
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544

**О ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ
И ДЕПАССИВАЦИИ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА
В ОБЛАСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА
1-МЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ВИСКЕРОВ**

© 2024 г. В. А. Котенев*

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина
Ленинский пр., 31, к. 4, Москва, 105005 Россия
* e-mail: kotenev2006@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 25.07.24 г.

Исследованы процессы зарождения и роста металл-оксидных наноструктур при термическом оксидировании микрочастиц железа диаметром 0.5–1 мкм на стеклянной подложке в диапазоне температур 100°–600°С в нормальных атмосферных условиях. Согласно полученным экспериментальным результатам, состав оксидной оболочки, покрывающей частицы железа, существенно изменяется с изменением температуры отжига. Термообработка при 100°–300°С приводит к преимущественному образованию на поверхности частиц железа смеси Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с небольшим количеством $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему окислению железа, а также фазовому превращению Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в наиболее термодинамически стабильную форму оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При термической обработке при 300°С и выше наблюдается локализация реакции формирования гематита: из сферических микрочастиц железа в радиальном направлении начинают расти 1-мерные нанонити гематита, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Предположено, что причина роста наночастиц гематита при окислении железа связана с автолокализацией топохимической реакции формирования магнетита на межфазной границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие вискеры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

Ключевые слова: металл-оксидные материалы, окисление металлов, топохимические реакции, интеркаляция, 1-мерные наночастицы и короначастицы, оксидные вискеры

DOI: 10.31857/S0044185624030026, **EDN:** MEQJMR

ВВЕДЕНИЕ

Контроль и управление твердофазными реакциями окислительно-восстановительного синтеза металл-оксидных наночастиц и наноматериалов является одной из насущных проблем современных нанотехнологий. Реакции этого типа лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии, микроэлектроники и др. [1–3].

В настоящее время, когда технология наночастиц достигла промышленных уровней производства, исследование локализованных реакций в металлических и металл-оксидных системах становится практически значимой задачей. В этом отношении современные методы спектроскопии с микрозондовым или нанозондовым контролем участка анализируемой поверхности являются достаточно удачной альтернативой, позволяющей прямое in-situ

исследование морфологии как ансамблей, так и индивидуальных частиц [4]. Особый интерес представляют высокочувствительные методы спектральных измерений в сочетании с возможностью *in-situ* микрозондового контроля поверхности при контролируемом и/или непрерывном изменении температуры, давления атмосферы, наложении потенциала и т.д. [5–7].

Несмотря на значительные достижения в области контроля морфологически регулярных металл-оксидных и металл-оксид-неорганических нанослоев и наночастиц [7–9], методы диагностики *N*-мерных¹ наноструктур типа Urchin-like короначастиц целенаправленно разрабатывались в недостаточной степени. Вместе с тем становится все более очевидным, что формирование таких наноструктур на разных стадиях окисления металлов и их наночастиц – скорее правило, чем исключение [10].

Ранее в работе [11] были исследованы морфология и состав металл-оксидных наночастиц, полученных при термическом окислении сферических частиц железа диаметром 0.5–3 мкм. Было показано, что при атмосферном отжиге при 300°C и выше из микрочастиц порошка железа в радиальном направлении растут 1-мерные нанолиты и нити гематита, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. С ростом температуры и времени окислирования микрочастицы трансформируются в *urchin-like* (еж-подобные) короначастицы, представляющие собой железное ядро с оболочкой магнетит-гематитовой фазы, из которой перпендикулярно к поверхности частицы растут формирующие корону наноусы α -Fe₂O₃. Рост наноусов гематита может продолжаться до полного окисления металлического ядра.

В данной работе были исследованы термоиндуцированные процессы окисления и пассивации частиц железа. Для этого было исследовано изменение структуры и химического состава металл-оксидных частиц железа в процессе отжига в воздушной атмосфере при температурах от 100° до 600°C. Особое внимание уделено исследованию взаимосвязи топохимических процессов и процессов формирования вискеро- и металл-оксидных короначастиц железа.

¹ В данном конкретном случае автор имеет в виду структуру металл-оксидной корона-наночастицы, включающую нанообъекты различной размерности (1- мерные вискеры и 3-мерные сферические ядра частиц) [34].

