

Н. Д. ДАНКОВ и Н. А. ШИШАКОВ

ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ. I

(Представлено академиком В. А. Кистяковским)

Путем электронографического исследования оксидных пленок на железе установлены условия образования различных оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) на его поверхности. Для оксидной пленки, возникающей при комнатной температуре, установлена кристаллическая структура. Вместе с тем найдено, что возникающие при комнатной температуре кристаллы окиси находятся в определенном ориентационном отношении к поверхностным кристаллам железа. На основе экспериментальных и литературных данных проведено обсуждение вопроса о строении и механизме образования оксидных пленок на металлах, что позволило сделать ряд обобщений.

I. Введение

Известно, что все металлы при достаточно длительном соприкосновении с воздухом химически взаимодействуют с кислородом даже при комнатной (и ниже) температуре. Это взаимодействие приводит к образованию оксидных пленок разнообразных типов. Наличие таких пленок имеет фундаментальное значение в явлениях коррозии их с активными газами и жидкостями. Отрицательная роль оксидных пленок на металлических катализаторах также обращает на себя внимание. Наконец, поведение металлических и сложных катодов электронных ламп и фотоэлементов при наличии на их поверхности оксидных пленок является предметом внимательного исследования.

Опыт показывает, что металлы, соприкасавшиеся с воздухом, более коррозионно-устойчивы (пассивны); в некоторых случаях электронная эмиссия их поверхности падает после соприкосновения с воздухом; иногда наблюдается и обратное явление — эмиссия возрастает. И пассивность и изменения в электронной эмиссии находят себе объяснение при допущении образования оксидной пленки на поверхности.

Существование оксидных пленок на металлах, находившихся в соприкосновении с воздухом, в настоящее время представляет собой реальность, в которой вряд ли можно сомневаться.

Высказанная Фарадеем ⁽¹⁾ мысль об оксидной пленке на обработанном концентрированной азотной кислотой железе, объясняла явление пассивности. Так как присутствие невидимой оксидной (пассивирующей) пленки не могло быть констатировано прямыми методами, то идея Фарадея долго сохраняла свой гипотетический характер. Это обстоятельство позволило ряду исследователей ⁽²⁾ в разные периоды времени (с 1900 по 1921 гг.) объяснять пассивное состояние металлов с помощью разнообразных предположений, исключая существование невидимой пассивирующей пленки оксидов.

В работах акад. В. А. Кистяковского⁽³⁾ пленочная гипотеза пассивностишла себе развитие. В. А. Кистяковский, повидимому раньше других, еще в 1913 г., предположил образование оксидной пленки на металлах (Fe, Cr, Ni, Mg, Al) в случае соприкосновения их с кислородом^(4, 5); исходя из данных о поведении поверхности металлов в электрохимических и коррозионных явлениях, В. А. Кистяковский высказал предположение и о структуре пассивирующей оксидной пленки. По его мнению невидимая пленка представляла собой физически определенную фазу окисла металла в аморфном стекловидном состоянии. Вместе с Габером и Гольдшмидтом⁽⁶⁾ В. А. Кистяковский допускал, что пассивирующая пленка (например, на железе) способна проводить электрический ток. Указанные допущения о структуре и физических свойствах пассивирующей пленки вытекали из того обстоятельства, что употребляемые как электроды пассивированные металлические пластины пропускали электрический ток (металлическая проводимость), на них незаметны были видимые окислы металла (стекловидные окислы), а при нарушении пассивности тем или иным путем обнаруживались продукты коррозии: видимые (желтые, коричневые) окислы. Последнее явление протекает таким образом, что распространение видимых пятен — окрашенных окислов, например, железа, происходит от определенных центров, подобно тому, как это имело место при кристаллизации — разрастании зародыша. По мнению В. А. Кистяковского, здесь имеет место физический переход (кристаллизация) невидимого аморфного оксида в кристаллы видимого окисла металла.

Тамманн⁽⁷⁾ и после него Иванс⁽⁸⁾ считали, что пассивирующая пленка представляет собой одномолекулярный слой оксида, не составляющего физически ограниченной фазы; металлические атомы вместе с атомами кислорода, образующие такой «поверхностный оксид», принадлежат также к кристаллической решетке металла. Подобный тип «поверхностного оксида» был предположен Лангмюром⁽⁹⁾ при его исследованиях термоионной эмиссии вольфрама в присутствии следов кислорода. Эти представления нашли себе развитие в работах Де-Бура⁽¹⁰⁾ по исследованию первичных стадий окисления металлических поверхностей. Как Лангмюр, так и Де-Бур полагали, что на поверхности металла после соприкосновения ее с кислородом поверхностный слой атомов кислорода находится в состоянии, близком к ионному. Возникающий при этом двойной электрический слой обращен наружу отрицательной частью и поэтому препятствует эмиссии электронов (при термоионных и фотоэлектрических явлениях). Последнее обстоятельство может быть обнаружено из соответствующего падения тока электронов, что неоднократно и наблюдалось. Из дальнейшего будет видно, что представление о «поверхностном оксиде» имеет существенный интерес при анализе стадий окисления поверхности металлов. Однако, как это видно из данных структурного анализа, более подробно рассматриваемых ниже, окончательная стадия окисления поверхности металла при комнатной температуре приводит к более глубокому изменению поверхности металла, чем это предполагается в исследованиях Де-Бура и других. Данные фотоэлектрических измерений, опубликованные в двух работах Хантера⁽¹¹⁾, также свидетельствуют о сложности в изменениях поверхности при окислении, хотя и не дают определенных выводов о структуре пассивирующей оксидной пленки.

Некоторые указания о вероятной толщине оксидной пленки на

металлах имеются в работе Тамманна и Костера (¹²), которые вычислили с помощью своей диффузионной формулы окисления следующие величины для времени образования оксидной пленки толщиной в 14 Å на поверхности металлов при температуре окисления 15° и давлении кислорода в 1 атмосфере:

Металл	Fe	Cd	Sn	Pb	Zn	Ni
Время в сек.	0.05	0.13	0.15	0.42	0.88	0.95

Иванс (¹³), признавая существование оксидной пленки на железе, пытался вывести заключение о ее толщине методом изоляции ее от металла. Металлическое железо растворялось путем электролиза или без электролиза в иодном растворе, тогда как окисная пленка при этом не растворялась. Несмотря на ряд возможностей для изменения строения и степени окисления пленки во время операции ее изоляции, Иванс считал возможным определить толщину пленки величиной порядка 30 Å.

Фрейндлих с сотрудниками (¹⁴) исследовал оптическим путем в вакууме полученные зеркала железа и полагал, что после соприкосновения с воздухом образуется защитная пленка толщиной в 10 Å.

Вернон (¹⁵), а также Шикорр (¹⁶) и Ронсерэ (¹⁷) выводили присутствие защитной оксидной пленки из опытов уменьшения скорости коррозии металла, обработанного чистым (фильтрованным) воздухом.

Тронстэд (¹⁸) применил метод отражения поляризованного луча света для исследования таких пленок и полагал, что толщина пленки на железе не менее 20 Å.

Для других металлов (Al, Cr, Zn, Mg) также допускалось образование оксидной пленки при комнатной температуре. И именно для последних было впервые показано — уже электронографическим путем, что оксидные пленки, возникающие в очень короткий промежуток времени, представляют собой иногда хорошо выраженные кристаллические фазы. Такие данные были получены Штейнхейлем (¹⁹) для алюминия, Финчем и Кворелем (²⁰) для цинка, магния и алюминия, Бичингом (²¹) для алюминия и хрома. Для никеля это отмечено было Данковым (²²), так же как немного позже Ридмиллером (²³), изучавшим окисленные при комнатной температуре тонкие слои никеля, изготовленные путем конденсации паров металла в вакууме.

После неудачной попытки Боаса и Руппа (²⁴) установить структуру пассивирующей пленки на железе с помощью дифракции медленных электронов, казалось, что пленка окиси на железе очень тонка или даже — в согласии со взглядом Тамманна (⁷), Иванса (⁸) и других — представляет собой двумерное образование (одномолекулярный слой). Поэтому применение метода дифракции быстрых электронов для решения вопроса о структуре оксидной пленки на железе казалось невозможным или чрезвычайно затруднительным. Неопределенные результаты электронографического исследования шлифованного железа, с которым имели дело многие исследователи, поддерживали это мнение.

