НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 11, с. 1202–1206

УДК 546.72:54.027:536.413.2

ЛИНЕЙНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

© 2021 г. Ю. С. Белозеров[1, *], А. В. Князев[2], Б. Н. Кодесс[3], А. С. Шипилова[2], М. О. Стешин[1], О. Ю. Трошин[1, 2], А. Д. Буланов[1, 2]

[1]Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

[2]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

[3]Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, ул. Озерная, 46, Москва, 119361 Россия

*e-mail: belozerov@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.
После доработки 30.06.2021 г.
Принята к публикации 01.07.2021 г.

Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения (ЛКТР) образцов железа с естественным изотопным составом (^{nat}Fe) и обогащенного по изотопам ^{56}Fe (99.945 мас. %) и ^{57}Fe (90.954 мас. %) определена методом рентгеновской дилатометрии в диапазоне температур 173–433 K. Обнаружено, что значение ЛКТР при низких температурах выше для изотопа ^{57}Fe. При повышении температуры до диапазона 368–433 K значения ЛКТР для образцов различного изотопного состава сближаются.

Ключевые слова: изотопы железа, примесный состав, тепловое расширение, изотопный эффект

DOI: 10.31857/S0002337X21110026

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к физическим и химическим свойствам изотопов продолжает привлекать большое внимание с фундаментальной и прикладной точек зрения. Получение и исследование свойств изотопно обогащенных простых веществ и их соединений являются активно развивающимся направлениями химии и материаловедения. Известно, что термодинамические свойства твердых веществ могут зависеть от изотопного состава вещества. В [1] установлено, что температура плавления образцов германия различного изотопного состава убывает с возрастанием массы основного изотопа; при сравнении параметров элементарной ячейки природного селена с моноизотопным ^{80}Se наблюдается различие в 0.002–0.005% при температуре от 173 до 293 K [2]. Для металлического лития разница в параметрах кристаллической решетки ^{6}Li и ^{7}Li меньше [3], однако разница коэффициентов теплового расширения (КТР) заметная и достигает максимума при 130 K (8.3%), при дальнейшем повышении температуры она уменьшается.

Для железа сведения о различии физико-химических свойств изотопов в литературе крайне ограничены, несмотря на широкое применение изотопа ^{57}Fe для анализа магнитного состояния различных материалов. В работе [4] изучались процессы окисления образцов природного железа и обогащенного по изотопу ^{57}Fe до 95.1 мас. % в виде фольги различной толщины. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание кислорода на поверхности ^{57}Fe находится ниже предела обнаружения метода (1×10^{-2} ат. %), в отличие от образцов природного железа (10–13 ат. %). Авторы [4] предполагают, что вероятной причиной различного содержания кислорода на поверхности образцов железа с различным изотопным составом является различие магнитных моментов ядер изотопов ^{56}Fe и ^{57}Fe (0 и $+4.9 \times 10^{-5}\,\mu_B$ соответственно [5]).

Основным способом разделения и получения изотопов железа является газовое центрифугирование пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ [6]. Этим способом удается получить все стабильные изотопы железа с изотопной чистотой не менее 99.9% [7]. Содержание примесей в изотопно обогащенном карбониле железа не превышает 3×10^{-3} мас. %. Однако при последующем выделении изотопно обогащенного железа происходит

его загрязнение примесями углерода и кислорода. Эти примеси могут быть удалены такими методами, как зонная плавка [8, 9], вакуумная дистилляция [10], рафинирование в водороде [11, 12]. Рафинирование в водороде в течение 300 ч позволяет снизить содержание примесей углерода и азота до 10^{-7} мас. %, кислорода до 10^{-4} мас. %, серы до 10^{-5} мас. %. При отжиге в водороде одновременно с очисткой происходит и увеличение размера зерен железа [12], что может влиять на дифракционную картину.