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовали образцы в виде частиц железа (чистота 97% Sigma-Aldrich, размером 0.5–1 мкм), насыпанных и зафиксированных на поверхности горизонтально расположенной стеклянной подложки-пластины. Пластина с образцами помещалась на термоплатформу электропечи, позволяющей нагревать частицы железа в диапазоне температур 25°–600°C. Датчик температуры (термопара) был установлен на термоплатформе максимально близко к образцу. Скорость нагрева образца составляла 20°C/мин. Малая масса образца обуславливала высокую скорость достижения им заданной температуры. После выдержки образца при заданной температуре в течение 60 мин. и охлаждения до комнатной температуры пластина с образцом извлекалась из печи и размещалась на микрометрическом столике металлографического микроскопа для визуального анализа.

Фазовый состав металл-оксидной пленки частиц железа контролировался с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого пластину с образцами (частицами) размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения спектрометра на частицах железа. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм и мощности лазера 2 мВт в области 200–1400 см⁻¹.

Площадка, с которой регистрировали спектр, составляла 100 мкм². Идентификация фазового состава пленок спектров велась сравнением полученных спектров комбинационного рассеяния (КР-спектров) с известными и контрольными спектрами КР индивидуальных оксидов и КР-спектрами оксидных пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении термогравиметрического анализа [11] было показано, что образцы, оксидируемые при температурах 150° и 300°C показали небольшие скорости изменения массы с практически нулевой скоростью после достижения рабочих температур, связанные очевидно с быстрой пассивацией поверхности металла (рис. 1). Отжиг частиц при температуре начиная с 300°C приводил к росту их шероховатости,

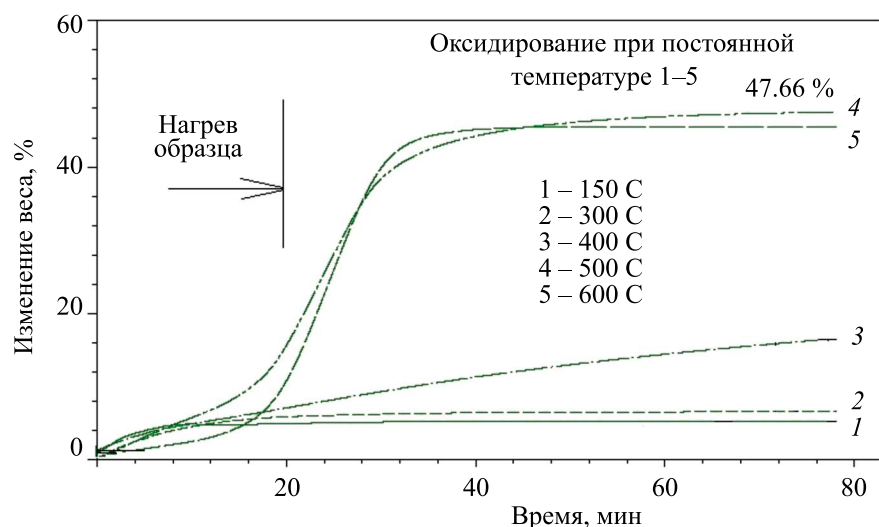


Рис. 1. Термогравиметрический анализ процессов окислирования порошка частиц железа [22].

связанной с формированием неоднородного слоя оксидных зерен. Из этого слоя под большим увеличением наблюдаются вертикально выступающие ростки нанолитьев и усов (рис. 2а). Образец, окисливаемый при 400°C показал практически неизменную скорость окислирования. Очевидно, что оксидный слой, формирующийся на поверхности частиц по линейному закону не являлся плотным, и процесс протекал

с минимальными диффузионными затруднениями, что характерно для окисливания с ростом сильно дефектного или пористого оксидного слоя. Особенностью образцов окисленных при 500°C и выше был четко наблюдаемый рост преимущественно вертикально ориентированных нанолитьев (nanobelts) и наноусов (nanowires), формирующих с ростом времени и температуры окисливания “шевелюру” наноусов (рис. 2б).