В конце 1936 г. в нашей лаборатории было намечено осуществить решение задачи о структуре пассивирующих пленок с помощью метода дифракции быстрых электронов. Мы исходили из ре-

результатов исследования Иванса (²⁵) коррозионных свойств клинообразного слоя окислов на железе, возникающего путем нагрева одного конца металлической пластинки и охлаждения другого в атмосфере воздуха. Было обнаружено, что некоторая средняя часть такого клинообразного слоя окислов оказалась значительно более пассивирующей, чем крайние ее части. Это устанавливалось с помощью капли раствора азотной кислоты, которая приходила к химическому взаимодействию с железом, недостаточно пассивированным находящейся на нем оксидной пленкой и, наоборот, не взаимодействовала с ним при достаточном пассивировании железа. Иванс объяснял это явление сравнительно большой толщиной пассивирующей пленки в средней части клина; при еще большей толщине пленки активность возвращалась ввиду появления на пленке трещин. Нами было предположено, что изучение структуры оксидной пленки, получаемой при более высокой температуре, чем комнатная, может пролить свет на строение пленки, возникающей при комнатной температуре. Это казалось тем более вероятным, что последовательное исследование различных участков клинообразного слоя окислов позволяло приблизиться как угодно близко к интересующему нас участку оксида. Вместе с тем было предположено исследовать окисленную поверхность пленок железа, полученных путем конденсации пара металла в вакууме на различных поверхностях.

Во время проведения экспериментальной части настоящего исследования, была опубликована работа Нельсона (²⁶), затрагивающая ряд вопросов, над которыми работали и мы. Откладывая сопоставление данных Нельсона с нашими данными до обсуждения результатов, отметим, что те и другие с достаточной четкостью свидетельствуют о наличии на поверхности железа (соприкасавшегося с воздухом) оксидной пленки, кристаллическая природа которой хорошо выражена.

II. Оксидные пленки на железе

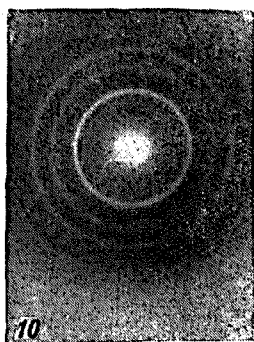
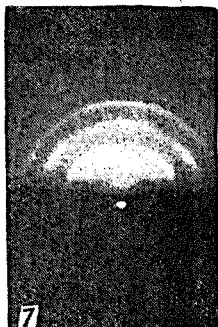
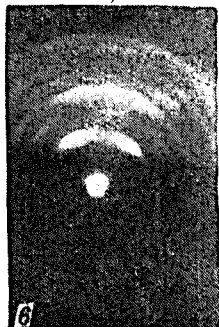
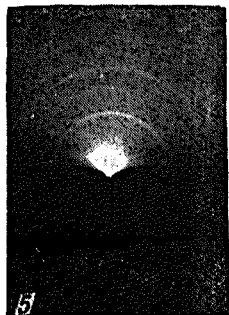
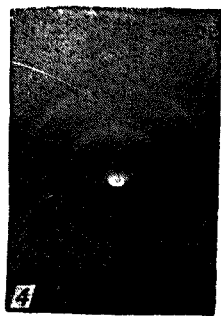
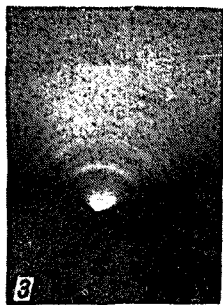
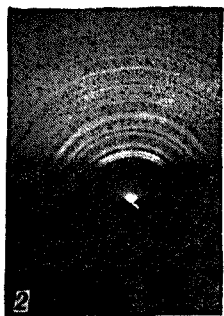
Настоящее исследование имело целью путем электронографических опытов выяснить природу и строение оксидной пленки на железе, возникающей в воздухе при комнатной температуре. Однако, ввиду указанного выше приема решения задачи исследованию подверглись также оксидные пленки, возникающие при более высоких температурах.

1. Экспериментальная обстановка

Для исследования был использован металлический электронограф с горячим катодом и тремя диафрагмами. Ускоряющее напряжение варьировалось между 30—45 kV, сглаживание напряжения осуществлялось с помощью конденсатора 0.125 μ F. В опытах применялся как способ «отражения», так и прохождения электронов. В каждом опыте электронографическая картина фиксировалась на пяти фото-снимках. Пары ртути вымораживались в ловушке с жидким воздухом.

При исследовании различных участков клиновидной пленки окислов был использован установочный механизм, позволявший осуществлять очень точные перемещения объекта по отношению к лучу.

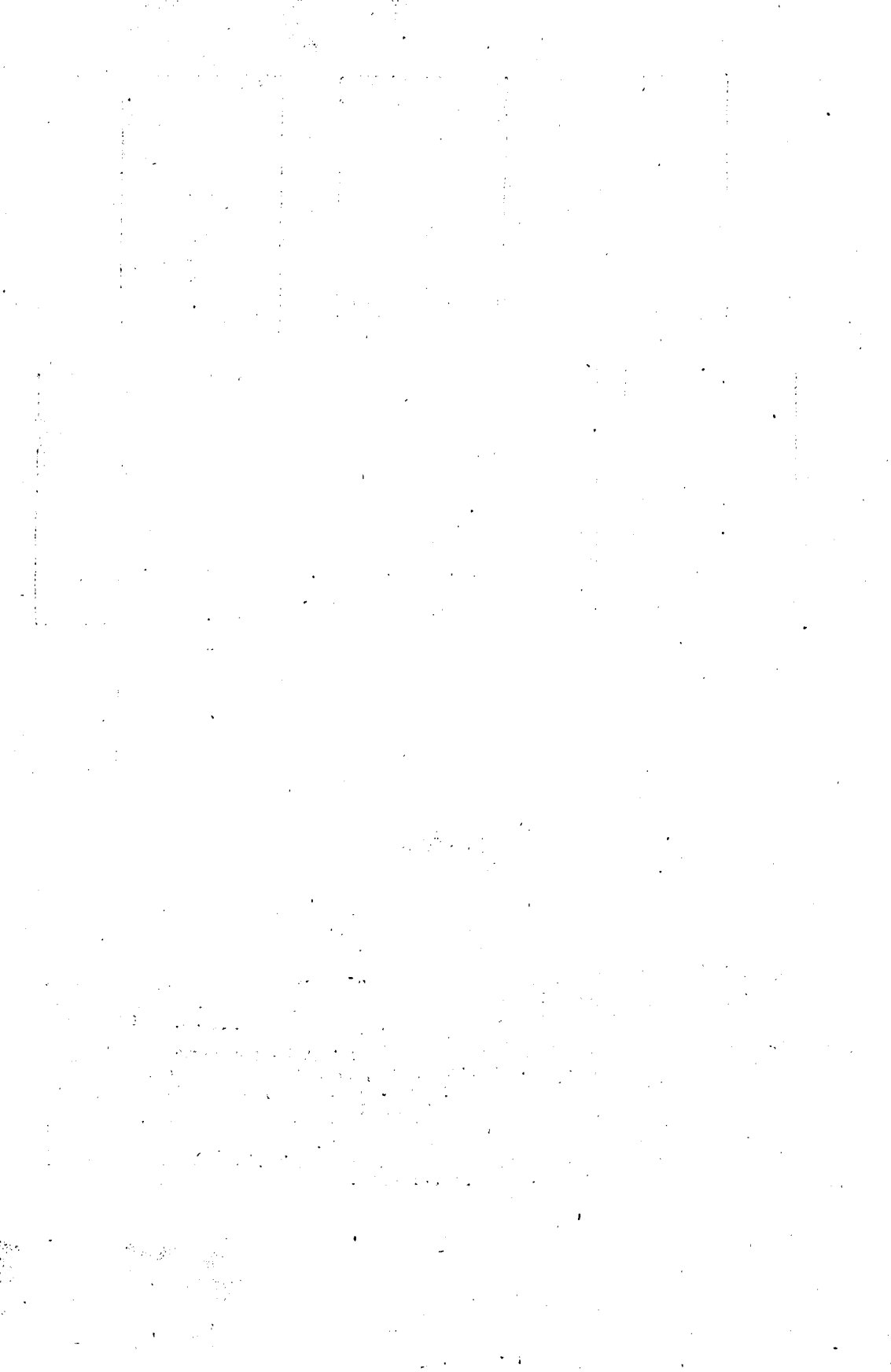
В большинстве опытов с массивным металлом образцы изготовлялись из железа «Армко». Пластинки толщиной 2 мм, шириной 10 мм и 50 мм длиной перед опытом тщательно очищались со всех сторон и подвергались последовательной обработке наждачной бумагой различной тонкости, иногда включая № 0000.



