутствие кислорода). Поэтому основным коррозионным продуктом в нем является суперпарамагнитный гетит и водная форма  $\alpha$ -гидрооксида железа  $\alpha-FeOOH \cdot nH_2O$ ,  $n \approx 9-11$  мол.%  $H_2O$  (рис. 5). С течением времени частицы гетита в подобных условиях становятся более окристаллизованными. Дальнейшая коррозия внутри толщи ржавчины приводит к медленно превращению менее стабильных фаз в более стабильные.

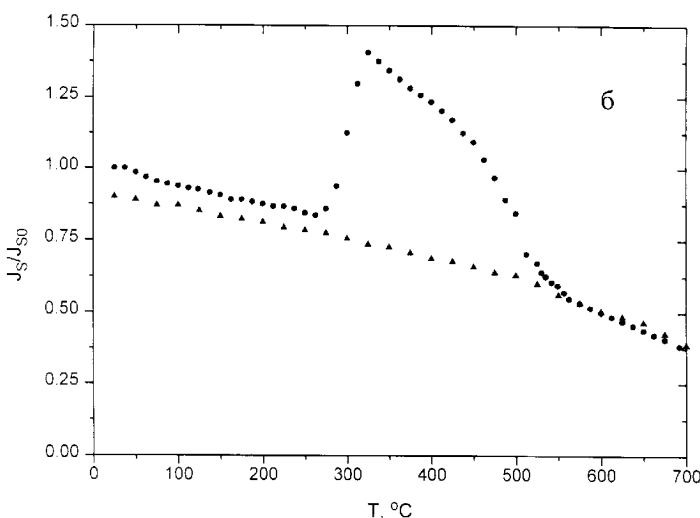
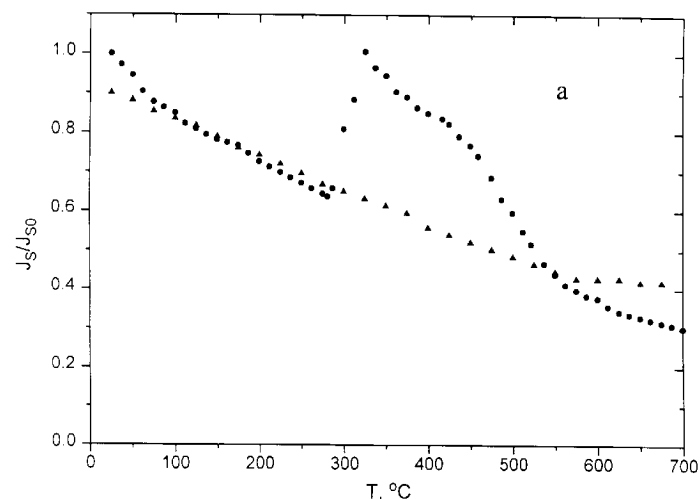


Рис. 3. Терромагнитные кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры  $J_S(T)$  для верхнего (а) и нижнего (б) коррозионных слоев: первый (кружки) и второй (треугольники) нагрев

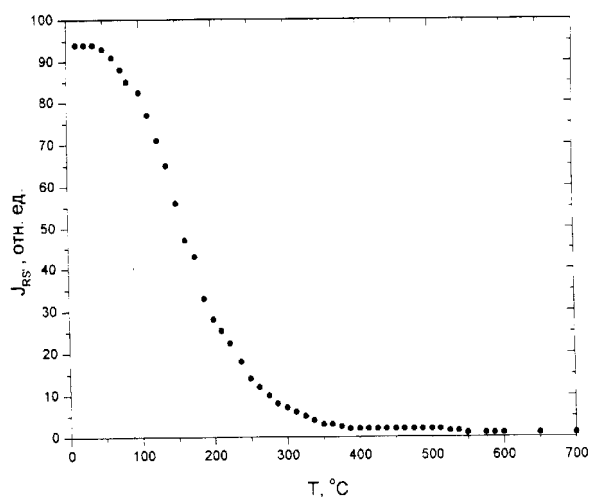


Рис. 4. Кривая температурной зависимости остаточной намагниченности  $J_{RS}'(T)$  для нижнего коррозионного слоя

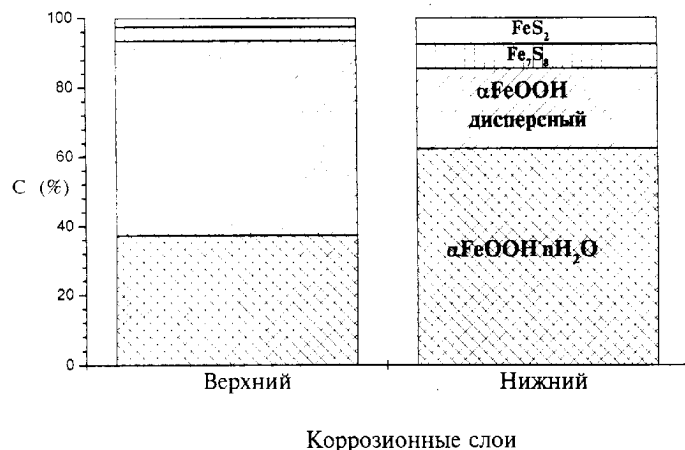


Рис. 5. Процентное содержание фаз в коррозионных слоях осетинского образца, полученное в результате комплексного исследования

## Фазовый анализ осетинского образца

Физические методы эксперимента	Соединения, выявленные с помощью данного метода	Доля соединения в нижнем слое образца, %	Доля соединения в верхнем слое образца, %
Рентгенодифракционный анализ	$\alpha$ -FeOOH/ $\alpha$ -FeOOH·nH <sub>2</sub> O, FeS <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	—	—
Мёссбауэровская спектроскопия (T = 80 К)	$\alpha$ -FeOOH·nH <sub>2</sub> O, n ≈ 9–11 мол.%	70	40
	$\alpha$ -FeOOH (70 Å < D < 100 Å),	23	56
	FeS <sub>2</sub>	7	4
Термомагнитный анализ	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> ,	7,5	2,5
	FeS <sub>2</sub>	—	—

## Литература

1. Цветкова-Голева В. // Rev. Bulg. Geol. Soc. 1986. XLVII, Pt. 3. P. 15.
2. Багин В.И., Гендлер Т.С., Авилова Т.Е. Магнетизм  $\alpha$ -окислов и гидроокислов Fe. М., 1988.
3. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразаева Т.К. // Кристаллография. 1976. 21, № 4. С. 83.
4. Maeda Y., Marsuo Y., Suguhara S. // Corrosion Sci. 1992. 33, No. 10. P. 1557.
5. Novakova A.A., Gendler T.S. // J. Radioanalyt. and Nucl. Chem. 1995. 190, No. 2. P. 363.
6. Новакова А.А., Гендлер Т.С., Машорова Н.Д., Турицева Р.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 3. С. 82 (Moscow University Phys. Bull. 1993. No. 3. P. 76).
7. Tiller A.K. // Corrosion Processes, Ed. N. Parkins, Appl. Sci. Publishers, L. & N. Y., 1982. P. 115.
8. Stratmann M., Hoffmann K. // Corrosion Sci. 1989. 29, No. 11/12. P. 1329.

Поступила в редакцию  
23.05.97