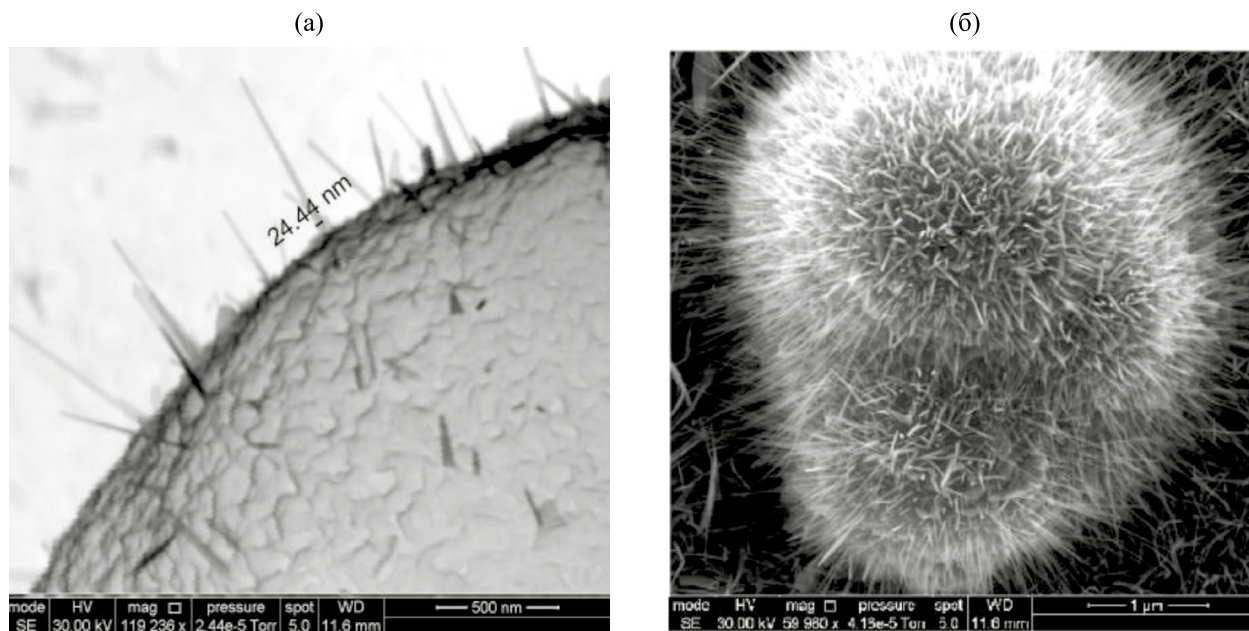


Рис. 2. Металл-оксидные короначастицы железа, полученные термическим окисливанием частиц железа при различных температурах: а — начальные стадии депассивации при 300°C, б — окисливание при 600°C с развитым ростом гематитовой “шевелюры”.

Поверхностная плотность усов заметно росла с температурой и временем оксидирования.

Зависимости прироста массы для нанопорошка при установившихся температурах 500°C, 600°C характеризуются линейными участками с высокой начальной скоростью (рис. 2), что также можно сопоставить с формированием дефектного или пористого оксида.

Дальнейший нагрев (рис. 2) не приводил к существенному изменению массы образца, что было связано с полным окислением частиц.

На рис. 3. приведены полученные в настоящей работе оцифрованные, накопленные и сглаженные спектры КР с микроучастка поверхности (100 мкм²) с окисленными частицами железа после термооксидирования при температурах 200°–500°C. Регистрация спектров КР при предельной фокусировке зондирующего излучения на отдельную частицу требовала ограничения

интенсивности возбуждающего лазера (для предотвращения лазерно-термические эффектов). Это приводило к существенному росту шумовой компоненты регистрируемых спектров КР. Поэтому для обработки полученных спектров использовалось ограничение шума путем накопления сигнала и результирующего усреднения регистрируемых спектров по времени регистрации. Поскольку процесс окисления при этом не прекращался, оптимальное усреднение достигалось с результирующим уширением полос КР.