Фиг. 2—5. Электронограммы от различных областей клина, фиг. 2— α - Fe_2O_3 ; фиг. 3—смесь различных окислов; фиг. 4—смесь различных окислов со следами железа; фиг. 5—картина от железа с признаками дифракционных колец от окиси

Фиг. 6—8 электронограммы железа на слюде: фиг. 6—чистое железо с ориентацией кристаллов (ср. фиг. 9); фиг. 7 то же, но с присутствием более сильных отражений от первичной окиси; фиг. 8—мелкие, но ориентированные кристаллы

Фиг. 10—12. Электронограммы, полученные путем просвечивания пленок: фиг. 10—крупнокристаллическое железо; фиг. 11—мелкокристаллическое чистое железо; фиг. 12—смесь железа с преобладающим количеством кубической окиси



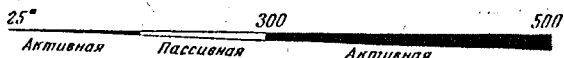
Пленки железа, конденсируемые из пара в вакууме, получались путем нагрева электрическим током спирали из железной проволоки (Кальбаум) толщиной 0.2 мм. Железо конденсировалось на поверхностях латуни, слюды, а в случае опытов прохождения электронов на целлюлоидной пленке, полученной из раствора целлюлоида в амилацетате с добавками ацетона.

2. Исследование клиновидной оксидной пленки

Непосредственно вслед за шлифовкой поверхности производилось окисление. Для получения клиновидных пленок один конец железной полоски нагревался до появления окалипы, в то время как другой конец находился в хорошем контакте с медным зажимом, иногда охлаждаемым проточной водой. Благодаря этому холодный конец образца сохранял свой металлический блеск. Между холодным и горячим концами всегда можно было наблюдать цвета побежалости различных оттенков.

Электронографирование получившихся таким образом поверхностей в их различных точках, производилось обычным в таких случаях способом. Следует подчеркнуть, что техника электронографирования в данных опытах позволяла получать достаточно четкие картины. Об этом свидетельствует наличие в большинстве электронограмм достаточно тонких линий. Отсюда следует, что появление на других электронограммах размытых линий зависит не от недостатков техники эксперимента, а от свойства самих пленок.

Напряжение оценивалось приближенно, так как точные значения длин волн во всех случаях удавалось получать при помощи использования линий известных окисей, что позволяло дальнейшие расчеты производить с достаточной точностью.



Фиг. 1. Схема клинообразного слоя окиси на железе

Серьезным осложнением была свойственная методу плоского шлифа особенность дифракционных картин, из-за которой трудно было делать точные измерения радиусов дуг. Однако, благодаря их обилию на многих электронограммах и благодаря достаточно большому общему количеству полученных электронограмм, удалось получить удовлетворительные средние величины.

В результате исследования различных участков клина были получены многочисленные серии электронограмм. Однако, полный анализ их был в сильной степени затруднен, ввиду наложения картин от различных окислов железа (а также от металлического железа), одновременно присутствующих в каждом участке клина. Поэтому мы рассмотрим ниже лишь некоторые характерные участки клина. На фиг. 1 такие участки схематически отмечены.

а) Область высоких температур

При 500—600° на поверхности железа наблюдается только одна окись $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Типичная электронограмма и результаты расчетов приведены на фиг. 2 и левой части табл. 1. Ошибка в определении междусетчатых расстояний была в данном случае менее 1%, благодаря чему между нашими и прецизионными рентгенографическими данными (Гаррингтон) получилось очень хорошее согласие.

Таблица 1

Брэгговские расстояния d по линиям на электронограммах

Наши результаты			Результаты Мийяке ¹			Разница %
Интенсивность	Индексы	d в Å	Интенсивность	Индексы	d в Å	
—	—	—	Слаб.	110	3.79	—
Сильн.	112	2.70	Сильн.	112	2.81	3.4
Средн.	107	2.51	»	107	2.56	2
»	102	2.21	»	210	2.25	2
—	—	—	Слаб.	200	2.09	—
Средн.	202	1.83	Сильн.	202	1.88	3
»	123	1.68	»	123	1.73	3
Слаб.	233	1.59	Слаб.	233	1.63	2.5
Оч. сильн. шир. {	103	1.47	Сильн.	103	1.51	} 2
—	112	—	»	112	1.48	
Слаб.	—	—	Средн.	224	1.38	—
»	234	1.30	Слаб.	233	1.33	2
»	202	1.25	»	202	1.28	2.5
Слаб. шир. {	114	1.20	»	114	—	—
Слаб.	134	1.14				
»	237	1.10			Средн.	2.5
Слаб. шир.	204	1.05				
Слаб.	235	0.99				
Средн.	125	0.95				
Слаб.	115	0.91				
»	145	0.88				
Средн.	505	0.84				
Слаб. шир. {	246	0.80				
Слаб.	126	0.76				
Оч. слаб. шир. {	116	0.73				
Средн.	237	0.70				
Оч. слаб.	247	0.67				
»	406	0.65				
Слаб.	338	0.63				
Оч. слаб.	307	0.61				
»	167	0.59				
Оч. слаб. шир. {	128	0.56				
	488					
	118					

При температурах $\sim 400^\circ$ картина в основном остается той же самой, но наличие двух лишних отражений говорит о присутствии некоторой второй фазы. Соответствующие данные представлены в табл. 2, где также приводятся данные для заведомой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (полученной путем длительного окисления железа), которой отвечает электронограмма фиг. 2 и табл. 1. Там же приведены межплоскостные расстояния для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4).

Очевидно, подавляющее большинство линий принадлежит окиси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Более внимательное рассмотрение численных данных приводит к заключению, что наряду с линиями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствуют также и линии Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые, как известно (27), без весьма детального исследования неотличимы друг от друга ввиду одинаковости постоянной решетки ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8.4\text{Å}$) и близких

¹ О работе Мийяке (40) см. на стр. 1238.

Таблица 2

Интенсивности	Радиусы в мм	d в Å	Линии окиси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d в Å	Линии окиси Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	d в Å
Средн.	5.7	2.8	Сильн.	2.70	Сильн.	2.98
Сильн.	6.4	2.53	Средн.	2.51	Очень сильн.	2.52
Средн.	7.2	2.25	»	2.21	—	—
»	7.6	2.13	—	—	Средн.	2.12
»	8.7	1.86	Средн.	1.83	—	—
Сильн.	9.6	1.69	»	1.68	Сильн.	1.72
Средн.	10.2	1.59	Слаб.	1.59	Средн.	1.60
Оч. сильн. . . .	11.1	1.47	Очень сильн.	1.47	Очень сильн.	1.47
Средн.	12.3	1.31	Слаб.	1.30	—	—
Слаб.	12.8	1.26	»	1.25	Слаб.	1.275
Средн.	13.8	1.18	Двойн.	1.20	Дальше следуют очень слабые линии	—
»	15.0	1.08	Слаб.	1.14	—	—
»	15.8	1.02	»	1.10	—	—
»	16.8	0.96	»	1.05	—	—
»	17.2	0.94	Средн.	0.99	—	—
»	18.1	0.90	Слаб.	0.95	—	—
»	19.0	0.85	»	0.91	—	—
»	19.8	0.81	Средн.	0.88	—	—
»	20.6	0.80	Слаб.	0.82	—	—
»	21.7	0.75	Двойн.	0.80	—	—
Слаб.	23.4	0.69	Двойн.	0.76	—	—
»	24.8	0.65	Средн.	0.73	—	—
Оч. слаб. . . .	26.5	0.61	Двойн.	0.70	—	—
»	28.0	0.57	Двойн.	0.66	—	—
				0.65	—	—
				0.63	—	—
				0.61	—	—
				0.58	—	—
				0.56	—	—

друг к другу значений интенсивности. О присутствии окиси типа шпинели говорит наличие лишней линии $d=2.13$. Остальные более сильные линии совпадают с линиями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для того, чтобы удостовериться в правильности этих утверждений, достаточно ограничиться рассмотрением первых десяти строк таблицы, в которых содержатся данные для наиболее ярких и характерных линий.