Наиболее распространенными примесными элементами в железе, имеющем практическое применение, являются углерод, кислород, кремний, сера, фосфор, алюминий, марганец, никель и др. Согласно [13], газообразующие примеси (C, O, N, S) изменяют характеристики кристаллической решетки железа и, как следствие, влияют на структурно-чувствительные свойства магнитомягких материалов (коэрцитивную силу и магнитную проницаемость). В работе [14] исследовались механизмы перераспределения примеси углерода в кристаллической решетке железа с течением времени. В работе [15] показано, что железо при комнатной температуре может содержать растворенный водород в количестве до 0.0166 ат. %. Таким образом, при изучении влияния изотопного состава на свойства простого вещества железа необходимо уделять внимание его химической чистоте, тождественности процедур получения и предварительной обработки.

Величина КТР зависит от особенностей электронной структуры и динамики решетки [16, 17]. При переходе от низких к высоким температурам преобладание электронного вклада сменяется преобладанием решеточного; в то же время магнитный вклад, обусловленный разориентацией спинов электронов, повышается при низких температурах, что особенно важно при анализе данных для изотопов железа, которые различаются по магнитным свойствам и заполнению электронных оболочек. Существует большое количество работ, посвященных определению значений линейного коэффициента теплового расширения (**ЛКТР**) природного железа. Результаты сравнения данных с использованием различных дилатометрических методов приведены в [16].

В данной работе для оценки изотопического эффекта методами рентгеновской дилатометрии впервые в диапазоне температур 173–433 K определены ЛКТР образцов, обогащенных изотопами ^{56}Fe (99.945 мас. %) и ^{57}Fe (90.954 мас. %), а также для природного железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений использовались образцы ^{nat}Fe и ^{56}Fe, переплавленные из порошков в вакуумной электродуговой печи с медным подом и вольфрамовым расходуемым электродом. Образцы ^{57}Fe предоставлены фирмой “Изотоп” и представляли собой гранулы массой 50–60 мг. Дополнительная очистка всех образцов железа проводилась методом высокотемпературного рафинирования в водороде марки “Б” (чистота 99.9999%) при температуре 1100°C в течение 12 ч.

Обзорный анализ примесного состава железа проводили на установке ЭМАЛ-2 методом лазерной масс-спектрометрии с фотографической регистрацией. Предварительно проводилась очистка поверхности сплошным сканированием проб лазерным лучом. Масс-спектры регистрировались на фотопластины Ilford Q2. Разрешающая способность масс-анализатора в области средних масс составляла ~3500. Количественная обработка спектров выполнялась на микрофотометре G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena. Пределы обнаружения примесей металлов составляют 10^{-6}–10^{-4}%, газообразующих примесей – 10^{-2}%. Стандартное отклонение не превышало 4%.

Изотопный состав образцов железа определяли на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Element 2 (ThermoFinnigan, Bremen, Германия). Образцы анализировались в виде азотнокислых растворов с конечной концентрацией 1 мкг/г по основному изотопу. Регистрацию изотопов железа проводили в режиме среднего разрешения (~4000) для исключения полиатомных наложений.

Рентгеновская дилатометрия проведена для образцов в виде фольги толщиной 0.3 мм. Измерения проведены с использованием температурной приставки Anton Paar к рентгеновскому дифрактометру Shimadzu XRD-6000 (Cu$K\alpha$-излучение) в интервале 173–433 K. Исходные значения для расчетов ЛКТР определены по методике [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Примесный состав образцов железа после отжига в водороде приведен в табл. 1. Видно, что содержание большинства определяемых примесей в исследуемых образцах железа находится на сопоставимом уровне. Наиболее велико содержание примеси кислорода в образцах ^{nat}Fe и ^{56}Fe (на уровне 10^{-1} мас. %) и ^{57}Fe (10^{-2} мас. %). В отличие от образцов ^{nat}Fe и ^{57}Fe в образце ^{56}Fe наблюдается небольшое содержание примеси меди. Наиболее вероятный источник примеси – медный под, использованный при переплавке образцов. В то же время ее содержание не превышает 1.3 мас. %, что может привести только к незначительному изменению абсолютного значения параметра решетки и должно пренебрежимо мало сказываться на температурной зависимости ЛКТР при использо-