Наблюдаемые в обзорных спектрах полосы поглощения соответствуют различным фазам окислов железа [12, 13]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы 221 см⁻¹, 290 см⁻¹, 400–411 см⁻¹ и слабые полосы 490–501 см⁻¹ и 600–611 см⁻¹, которые можно отнести к гематитовой фазе, что подтверждает выводы работ

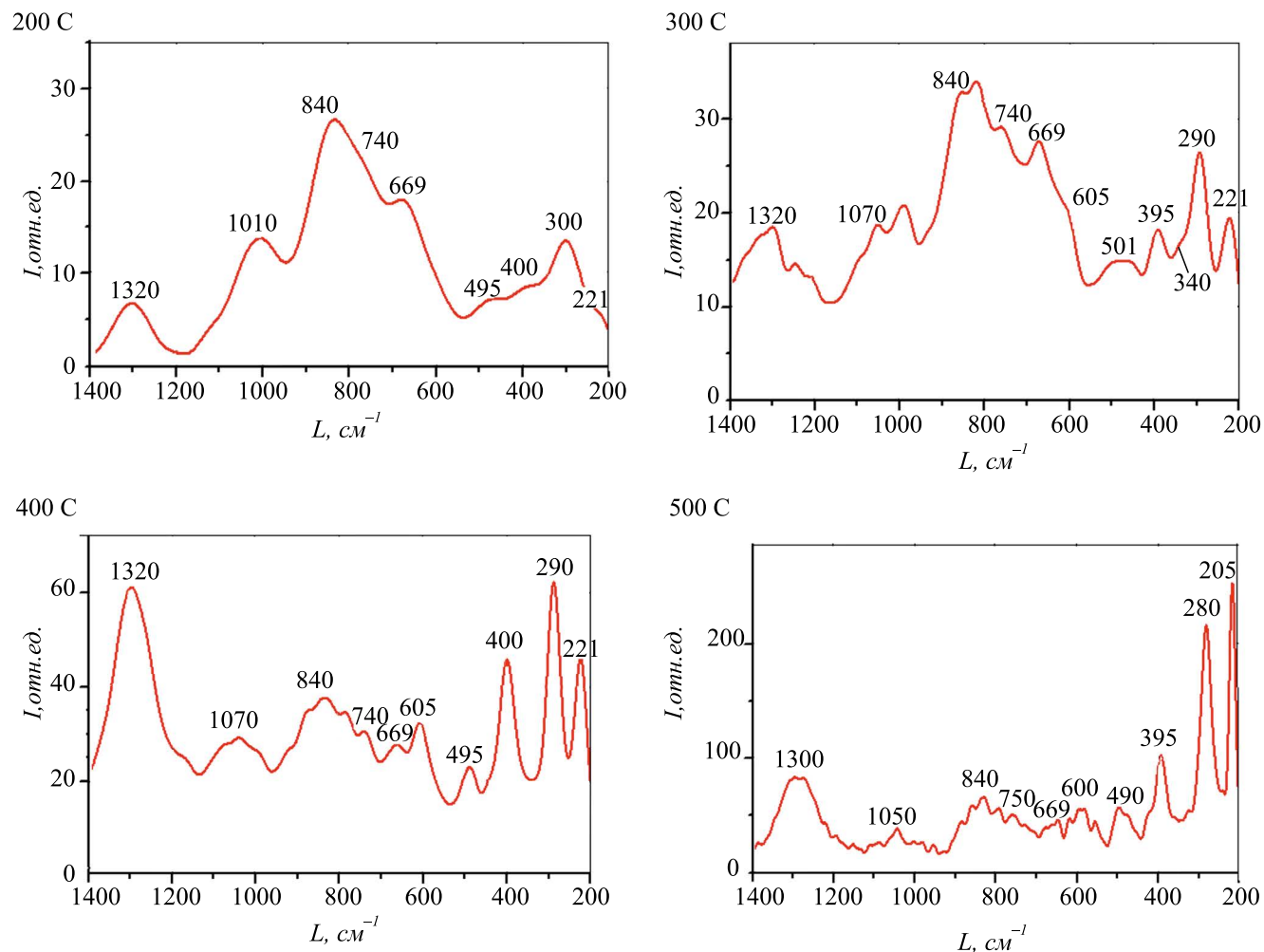


Рис.3. Накопленные и сглаженные спектры КР поверхности оксидного слоя на микроучастке образца (10*10 мкм), полученного программируемым термооксидированием при температурах 200°–600°C.