б) Область средних температур (250—350°)

Эта область содержит также смесь окислов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 (или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Характерная картина, относящаяся к среднему участку этой области, дана на фиг. 3. Замечательно то, что большинство линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в этом случае расширяется, причем некоторые линии, общие для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а именно отражения от плоскостей с брэгговскими расстояниями $d_1=2.51$ и $d_2=1.47$, в значительной мере усиливается. Из этого следует сделать заключение, что в смеси окислов, имеющих место в этом участке клина, начинает преобладать кубическая окись (Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В электрограммах можно также заметить наличие некоторой прерывистости дуг, что говорит об ориентации кристаллов.

в) Область низких температур (от комнатной до ~200°)

Эту область можно поделить на две части. Поверхность этого участка клина сохраняет металлический блеск без каких-либо побе-

жалостей. Более высокой температуре отвечает преимущественное присутствие линий Fe_3O_4 (или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при небольшой интенсивности линий α -железа, находящегося под слоем окислов. Низким температурам отвечает обратная картина, т. е. линии α -железа достаточно хорошо выражены, тогда как линии окиси ослаблены и сильно расширены. Фиг. 4 и 5 характеризуют соответственно эти два участка клина. Табл. 3 содержит ряд средних (из нескольких электрограмм) значений межплоскостных расстояний, сопоставленных с соответствующими величинами для α -железа и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4).

Таблица 3

Брэгговские расстояния d по электрограммам от железа при $\lambda D = 17.31$.

Интенсивности	Междуплоскостные расстояния в Å	Линии железа		Линии Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		индексы	d в Å	индексы	d в Å
Средн.	2.44	—	—	113	2.52
Сильн.	1.97	110	2.022	—	—
Оч. слаб.	1.63	—	—	115	1.63
Сильн. шир.	1.47	200	1.430	440	1.475
Оч. слаб.	1.18	—	—	551	1.173
Слаб.	1.16	211	1.167	—	—
Оч. слаб.	1.02	220	1.011	—	—
Слаб.	0.91	310	0.904	—	—
»	0.76	321	0.764	—	—
»	0.69	411	0.674	—	—

Более внимательное изучение электронографических картин от низкотемпературных участков рассматриваемой области клина привело нас к заключению, что можно подобрать такие образцы, экспонированные в воздухе при комнатной температуре, для которых достаточно отчетливо обнаруживаются на ряду с линиями α -железа также линии от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4).

При рассмотрении табл. 3, содержащей средние данные для ряда экспериментов с поверхностью железа, экспонированного в воздухе при комнатной температуре, можно убедиться, что все линии железа на электрограмме имеются, за исключением нехарактерной линии (222) с $d = 0.827$, что и понятно, так как электрограммы не отличаются большой резкостью. Кроме линий железа совершенно несомненно присутствие довольно тонких линий $d = 2.44$ и $d = 1.63$, которые могут принадлежать только $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4); для них в этих местах должны находиться соответственно линии $d = 2.51$ и 1.68 . В первом случае разницу в 3% приходится отнести за счет ошибки измерения радиуса на 0.3 мм; от этой ошибки вряд ли возможно избавиться ввиду того, что дуга круга здесь слишком мала. То обстоятельство, что на ряду с α -железом здесь действительно присутствует окись $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4), подтверждается тем, что на месте тонкой линии α -железа (200) с $d = 1.43$ находится размытая линия с $d = 1.47$, которая представляет собой сильную линию этих окисей; на то же указывает наличие слабой линии $d = 1.18$. Приблизительная (визуальная) оценка ширины первых окисных линий говорит за сравнительно большую толщину оксидной

плёнки, может быть превышающую 50 Å. В таком случае размывание третьей характерной линии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4) с $d=1.47$ —приходится отнести на счет неполного наложения на нее линии (200) α -железа ($d=1.43$), т. е. за счет недостаточной разрешающей способности нашего электронографа.

3. Оксидные пленки, возникающие при некоторых определенных температурах

Некоторые температурные области окисления представляло интерес рассмотреть более подробно. Для этого образец железа «Армко», очищенный вышеуказанным способом, помещался в пробирку и нагревался в течение пяти минут при определенной температуре. Температура контролировалась термометром.

Для температур от 100° до 200° на электронограммах имели место тонкие линии железа и два слабых широких кольца, т. е. получается такая же картина, как и от железа, не нагревавшегося совсем.

При 250° линии железа становятся значительно менее заметными, но широкие линии первичной пленки не делаются от этого резче и яснее. В основном картина получается такая же, как и на промежуточных частях клина (фиг. 4).

При 350° как линии железа, так и широкие линии оксидной пленки исчезают и на их место появляется совершенно иная картина, точно такая же, какая наблюдалась для высокотемпературной области средней части клина (фиг. 3).

Обращает внимание некоторая неравномерность почернения линий, что указывает на наличие ориентации. Соответствующие расчетные данные к этой электронограмме даны в табл. 4.

4. Последовательное утолщение оксидной пленки, возникающей при комнатной температуре

Поскольку оксидная пленка, возникающая при комнатной температуре, обладает небольшой толщиной, делались попытки ее утолщения. Для этого на поверхность тонко-шлифованной латуни, помещенной в эвакуированный электронограф, осаждалось из пара железо. После получения электронограммы в прибор впускался воздух, вновь производилась откачка и получение электронограммы. Затем на имеющийся слой железа с окисной пленкой сублимировался второй тонкий слой железа, вновь производилось окисление воздухом при комнатной температуре и т. д. несколько раз. На каждой стадии этого процесса производились пробные снимки. Результат этих опытов оказался следующим. Только тот поверхностный

Таблица 4

Бэгговский рассогласия d решетки окисел, полученной при 350° . Длина волны измерялась с ошибкой 3—5%

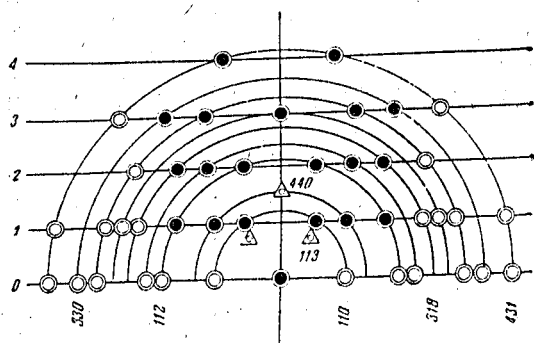
Интенсивность	d в Å	Угол середины максимума от вертикали
Сильн. шир.	2.61	—
Сильн.	2.17	—
Средн.	1.84	—
Оч. сильн. шир.	1.68	—
Сильн.	1.46	$70-90^\circ$
Оч. сильн.	1.31	$0-20^\circ$
Средн.	1.17	—
Сильн.	1.07	—
»	0.97	—
Оч. сильн.	0.91	—
»	0.85	—
Оч. слаб.	0.81	—
Сильн.	0.77	—
Слаб.	0.70	—
Сильн.	0.68	—
Слаб.	0.64	—
»	0.61	—

слой железа дает отчетливые линии (в данном случае, конечно, самого железа), который непосредственно прилегает к латуни. После воздействия воздуха в течение немногих минут структура слоя изменяется таким образом, что прежняя дифракционная картина от железа исчезает и на ее место появляются два очень слабых широких максимума и очень сильная вуаль. Дальнейшее утолщение слоя не позволило получить ни разу никаких резких линий не только окисной пленки, но даже и самого железа после непосредственного его напыления.