Таблица 1. Содержание примесей химических элементов в образцах железа ^{nat}Fe, ^{56}Fe и ^{57}Fe после отжига

Элемент	Содержание примеси, мас. %			Элемент	Содержание примеси, мас. %		
	^{nat}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe		^{nat}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe
C	$\leq 5 \times 10^{-2}$	8×10^{-3}	2×10^{-3}	K	$<1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}
N	$\leq 1 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-2}$	Ca	3×10^{-4}	7×10^{-3}	4×10^{-4}
O	0.3	0.2	2×10^{-2}	Ti	$<4 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}
Mg	2×10^{-4}	$<4 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-4}$	Cr	1×10^{-3}	$<1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
Al	–	2×10^{-4}	1×10^{-4}	Mn	$<2 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-4}$
Si	0.5	3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	Co	$<1 \times 10^{-4}$	8×10^{-4}	$<2 \times 10^{-4}$
P	4×10^{-2}	1×10^{-2}	$<3 \times 10^{-4}$	Ni	5×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-4}
S	–	1×10^{-3}	1×10^{-3}	Cu	5×10^{-3}	1.3	2×10^{-2}
Cl	2×10^{-4}	3×10^{-4}	$<8 \times 10^{-4}$	Zn	5×10^{-3}	$<1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

Таблица 2. Содержание изотопов в образцах железа

Образец	*C*, мас. %			
	^{54}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe
^{nat}Fe [22]	5.843 ± 0.027	91.758 ± 0.062	2.118 ± 0.013	0.281 ± 0.026
^{56}Fe	0.004 ± 0.001	99.945 ± 0.002	0.040 ± 0.001	0.011 ± 0.004
^{57}Fe	0.010 ± 0.004	3.632 ± 0.050	90.954 ± 0.300	5.404 ± 0.300

вании рентгеновской дилатометрии. Результаты определения примесного состава позволяют уверенно сопоставлять температурные зависимости ЛКТР образцов разных изотопов.

Изотопный состав образцов ^{56}Fe и ^{57}Fe представлен в табл. 2; изотопный состав природного железа приведен по данным [19].

Температурные зависимости КТР изотопных разновидностей железа определены по температурным зависимостям параметра кристаллической решетки:

$$\alpha = \frac{1}{a}\frac{da}{dT}, \quad (1)$$

где α – т.н. истинный линейный КТР, a – параметр кристаллической решетки, T – температура. Результаты приведены на рис. 1 и в табл. 3. В аналитическом виде зависимость ЛКТР α от T можно записать как

$$\alpha(^{56}\text{Fe}) = 3.29\times10^{-8}T - 3.34\times10^{-6}, \quad (2)$$

$$\alpha(^{nat}\text{Fe}) = 2.35\times10^{-8}T + 5.83\times10^{-8}, \quad (3)$$

$$\alpha(^{57}\text{Fe}) = 1.76\times10^{-8}T + 2.65\times10^{-6}. \quad (4)$$

В методах арбитражной дифракционной (особенно рентгеновской) дилатометрии измеряется расширение элементарной ячейки вещества. Влияние дефектов, возникающих до или в ходе приготовлении образцов, намного меньше, чем в других методах макродилатометрии. В результате появляется возможность более адекватно рассматривать решеточные (ядерные) и электронные вклады. Эти методы позволяют трактовать результаты измерений в низкотемпературном диапазоне.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что при низких температурах, вплоть до 368 K, КТР ^{57}Fe выше, чем ^{nat}Fe и ^{56}Fe, при $T > 368$ K раз-

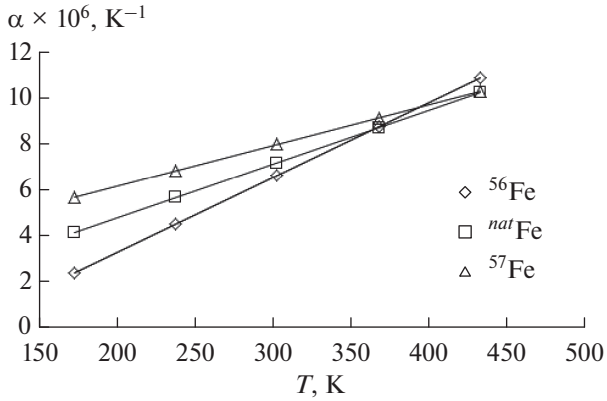

Рис. 1. ЛКТР железа в области температур от 173 до 433 K (зависимости получены из измерений параметра кристаллической решетки).