[14, 15, 11, 10] о гематитовой природе регистрируемых в отожженных частицах железа 1-мерных наноструктур. В более высокочастотной области спектра наблюдается более интенсивная полоса 669 см^{-1} , которую можно отнести к магнетитовой фазе [16]. Широкая полоса $1010\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ является низкоинтенсивной полосой гематита [12, 13]. В спектрах присутствует интенсивная полоса 840 см^{-1} , выяснение причин появления которой требует дополнительных исследований. Широкая полоса 840 см^{-1} может быть связана как с возбуждением магнона в гематите [17–32], так и с комбинационным рассеянием от стеклянной подложки [33]. Падение интенсивности полосы с температурой (рис. 3) видимо говорит в пользу второй причины – “зарастания” освещенной поверхности стекла оксидным слоем и результирующим падением КР от стекла.

С точки зрения структурной интерпретации спектров КР и их сопоставления с известными оксидами железа, спектры показали (рис. 3) набор резких комбинационных полос 221 , 290 , 411 , 501 , 611 , 669 , 1070 и 1320 см^{-1} , которые (кроме пика 669 см^{-1}) можно сопоставить с фазой гематита. Действительно, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ относится к кристаллической пространственной группе D_{3d}^6 и, в соответствии с симметрией кристалла в спектрах комбинационного рассеяния $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет семь полос КР [14]. Эти семь полос относятся к двум видам симметрии A_{1g} и пяти видам симметрии E_g . Полосы комбинационного рассеяния 221 и 501 см^{-1} соответствуют видам симметрии A_{1g} , а полосы комбинационного рассеяния 290 , 411 и 611 см^{-1} относятся к симметрии E_g .

Полосу 669 см^{-1} и два небольших пика 340 и 527 см^{-1} могут быть отнесены к модам A_{1g} , T_{2g} и E_g для Fe_3O_4 соответственно [16]. Несмотря на то, что широкая полоса 669 см^{-1} как правило приписывается магнетиту Fe_3O_4 , в некоторых работах данный пик обнаруживался и в соединениях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [18], где предполагалось, что этот пик соответствует запрещенной рамановской моде $\text{LO } Eu$. Предполагается, что причина появления запрещенной полосы $\text{LO } Eu$ связана с разупорядочиванием и нарушением свойств симметрии для рассеяния LO -фонона [19, 20]. Действительно, структурный беспорядок может быть обнаружен в твердых растворах или на поверхности некоторых наноструктур. Очевидно, именно неупорядоченность поверхности 1-мерного металл-оксидного наноматериала может приводить к нарушению свойств симметрии рассеяния LO -фонона.

В отличие от гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита (Fe_3O_4), полосы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) не очень четко определены, и ширина полосы, по-видимому, зависит от подготовки образца, поскольку она напрямую связана со степенью кристалличности материала [16]. Тем не менее рамановский спектр маггемита может быть охарактеризован пятью весьма широкими полосами 350 см^{-1} , 512 см^{-1} , 664 см^{-1} , $726\text{--}740\text{ см}^{-1}$, 1330 см^{-1} [12, 21].

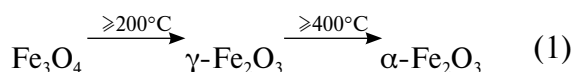
Пик $1320\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ может быть второй гармоникой пика гематита 611 см^{-1} . Однако возникает вопрос, почему интенсивность полосы второй гармоники 1320 см^{-1} больше, чем интенсивность пика 611 см^{-1} (интенсивность второй гармоники должна быть меньше интенсивности первой рамановской полосы). Очевидно, в полосе 1320 см^{-1} , регистрируется суммарная интенсивность 2 полос: 2 гармоники гематита и маггемита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные спектры образцов показывают наличие оксидов железа, процентное содержание которых закономерно увеличивается с повышением температуры отжига. Очевидно, с ростом температуры поверхность металла покрывается все большим количеством кристаллических оксидов железа: гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетитом (Fe_3O_4) и маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Поверхностное окисление железа в присутствии кислородсодержащей атмосферы при $100\text{--}300^\circ\text{C}$ как правило приводит к образованию слоя оксида железа в виде Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [12, 22]. В нашем случае преимущественно наблюдаемой фазой является Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), что наблюдается для спектров КР образца, отожженного при $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Кроме того, при этой температуре также регистрируются пики, относящиеся к E_g колебательным модам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, хотя их относительная интенсивность невелика.