5. Ориентация кристалликов железа и окиси его на слюде

В одном из опытов с железом, проведенном в начале 1936 г. ⁽²²⁾, удалось наблюдать ориентацию кристалликов железа в пленке, полученной путем конденсации пара железа на поверхности слюды. Анализ электронограмм (фиг. 6 и 7) от подобной пленки, проведен-

ный в течение настоящего исследования, показал, что направление ориентировки совпадает с нормалью к плоскости октаэдра (111). Приведенная ниже схема электронограммы иллюстрирует сказанное (фиг. 9). Из наличия ориентации кристалликов железа вытекала возможность выяснения некоторых деталей механизма образования оксидной пленки на железе. Следует отметить, что ориентация кристаллов железа



Фиг. 9

на слюде наблюдалась не всегда, что видно из фиг. 7 и 8. Электронографическое исследование ориентированных пленок железа на слюде и оксидного

слоя на них привело к заключению, что между образующимися кристалликами окиси и подслоя железа имеется определенное ориентационное соотношение, иллюстрируемое вышеприведенной схемой электронограммы (табл. 5).

Как показывает расчет, возникающие кристаллы окиси железа также ориентированы, но только направлением оси $[01\sqrt{2}]$, перпендикулярно поверхности слюды.

Таблица 5

Наблюдаемое угловое распределение максимумов отражений от ориентированных кристаллов железа, расположенных тонким слоем на слюде

Интенсивность отражений	Радиус колец в мм	Межплоскостные расстояния в Å	Индексы hkl	Углы от вертикали в °
Оч. сильн. . .	7.0	2.03	011	35
Среднее . . .	9.5	1.51	002	0; 57
Оч. сильн. . .	12.5	1.17	112	17; 64
Среднее . . .	14.3	1.01	022	34
» . . .	16.3	0.88	013	41
» . . .	17.8	0.81	222	0
» . . .	19.6	0.74	123	18
Слабое . . .	21.5	0.67	114; 033	32
» . . .	25.0	0.58	134	0; 13

6. Применение метода прохождения электронов для исследования оксидной пленки на железе

Применение метода прохождения электронов имеет то преимущество, что измерение радиусов колец на электронограммах можно осуществить с большей точностью. Поэтому в настоящем исследовании были проведены опыты получения электронограмм от тонких пленок железа (а также и от оксидных слоев на них), полученных путем конденсации пара железа на тонкой целлюлоидной пленке ($\sim 10^{-6}$ см). В зависимости от количества сублимированного железа получались кристаллы различной величины.

Примером электронограммы от сравнительно крупных кристаллов может служить фиг. 10 с нормальными резкими линиями железа. Работа с такими толстыми слоями не дала положительных результатов. После кратковременного воздействия воздуха, в особенности при сравнительно низких давлениях, среди колец железа лишь очень слабо выделялись два диффузных кольца первичной окиси. При продолжительности воздействия воздуха около 1 часа эти кольца становились несколько более отчетливыми, но все же их относительная интенсивность была незначительной.

Поэтому дальнейшую работу на просвечивание электронным лучом нам пришлось проводить на очень тонких пленках железа. Примером электронограммы такого рода может служить фиг. 11, соответствующая очень мелкокристаллическому железу, совсем не подвергавшемуся окислению. На этой электронограмме хорошо видны отражения (110) и (112), и не заметно никаких других отражений.

Когда очень тонкий слой железа подвергается непродолжительному воздействию воздуха при небольшом давлении, кольца железа на фотопластинке становятся очень слабыми и вместе с тем возникают новые кольца (фиг. 12). Первые два из них, соответствующие периодичностям 2.53 Å и 1.48 Å, являются идентичными тем кольцам окиси, которые замечаются и при отражении. Кроме этих колец на некоторых электронограммах удавалось замечать и другие кольца, которые впрочем представлялись неинтересными для изучения, так как их положение примерно совпадает с положением еще не вполне исчезнувших линий железа.

Попытки получить картину от одной окиси путем наслаивания друг на друга тончайших, сквозь окисленные слои железа, чтобы создать лучшие условия для дифракции, не увенчались успехом, так как при таком наслаивании вуаль на фотопластинке всегда росла быстрее интенсивности колец. Оказалось, однако, возможным в дальнейшей работе обойтись и без более полной картины окиси.

Согласно исследованиям Тьюлиса (27), одинаковость параметров решеток Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получается за счет почти совершенно одинаковых структур и почти одинаковых количеств атомов в элементарной кристаллической ячейке. И та и другая окись кристаллизуются в кубической системе; параметр обеих ячеек около 8.4 Å. Ячейка Fe_3O_4 содержит 24 атома железа и 32 атома кислорода. Ячейка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержит те же 24 атома железа, но 36 атомов кислорода. Расположение всех атомов железа и 32 атомов кислорода в обеих решетках одинаковы; каждый из лишний четырех атомов кислорода в ячейке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ располагается между пятью атомами кислорода, так что структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказывается промежуточной между структурами Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Первой из них

свойственна четверная, а последней — шестерная координация атомов кислорода. Благодаря этому сходству между обеими структурами и получается необыкновенно большое сходство в распределении интенсивностей отражений от обоих кристаллов. Иллюстрацией может служить табл. 6.

Если принять в расчет трудности точного измерения интенсивностей, то, не говоря о различиях на 1—2 единицы, различие 35—26 является слишком малым, чтобы в его реальности можно было быть вполне уверенным. Но для линии (440) это различие приходится считать значительным.

Таблица 6

Интенсивности по Гьюнису по отношению к интенсивности линии (311), принятой за 100¹

Линии hkl	Интенсивности	
	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(111)	—	—
(220)	30	32
(311)	100	100
(222)	6	7
(400)	26	35
(331)	—	—
(422)	15	13
(333) и (511)	30	31
(440)	45	79

К счастью, на электронограммах слабыми выходят как раз нехарактерные линии, и наоборот, наиболее сильными получаются линии (311) и (440). Поэтому при достаточно аккуратных измерениях, наблюдающихся на электронограммах интенсивностей и возникает возможность определить, какая же структура является соответствующей первичной пленке.

Такие измерения и были проделаны на целом ряде наших электронограмм, причем в результате их пришлось сделать заключение, что первичная окисная пленка состоит из кристаллов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.²

III. Обсуждение результатов и сопоставление их с литературными данными

1. Строение и состав низкотемпературной оксидной пленки

Материал, полученный в экспериментальной части настоящего исследования, свидетельствует о существовании на поверхности металлического железа, экспонированного в воздухе при комнатной температуре, кристаллической оксидной пленки. Это согласуется с выводами работы Х. Нельсона⁽²⁰⁾, опубликованной во время проведения настоящей работы.

Установление факта существования на поверхности железа (при комнатной температуре) оксидной кристаллической пленки имеет фундаментальное значение. Электронографическое решение задачи делает многочисленные в свое время возражения⁽²⁾ против реальности существования пассивирующей оксидной пленки на железе совершенно недействительными. В настоящее время каждая теоретическая схема пассивности и коррозии металла, обязана считаться с реальностью существования оксидной пленки на железе. Как выше было указано, на поверхности многих других металлов

¹ Эти результаты ославивались Хеггом и Фарвеем⁽²⁰⁾.

² Подробное сообщение будет опубликовано в «Журн. Техн. Физ.».

[Al, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu и др. (19, 20, 21, 22, 23, 31)] образование оксидных пленок при комнатной температуре также представляет собой явление совершенно обязательное. Очевидно, что это обязательно и для щелочных и щелочноземельных металлов. Судя по сходству фотоэлектрического поведения ряда других более благородных металлов (Ag, Cu, Bi), приводимых в соприкосновение с воздухом, с поведением, например, никеля (11), надо полагать, что образование оксидной пленки и на этих металлах также имеет место. За это говорят также некоторые электрохимические опыты по образованию кристаллов серебра на поверхности платины (32), а также и кристаллов других металлов (33). Даже золото (34) и платина (35), повидимому, не составляют исключения; оксидные пленки образуются и на этих металлах.