Таблица 3. ЛКТР образцов железа при различных температурах по данным рентгеновской дилатометрии

Образец	$\alpha \times 10^6$, K^{-1}				
	173 K	238 K	303 K	368 K	433 K
^{nat}Fe	4.12 ± 0.06	5.65 ± 0.07	7.18 ± 0.08	8.71 ± 0.10	10.24 ± 0.11
^{56}Fe	2.36 ± 0.03	4.50 ± 0.05	6.64 ± 0.09	8.78 ± 0.12	10.92 ± 0.13
^{57}Fe	5.70 ± 0.03	6.85 ± 0.03	8.00 ± 0.01	9.14 ± 0.01	10.29 ± 0.03

личие КТР становится минимальным. Отметим, что обнаруженный для железа изотопический эффект при низких температурах аналогичен таковому для некоторых других металлов, таких как литий и никель [3, 20].

Из сравнения энергии колебаний кристаллической решетки материалов с различным изотопическим составом [21] следует, что КТР тяжелого изотопа должен быть больше, чем легкого, при этом различие в значениях КТР увеличивается при уменьшении температуры из-за изменения соотношения вкладов в КТР.

В общем случае зависимость объема от температуры определяется нелинейными членами, которые отвечают за проявление ангармонизма. Ангармонизм, определяющий тепловое расширение кристаллической решетки, описывается параметром Грюнайзена, который также определяет зависимость частот от объема. Только в первом приближении для многих веществ этот параметр является постоянной величиной. Реально это одна из термодинамических характеристик состояния вещества, которая является средним значением нескольких отдельных параметров. Таким образом, адекватное описание КТР усложняется наличием разнонаправленных вкладов в модель Грюнайзена и может быть достигнуто в результате нахождения оптимального соотношения используемых термодинамических параметров Грюнайзена. Температурная зависимость также учитывается при использовании параметров, которые связывают КТР с различными вкладами в теплоемкость. В простейшем случае усредненный параметр Грюнайзена мал и считается постоянным, однако для переходных металлов он различен и его температурная зависимость определяется превалированием решеточного, электронного или спинового вклада. В работе [17] при рассмотрении электронных вкладов в КТР показано, что при пониженных температурах они могут преобладать. Квантовые эффекты для разных изотопов могут различаться из-за возникновения дополнительных особенностей распределения электронной плотности, связанных с различным заполнением электронных оболочек.

Магнитные явления в металлах также могут вносить заметный вклад в их тепловое расширение. Наиболее заметные изменения КТР наблюдаются вблизи точек Кюри и Нееля, когда происходит разрушение упорядоченной ориентации спинов электронов внутренних недостроенных оболочек. В работе [22] на основе данных КТР для природного железа была разработана теоретическая модель для получения электронно-магнитного, решеточного и магнонного вкладов в тепловое расширение и соответствующих параметров Грюнайзена.

Согласно [22], основным внутренним фактором, влияющим на изменение удельного объема системы, является перераспределение электронной и спиновой плотностей спин-активного иона переходного металла. Таким образом, несмотря на то что разница массы изотопов железа мала, изменение в электронной оболочке этих изотопов может привести к наблюдаемому различию температурной зависимости КТР. Приближение, описанное в [21], лучше согласуется с данными эксперимента, однако требует уточнения, например, после получения дополнительных данных и анализа вкладов в теплоемкость и магнитную восприимчивость при низких температурах образцов, обогащенных изотопами ^{57}Fe и ^{56}Fe.

Имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод в пользу той или иной модели. Однако представляется, что модель, предполагающая учет спиновой составляющей, лучше соответсвует этим данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дилатометрии впервые определены зависимости ЛКТР образцов железа различного изотопного состава (^{56}Fe, ^{57}Fe) в области 173–433 K. Вид полученных зависимостей согласуется с теоретическими представлениями.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской академии наук № 0095-2019-0008.

Авторы благодарят академика М.Ф. Чурбанова за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gavva V.A., Bulanov A.D., Kut'in A.M. et al.* Melting Point of High-Purity Germanium Stable Isotopes // Phys. B: Condens. Matter. 2018. V. 537. P. 12–14.
2. *Суханов М.В. и др.* Теплофизические свойства и кристаллическая структура особо чистого моноизотопного ^{80}Se // Докл. Академии наук. 2016. Т. 466. № 3. С. 302–305.
3. *Магомедов М.Н.* О тепловом расширении кристаллов изотопов лития // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. № 2. С. 238–241.
4. *Балдохин Ю.В. и др.* Окисление железа. Эффект различного изотопного содержания // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 8. С. 1188–1191. https://doi.org/10.7868/S0367676515080037
5. *Ludwig G.W, Woodbury H.H.* Magnetic Moment of ^{57}Fe // Phys. Rev. 1960. V. 117. № 5. P. 1286–1287. https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.1286
6. *Елисеев Е.В. и др.* Способ получения высокообогащенных изотопов железа: Заявка на изобретение RU 2005114795. № 2005114795/150; заявл. 14.05.2005; опубл. 20.11.2006, 1 с.
7. [Электронный ресурс]: http://www.ecp.ru Сайт ПО ЭХЗ (дата обращения: 15.06.2021).
8. *Ширяев В.И.* Электронно-лучевое зонное плавление железа // Матер. II республиканского совещ. "Получение, обработка и свойства чистых металлов". Харьков: ХФТИ, 1966. С. 60–65.
9. *Каменецкая Д.С., Мойш Ю.В., Пилецкая И.Б. Ширяев В.И.* Структура и свойства особо чистого железа и его сплавов // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 26–33.
10. *Ажажа В.М. и др.* Рафинирование железа физическими методами // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 2. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. С. 107–109.
11. *Stein D.F., Lo J.R., Seybolt A.U.* The Mechanical Properties of Iron Single Crystals Containing Less than 5 × × 10^{-3} ppm Carbon // Acta Metall. 1963. V. 11. № 11 P. 1253–1262. https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90114-7
12. *Каменецкая Д.С., Пилецкая И.Б., Ширяев В.И.* Железо высокой степени чистоты. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
13. *Bulanov V.Ya., Dorogina G.A.* Effect of Impurities in Iron Powders on the Physical Properties of Sintered Magnetically Soft Materials // Powder Metall. Met. Ceram. 1998. V. 37. № 11–12. P. 597–601. https://doi.org/10.1007/BF02680112
14. *Cheng L. et al.* Lattice Changes of Iron-Carbon Martensite on Aging at Room Temperature // Metall. Trans. A, 1991. V. 22. P. 1957–1967. https://doi.org/10.1007/BF02669863
15. *San-Martin A., Manchester F.D.* The Fe-H (Iron-Hydrogen) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. № 2. P. 173–184.
16. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
17. *Kodess B.N., Hope H.* Anomalous Thermal Expansion in Alpha-Titanium // Acta Crystallogr. Sect. A. 2015. V. 71. P. 316. https://doi.org/10.1107/S205327331509525X
18. *Knyazev A.V., Zakharchuk I., Lähderanta E. et al.* Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn and Ni–Zn–Co Ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 435. P. 9–14. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.074
19. *Beard B.L., Johnson C.M.* High Precision Iron Isotope Measurements of Terrestrial and Lunar Materials // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 11/12. P. 1653–1660. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00089-7
20. *Коган В.С.* Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел // Успехи физ. наук. 1962. Т. 78. № 4. С. 579–617.
21. Изотопы / Под ред. Баранова В.Ю. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. 728 с.
22. *Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г.* Роль ангармонизма в системах со спиновым кроссовером // Физика низких температур. 2016. Т. 42. № 6. С. 644–654.