При росте температуры от 200° до 300°C интенсивность пика магнетита падает, а пика маггемита растет, что объясняется тем, что магнетит Fe_3O_4 превращается в наиболее термодинамически стабильную фазу оксида железа – гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) через промежуточную стадию образования маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [12]:



Эти превращения в условиях окружающей среды хорошо изучены. Первое превращение, то есть из Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, начинается при достаточно умеренной температуре $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$, предположительно из-за их сходных кристаллических структур. Фазовое превращение $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ требует более высокой температуры, так как их кристаллические структуры совершенно различны.

Отжиг при 200°C связан с упорядочением оксидной структуры (рис. 2, 3). Это подтверждается тем, что помимо основной полосы магнетита 669 см^{-1} удается идентифицировать два низкоинтенсивных пика $290\text{--}300\text{ см}^{-1}$ и $400\text{--}411\text{ см}^{-1}$, связанных с наличием частично окисленного магнетита в виде гематита, хотя при данной температуре его количество незначительно. Что касается возможности низкотемпературного формирования маггемита, считается, что при температурах ниже $150\text{--}200^\circ\text{C}$ это маловероятно [12]. Однако при температуре 200°C зарегистрированы полосы как магнетита (669 см^{-1}), так и слабая полоса маггемита ($730\text{--}740\text{ см}^{-1}$) (рис. 3). Но маггемит по уравнению (1) формируется из магнетита при температурах выше 200°C [12], поэтому остается предположить, что в нашем случае для наноразмерных оксидных материалов формирование маггемита из магнетита начинается при более низких температурах. Действительно, окисление магнетита до маггемита может протекать с невысокой скоростью и при комнатной температуре. Однако ниже $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ отмечается кинетическое торможение окислительной реакции вследствие перестройки кристаллической решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому первые заметные признаки окисления магнетита наблюдаются при $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$, когда подвижность частиц является достаточной для их перемещения в кристаллический решетке. Однако заметное окисление начинается только при $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$. Выше $500^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$ скорость окисления магнетита довольно высокая и уже может образоваться чистый гематит.

Действительно, при температурах $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ и даже ниже могут протекать локализованные на поверхности сферических частиц железа топочимические реакции формирования маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из магнетита Fe_3O_4 . Реакция (1) является экзотермической [23, 24], что может приводить к росту температуры в локальных точках поверхности частиц и результирующему ускорению реакции. Кроме того в [25, 26] было показано, что с падением размеров наночастиц магнетита скорость первой реакции уравнения (1) существенно

растет, что связано с ослаблением диффузионных ограничений данных реакций. Более того, в [24] методами TG/DTG/DSC — оксидирования было прямо показано, что преобразование магнетита в маггемит может начинаться в процессе низкотемпературного отжига ($80^\circ\text{--}150^\circ\text{C}$) наночастиц магнетита на воздухе. В настоящее время экспериментально доказана возможность прямого формирования при данной температуре тонкого подслоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на границе магнетита и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Дискуссия по данному вопросу началась очень давно [27]. Электрохимическое доказательство наличия слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ между магнетитом и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ было предложено еще в [28]. В работе [29] регистрировалось формирование тонкого промежуточного слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ между магнетитом и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (350°C , 20 Торр, 2 ч). При этом основным компонентом оксидного слоя был $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исходя из наших ранних данных ИК-спектроскопии [30] также можно заключить о наличии тонкого слоя фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при атмосферном низкотемпературном окислении железа.

Дальнейшее окисление частиц железа при более высоких температурах приводит к образованию кристаллического Fe_3O_4 , его трансформации в маггемит и далее в фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В целом полоса фазы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) растет только до 300°C (рис. 3), а его количество, по-видимому, практически не меняется при 400°C . Сравнивая полосы, описывающие магнетит и гематит, можно видеть, что превращение магнетита-маггемита в кристаллический гематит начинается при температурах от 300°C до 400°C , но полное превращение не происходит при 500°C . Полоса с волновым числом 669 см^{-1} (присущая магнетиту) регистрируется для образцов, отожженных не только при $200^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$, но и с небольшой интенсивностью — при 400°C и даже при 500°C . Поэтому можно предположить, что железо, поступающее из металлического ядра частицы к внутренней границе металл-оксид медленно окисляется до магнетита Fe_3O_4 и далее до маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Полное превращение магнетита и маггемита в гематит происходит при температурах выше 500°C , что хорошо согласуется с данными фазовых переходов оксидов железа [31].