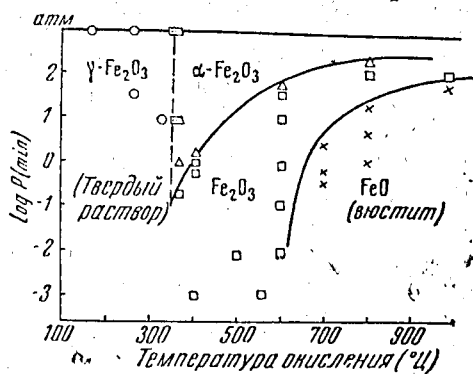
Состав и строение изученной нами низкотемпературной оксидной пленки соответствует оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это согласуется с данными Х. Милея и У. Иванса (29), которые по количеству водорода, необходимого для катодного восстановления окисла железа, полагают состав последнего отвечающим формуле Fe_2O_3 . За конец восстановления окисла авторы принимали момент исчезновения окраски с поверхности.

Такой же вывод вытекает из работы Т. Имори (30); диаграмма распределения различных типов окислов железа по различным температурным областям в зависимости от парциального давления кислорода — окислителя, заимствованная из этой работы (фиг. 13), указывает на существование именно оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на железе при комнатной температуре, хотя у автора нет данных, непосредственно относящихся к этой температуре.

В. Гаглиоти и О. Агостино (37) занимались изучением структуры окиси Fe_2O_3 , полученной в виде аэрогеля путем окисления пара железа в сильном токе воздуха и нашли, что ей свойственна структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для полноты изложения вопроса можно еще раз упомянуть о работах Е. Рушпа (24), который при работе с медленными электронами, не получив однозначного результата, все же утверждает, что пассивный слой на железе обнаруживает структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом он указывает, что именно наличием в этой структуре теснейшей упаковки ионов кислорода возможно объяснить коррозионную устойчивость пассивированного железа в противовес более свободной структуре ржавчины, где ионы кислорода могут диффундировать через решетку и разъедать металлическое железо. Конечно, с утверждением Е. Рушпа о наличии структуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ после наших многократных опытов мы никак не можем согласиться.

Как видно из работы О. Боудиша и Л. Вело (36), а также работы Т. Имори (30), окисел $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ устойчив при температурах ниже 330° .



Фиг. 13. Состав оксидной пленки на поверхности железа при различных температурах получения и давления кислорода при окислении (по Имори)

2. Строение и состав оксидных пленок, возникающих при температуре выше комнатной

В температурном интервале от 20 до 200° строение и состав оксидных пленок в основных чертах одинаков и отвечает вышеописанным отношениям для низкотемпературной пленки. С этим согласуются результаты как электронографических исследований Х. Нельсона⁽²⁶⁾, так и цитированные работы У. Вернопа⁽¹⁵⁾, Х. Милея и У. Иванса⁽²⁹⁾.

Выше 200°, как было нами отмечено (стр. 1231), возникают смеси оксидов (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄). Анализ картин, полученных от этих смесей, представляет ряд трудностей ввиду наложения линий от различных компонентов, а также ввиду изменения состава пленки по ее толщине. Как уже было показано в рентгенографических исследованиях Бозорта⁽³⁸⁾ и В. И. Архарова⁽³⁹⁾, повидимому высокотемпературная обработка железа приводит к образованию различных оксидов по толщине пленки, причем ближе к поверхности железа находится закись железа (FeO), далее идет Fe₃O₄ и наконец α -Fe₂O₃.

В 1937 г. была опубликована электронографическая работа японского автора С. Мийяке⁽⁴⁰⁾, исследовавшего поверхностные слои пластинок железа, подвергнутых окислению при определенных высоких температурах. Была изучена структура оксидов различных слоев окисленного металла по толщине. Согласно данным С. Мийяке картина распределения оксидов отвечает схемам Бозорта и В. И. Архарова. Ввиду ряда сходных выводов, касающихся самого верхнего слоя оксидов, мы сопоставили наши данные с данными Мийяке в табл. 1.

При температурах выше 400° на поверхности образуется окись α -Fe₂O₃. Фиг. 2 показывает, что линии в наших опытах получаются достаточно резкими. Наши данные во всех отношениях находятся в хорошем согласии с весьма надежными рентгенографическими данными Е. Гаррингтона⁽⁴¹⁾ и лишь слабо отличаются от рентгенографических данных других

авторов⁽⁴²⁾ и ⁽⁴³⁾. Для наглядности рентгенографические данные сопоставлены в табл. 7 с электронографическими данными настоящего исследования и работы С. Мийяке.

Поэтому некоторые разногласия с данными Мийяке нам приходится отнести за счет недостаточной точности его опытов. Следует между прочим отметить, что в случае образцов, окислявшихся в электрической печи (при 400—900°), а не в газовой

горелке, С. Мийяке нашел параметр $a = 5.44$ Å при том же угле 55°17'. Однако, за неимением собственного опыта, который мог бы служить проверкой, мы затрудняемся дать этому факту объяснение, тем более, что он для самого С. Мийяке остается пока неясным.

При более низких температурах, примерно при 350°, дифракционная картина заметно изменяется (фиг. 3). Правда, по общему расположению линий она напоминает картину α -Fe₂O₃, но есть и

Таблица 7

Параметры ромбоэдрической решетки α -Fe₂O₃

Авторы	Угол ромбоэдра	Длина ребра ромбоэдра a в Å
Гаррингтон . . .	55°17'	5.406
Шишаков	55°17'	5.41
Брилли	54°28'	5.429
Катцев и Отт . . .	55°17'	5.413
Мийяке	55°17'	5.54

резкие различия. Линии становятся более широкими, чем в случае $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кроме того, вместо равномерно зачерненных всех линий, как на фиг. 2, мы наблюдаем здесь целый ряд прерывистых линий. Этот факт свидетельствует о наличии, хотя и не совершенной, но ясно выраженной ориентации кристаллов окиси. Наши попытки установить структуру этой пленки пока не увенчались успехом. Мы можем лишь утверждать, что это ни магнетит (Fe_3O_4), ни $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так как характерные для этих окисей линии (333) и (335) на электронограммах не наблюдаются. С. Мийяке также наблюдал явление ориентации, но уже при нагревании железа до $500\text{--}700^\circ$ в электрической печи. Он считает эту окись идентичной с гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), причем плоскость (101), по его мнению, располагается параллельно поверхности образца. С нашими данными это утверждение, повидимому, не согласуется, и поэтому вопрос этот приходится считать открытым.

При еще более низких температурах, выше 200° , наблюдающиеся немногие линии становятся еще более широкими и поэтому совершенно недоступными непосредственной расшифровке, тем более что самые сильные из них совпадают с любой из упомянутых окисей.

Аналогичным образом и С. Мийяке, который при нагревании в течение часа при 200° получил два сильно размытых кольца с брэгговскими расстояниями $2.9 \text{ \AA}$ и $1.6 \text{ \AA}$, не делает выводов относительно структуры пленки.

По мнению Т. Имори⁽⁹⁾ в температурной области $\sim 340^\circ$, близкой к температуре перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (по О. Боудингу и Л. Вело 330°) происходит резкое изменение в структуре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что приводит к большой дисперсности возникающего $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (вплоть до аморфного состояния). Наблюдаемые нами изменения в структуре для температурной области от 200 до 400° , повидимому, могут быть частично объяснены указанным соображением.

3. Механизм образования оксидных пленок по данным структурного анализа

Как будет видно из последующего, структурные данные позволяют сделать существенные указания о механизме образования оксидных пленок на железе и на других металлах.