Для проверки сделанных предположений об изменении соотношения оксидных фаз в оксидном слое на окисляемой частице использовали изменения относительных интенсивностей КР-полос поглощения индивидуальных фаз оксидов в полученных спектрах для различных температур окисления. На рис. 4 приведены рассчитанные

из спектров (рис. 3) кривые соотношения интенсивностей полос магнетита (669 см^{-1}), маггемита (740 см^{-1}) и гематита (221 см^{-1}) при разных температурах. Видно, что максимальная скорость роста фазы магнетита реализуется при температуре 300°C . Далее скорость роста фазы магнетита при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ тормозится и падает, окисление идет преимущественно за счет роста фазы гематита. Существенно, что начало падения интенсивности полосы магнетита совпадает по температуре ($200^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$) с началом роста маггемитовой и гематитовой фаз. Очевидно в интервале температур $200^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ реализуется падение толщины подслоя магнетита, связанное с реакцией окисления магнетита до маггемита. Фаза маггемита в свою очередь окисляется до гематита. При этом постоянное содержание фазы маггемита поддерживается в динамическом равновесии реакциями окисления магнетита и маггемита. Очевидно, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ быстро формируется на поверхности в виде микрокристаллитов и растет на поверхности зерен Fe_3O_4 за счет трансформации магнетита через промежуточный слой маггемита [32].

Очевидно при термической обработке при 300°C и выше формируемые микрокристаллиты гематита растут в радиальном направлении как 1-мерные кристаллиты-нанонити гематита, формирующие корону, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Причина радиального роста наноусов гематита при окислении железа может быть связана с автолокализацией топохимической реакции формирования маггемита на межфазной

границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие вискры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

С ростом температуры и времени окисления частицы железа трансформируются в многослойные металл-оксидные короначастицы, состоящие из металл-оксидного ядра и короны вытянутых кристаллических $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наноусов, растущих перпендикулярно к поверхности частиц. Рост наноусов гематита продолжается до полного окисления металлического ядра.

ВЫВОДЫ

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы морфология и состав металл-оксидных частиц железа диаметром $0.5\text{--}1\text{ мкм}$ на стеклянной подложке после термического окисления в диапазоне температур $100\text{--}600^\circ\text{C}$ в нормальных атмосферных условиях. Согласно полученным экспериментальным результатам, состав оксидной оболочки, покрывающей частицы железа, существенно изменяется с изменением температуры отжига. Термообработка при $100^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ приводит к преимущественному образованию на поверхности частиц железа смеси Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с небольшим количеством $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а отжиг при более высоких температурах приводит к дальнейшему окислению железа, а также фазовому превращению Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в наиболее термодинамически стабильную форму оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

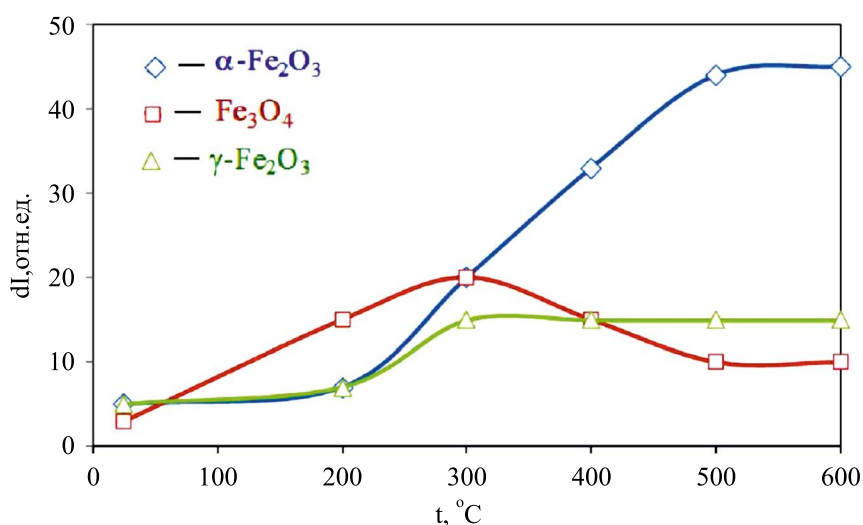


Рис. 4. Изменение интенсивности спектральных линий гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (221 см^{-1}), магнетита Fe_3O_4 (669 см^{-1}) и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (740 см^{-1}) с температурой окисления частиц железа.

При термической обработке при 300°C и выше наблюдается локализация реакции формирования гематита: из сферических микрочастиц железа в радиальном направлении начинают расти 1-мерные нанонити гематита, формирующие корону, что сопровождается депассивацией и ускорением роста оксидного слоя. Предположено, что причина радиального роста наноусов гематита при окислении железа связана с автолокализацией топохимической реакции формирования маггемита на межфазной границе магнетит-гематит и механохимическим ускорением транспорта металла в растущие висеры гематита за счет перепада внутренних напряжений в растущем оксидном слое.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ogale S.B. (ed.). Thin films and heterostructures for oxide electronics. — Springer Science & Business Media, 2005.
2. Andrievskii R.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. № 5. P. 528–540.
3. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.Л. Закономерности топохимических реакций. Минск: “Наука и техника”, 1976. 264 с.
4. Popp J., & Mayerhöfer T. (Eds.). Micro-Raman Spectroscopy: Theory and Application. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 2020.
5. Котенев В.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 1. С. 73–79.
6. Kotenev V.A., Vysotskii V.V. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019, V. 55, P. 880–887.
7. Kotenev V.A., Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Roldugin V.I., Tsivadze A.Yu. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. № 6. P. 792–796.
8. Golgoon A., Aliofkhazrae M., Toorani M. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. P. 192–221.
9. Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Рыбкина А.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 6. С. 670–680.
10. Fu Y., Chen J., Zhang J. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 350. P. 491.
11. Kotenev V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Y. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. № 5. P. 825–831.
12. Jubb A.M., Allen H.C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. № 10. P. 2804–2812. <https://doi.org/10.1021/am1004943>.
13. Bersani D., Lotticil P.P., Montenero A. // *J. Raman Spectrosc.* 1999. V. 30. P. 355–60.
14. Srivastava M., Ojha A.K., Chaubey S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 500. P. 206.
15. Gilbert D.A., Olamit J., Dumas R.K., et al. // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 11050.
16. de Faria D.L.A., Venancio Silva S., De Oliveira M.T. // *J. Raman Spectrosc.* 1997. V. 28. P. 873–878.
17. Martin T., Merlin R., Huffman D., Cardona M. // *Solid State Commun.* 1977. V. 22. P. 565–567.
18. Xu Y.Y., Zhao D., Zhang X.J., Jin W.T., Kashkarov P., and Zhang H. // *Physica E*. 2009. V. 41. P. 806.
19. McCarty K.F. // *Solid State Communications*. 1988. V. 68. P. 799.
20. Chernyshova I.V., Hochella M.F., Madden A.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1736.
21. Hanesch M. // *Int. J. Geophys.* 2009. V. 177. P. 941–948.
22. Wang C.M., Baer D.R., Amonette J.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8824–8832. <https://doi.org/10.1021/ja900353f>.
23. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*. 2020. V. 56. № 4. In press.
24. Stoia M., Istrate R., Pacurariu C. // *J. Therm. Anal. Calorim.* // Publ. on-line 24 March 2016, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5393-y>
25. Khan U.S., Amanullah, Manan A. et al. // *Materials Science-Poland*. 2015. V. 3. P. 278–285.
26. Mürbe J., Rechtenbach A., Töpfer J. // *Materials Chemistry and Physics*. 2008. V. 110. № 2–3. P. 426–433.
27. Окисление металлов. Под ред. Бенара Ж.. М.: Металлургия. 1969. Т. 2. 444с.
28. Sewell P.B., Cohen M. // *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. P. 508.
29. Ramasubramanian N., Sewell P.B., Cohen M. // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. N1. P. 12.
30. Kotenev V.A., Sokolova N. P., Gorbunov A. M., A. Yu. Tsivadze // *Protection of Metals*. 2007. V. 43. № 6. P. 567–571.
31. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 2003.
32. Kotenev V.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. P. 969–975.
33. Velde B. and Couty R. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987. V. 94. P. 238–250.
34. Lee J.-H. // *Sensors and Actuators*. 2009. V. B140. P. 319–336.