Однако, методы структурного анализа (рентгенографический и электронографический) оказываются слишком грубыми для выяснения самых первых стадий взаимодействия чистой поверхности металла с кислородом. Электронографический метод, более чувствительный к поверхностным изменениям структур, чем рентгенографический, фиксирует образование кристаллической фазы, но не может обнаружить изменение в поверхностных слоях, простирающихся на глубину размера одной молекулы. Иначе говоря, электронографическое исследование необходимой стадии образования первичной¹ оксидной пленки встречает здесь непреодолимые трудности. Ж. Де-Бур⁽¹⁰⁾ видит здесь не только логически необходимую стадию окисления металла, но и сопоставляет ее с данными

¹ Под первичной оксидной пленкой нередко подразумевается кристаллическая пленка окислов, образующаяся при комнатной температуре. Мы считаем более целесообразным относить это название к действительно первичному образованию поверхностного оксида, обладающего двумерной природой.

фотоэлектрических и термоионных измерений. По аналогии с опытами активирования фотоэлементов с помощью атомов щелочных металлов (электроположительных элементов), адсорбированных на поверхности фотокатода, Ж. Де-Бур вместе с И. Лангмюром⁽⁹⁾ считает, что хемосорбция атомов кислорода (электроотрицательный элемент) металлической поверхностью вызывает образование двойного электрического слоя с отрицательной частью, обращенной наружу. В силу этого образование одномолекулярного слоя поверхностного первичного оксида оказывается возможным установить путем фотоэлектрических или термоионных измерений. Так, для вольфрама с потенциалом выхода электронов $\phi_0 = 4.5$ вольт при доступе кислорода потенциал выхода возрастает до величины $\phi_1 = 9.2$ вольт. Это отвечает одномолекулярному слою поверхностного оксида на вольфраме с дипольным моментом в 10^{-18} электростатических единиц, что легко обнаруживается из термоионных измерений.

Основываясь на подобных соображениях, Ж. Де-Бур развил схему образования поверхностных оксидов на металлах, согласно которой для большинства металлов имеет место низкая, но все же заметная энергия активации (порядка 10 000 малых калорий) образования поверхностного оксида. Сопоставляя с металлами углерод, который в известной мере может быть сравниваем с металлами, Ж. Де-Бур только для него допускает сравнительно большую энергию активации образования поверхностного оксида. Используемый Ж. Де-Буrom метод потенциальных кривых и приближенные соображения о более крутом ходе потенциальных кривых при уменьшении межатомных расстояний в кристаллической решетке металла позволили ему объяснить большую энергию активации для углерода малыми параметрами решетки (для C — 1.45 Å, Be — 2.3 Å, Mo — 2.7 Å, Cs — 5.3 Å). Повидимому, указанное обобщение, вообще говоря, неправомерно, так как другие химические факторы могут играть здесь доминирующее значение. Вместе с тем тот факт, что при комнатной температуре на большинстве металлов при соприкосновении с воздухом образуется оксидная фаза, а не двумерный поверхностный оксид, говорит о том, что Ж. Де-Бур приписывает слишком высокое значение для энергии активации образования поверхностного оксида. Очевидно, для протекания этой стадии окисления требуется преодолеть ничтожный потенциальный барьер, величину которого, повидимому, невозможно будет оценить, исследуя процесс при температурах ниже комнатной. Судя по новейшей публикации Ж. Де-Бура и Крака⁽¹⁴⁾, исследование процесса окисления при низких температурах уже осуществляется. В нашей лаборатории предприняты также опыты в этом направлении.

Фотоэлектрические измерения И. Хантера⁽¹¹⁾ также противостоят предположению Ж. Де-Бура о сравнительно большой энергии активации. Согласно измерениям И. Хантера, потенциал выхода электрона для ряда металлов не возрастал при окислении, как этого следовало бы ожидать согласно схеме Ж. Де-Бура, а падал. Вместе с тем И. Хантер обнаружил, что образование толстого слоя высокотемпературного оксида на поверхности металла приводило к увеличению потенциала выхода. Объяснение опытов И. Хантера в настоящее время, повидимому, невозможно. Надо думать, что соотношения, полученные теперь для сложных фотокатодов (в частности оксидно-адсорбционных), помогут разобраться в этом вопросе. Таким образом мы приходим к заключению, что образование по-

верхностного оксида на поверхности металла протекает настолько быстро при комнатной температуре, что только с помощью весьма специальной методики это явление может быть прослежено.

Анализ вопроса о первичной стадии окисления металла был бы неполным, если бы мы не упомянули о значении активных мест поверхности металла. Это обстоятельство также не учтено схемой Ж. Де-Бура. Как известно, роль активных мест во многих явлениях, в которых участвуют металлы, бывает чрезвычайно существенной. Это видно хотя бы при рассмотрении каталитических явлений, при которых активность металлического катализатора определяется немногими поверхностными атомами, тогда как остальные существенного значения для активности не имеют. Оказывается достаточно ввести ничтожное количество кислорода в азотоводородную смесь, проходящую над железным аммиачным катализатором, чтобы почти нацело уничтожить активность последнего (45). При этом не может быть и речи об адсорбции кислорода всей поверхностью металла, адсорбция протекает только на $\frac{1}{2600}$ доле поверхности, отвечающей количеству активных мест.

Вторая ступень окисления поверхности металла, сопровождающаяся, как мы видели в случае железа, образованием вполне определенной кристаллической фазы оксидов, развивается довольно интенсивно и при комнатной температуре, так же как и в области температур, превышающих комнатную.

Согласно описанным на стр. 1235 опытам, только первые несколько минут (иногда до часа) соприкосновения воздуха с поверхностью железа определяют электронографическую картину от оксида. Дальнейшее экспонирование образца на воздухе не вызывает существенного утолщения оксидной пленки (а вместе с тем не дает и более четкой дифракционной картины).

Образование сравнительно крупных кристаллитов оксида и ниже рассматриваемое сходство механизма окисления ориентированных кристаллов железа при комнатной и при высоких температурах указывает на то, что диффузия кислорода при комнатной температуре в решетку железа протекает по тем же правилам, как и при повышенных температурах. Это обстоятельство указывает на возможность применения развитых уже теоретических схем окисления при высокой температуре для случая окисления при комнатной температуре. Прежде всего, очевидно, процесс окисления будет следовать параболической формуле (дающей зависимость между толщиной пленки и временем окисления), если удельный объем образующихся оксидов будет больше удельного объема исходного металла (46); в противном случае, возникающие разрывы, поры, искажали бы явление диффузии. Как при высокотемпературных процессах (47), так и в случае образования пленок оксидов при комнатной температуре, определяющей скоростью процесса будет диффузия ионов металла и электронов наружу и в меньшей мере (ввиду сравнительно больших размеров) ионов кислорода внутрь металла. Не входя более подробно в вопросы механизма диффузии, сопровождающей явления окисления металла, перейдем к ориентационным соотношениям между исходными кристаллами железа и возникающими на них кристаллами окиси. Эти отношения получены нами для пленок железа на слюде, тогда как Х. Нельсон (26) описывает подобные отношения для пленок железа на стекле. Результаты этих исследований при сопоставлении с данными опытов Р. Меля, Е. Мак-Кандлесса и Ф. Ринеса (48) и Р. Меля и Е. Мак-Кандлесса (49)

еще больше убеждают в том, что образование пленок окисей при низкой температуре в общем протекает по тем же путям, как и при нагреве.

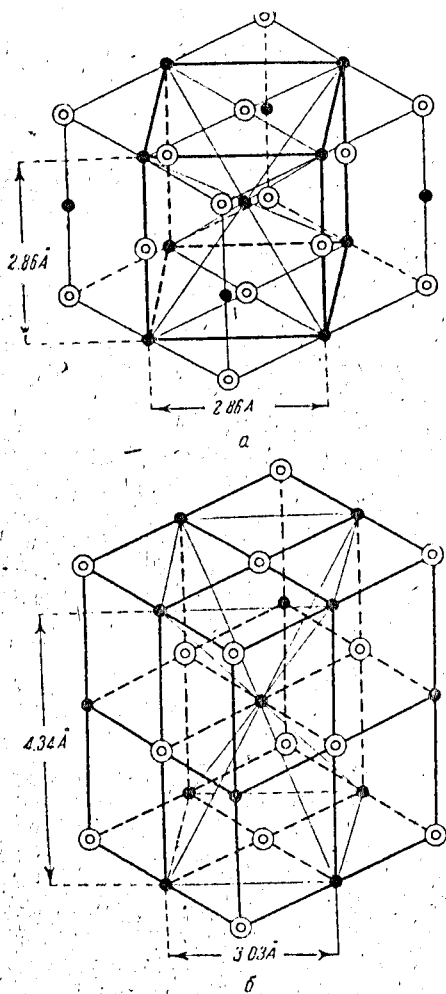
В первой из цитированных работ Р. Меля, Е. Мак-Кандлесса и Ф. Ринеса⁽⁴⁸⁾ грань (100) монокристалла железа подвергалась окислению в условиях, обеспечивающих образование только закиси железа (при повышенной температуре, в присутствии водяного пара). Образующийся слой окислов исследовался рентгенографическим путем. Результаты этих опытов становятся более очевидными при рассмотрении следующей схемы (фиг. 14). Пространственно-центрированная решетка железа закономерно путем переходила в простую кубическую решетку закиси железа таким образом, что направление¹ оси [100] в решетке железа совпадало с направлением [110] в решетке закиси. Иначе говоря, плоскость куба в решетке железа стала после внедрения кислорода плоскостью додекаэдра в решетке закиси. Таким образом процесс окисления проходит здесь чрезвычайно экономным путем: предварительного разрушения кристаллической решетки железа не наблюдается и никаких поворотов (изменений направлений) не происходит. Это становится более ясным при рассмотрении фиг. 14.

В развитие описанных опытов, Р. Мель и Г. Кандлесс⁽⁴⁹⁾ изучали аналогичным путем окисление монокристалла FeO (вюстит) в Fe₂O₃ (магнетит); при этом обнаружилось также, что образующиеся на FeO кристаллы магнетита (Fe₃O₄) имеют в некоторых плоскостях, конфигурацию атомов кислорода и железа, идентичную таковой в монокристалле FeO.

Подобные ориентационные соотношения наблюдались многократно⁽⁵⁰⁾ для природных образцов маг-

нетита (Fe₃O₄), на которых прорастали кристаллы гематита (α -Fe₂O₃).

Подобно процессам, изученным Р. Мелем с сотрудниками, явления образования оксидной пленки при комнатной температуре согласно нашим опытам и данным Х. Нельсона⁽²⁶⁾ обнаруживают те же закономерности. Точно так же и здесь плоскости кристалликов γ -Fe₂O₃, заключающие атомы железа, оставались параллель-



Фиг. 14. Переход решетки α -Fe в решетку FeO при окислении: а) до изменения параметров решетки α -Fe; б) после изменения параметров решетки α -Fe в решетку FeO

¹ Т.е. нормаль к плоскости куба.

ными соответственно плоскостям исходных кристаллов железа; последние были ориентированы по нормали к октаэдрическим плоскостям (111), тогда как вновь образовавшаяся окись оказалась ориентированной направлением $[\sqrt{2}10]$. Как видно из более детального анализа, атомы железа, составляющие плоскость $[\sqrt{2}10]$ возникшего окисла, идентичны (по своему происхождению) с атомами железа в плоскости (111) в исходном кристалле железа. Все это показывает, что окисление идет за счет внедрения атомов кислорода в решетку железа без того, чтобы эта решетка меняла свою ориентацию. Таким образом, можно считать установленной вполне определенную преемственность между структурами кристалла исходного металла и возникающего окисла.

Существенно важно то обстоятельство, что полученная картина механизма окисления железа, может быть отнесена и ко многим другим металлам.

В работе Г. Финча и А. Кворелла ⁽²⁰⁾ было показано, что окислы цинка и магния, возникающие при комнатной температуре (на поверхности конденсированных в вакууме металлов), дают характерные кристаллические формы, далеко отстоящие от нормальных кристаллических форм, относящихся к этим окислам.

Действительно, на поверхности магния, кристаллизующегося, как известно, в виде призм гексагональной системы, возникает окисел, кристаллы которого тоже гексагональной симметрии с параметрами, близкими к параметрам металла. Это имеет место, несмотря на то, что нормальная устойчивая форма окиси магния — это кубы с простой решеткой (тип хлористого натрия). Таково значение преемственности направления и структуры основного металла для образующейся оксидной фазы в явлениях окисления. Замечание, сделанное для случая магния, относится также и к цинку.

Следующая таблица иллюстрирует сказанное.

Таблица 8

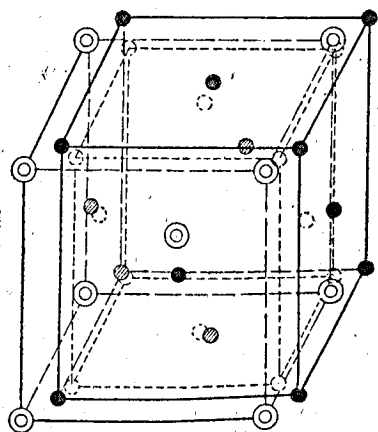
Mg → MgO				Zn → ZnO			
Металл и окисел	Тип решетки	Параметры в Å		Металл и окисел	Тип решетки	Параметры в Å	
Mg		3.23	5.2	Zn		2.62	5.16
MgO (на металле)		2.99	4.47	ZnO (на металле)		2.68	5.17
MgO (свободная)		4.20	—	ZnO (свободная)		3.248	5.203

Как видно из таблицы, значения параметров для оксидной пленки цинка также сильно отличаются от нормальных значений для свободной окиси.

Здесь наблюдается весьма близкое сходство параметров металла и окиси, что связано, конечно, с ориентацией.

А. Штейнхальб ⁽¹⁹⁾ утверждает, что на алюминиевой фольге, окисляемой при комнатной температуре, возникает близкая по своей структуре к структуре металла кубическая модификация Al_2O_3 , а именно ϵ - Al_2O_3 , которая отличается от нормальной, устойчивой при высоких температурах. Р. Бичинг ⁽²¹⁾ подтвердил данные для алюминия и отметил аналогичное поведение хрома, также дающего

низкотемпературную форму окисла, отличающуюся от нормальной. В последних работах не удалось наблюдать явления на многокристалльной или ориентированной поверхности металла. Однако само по себе возникновение новых, отличных от нормальных форм окислов говорит за то, что указанные для железа соотношения имеют место и здесь. В. Бюргерсу и Плюз ван Амстелю (⁵¹) удалось показать, что кристаллы объемноцентрированной решетки металлического бария ($a = 5.015 \text{ \AA}$) при известных условиях конденсации располагаются направлением $[111]$ нормально к подслою и что после окисления также получаются ориентированные слои, нормаль к которым почти параллельна направлению $[110]$ в кубической решетке окиси бария ($a = 5.52 \text{ \AA}$) и примерно на $10-15^\circ$ отклоняется от направления $[100]$. Это показывает, что направление теснейшей упаковки атомов металла в решетке окиси, т. е. направление $[110]$ почти в точности параллельно соответствующему направлению в объемноцентрированной решетке металла, т. е. направлению $[111]$, что для железа и его окисей установлено и американскими авторами.



○ и ● — ионы меди
⊙ — ионы кислорода

Фиг. 15. Переход решетки меди в решетку закиси меди при окислении. Тонким пунктиром показана первоначальная решетка металлической меди

Это подтверждается данными Р. Ридмиллера (²³), получившего вполне четкие результаты (по методу прохождения электронов) для той же окиси никеля. Следовательно, в случае никеля окисление при комнатной температуре не требует образования особой формы окисла, отличной от нормальной, как это наблюдается для Fe, Al, Cr, Zn, Mg.

Точно так же в случае окисления меди при повышенной (⁴⁸) и комнатной (⁴¹) температурах, как это показали Р. Мель с соавторами и Г. Престон и Л. Беркумшау, не возникают особые неустойчивые формы окислов: образуется закись меди (Cu_2O) с нормальной кубической решеткой. При этом обращает внимание то обстоятельство, что в случаях никеля и меди кристаллические решетки окисей существенно не отличаются по своим параметрам от кристаллических решеток соответствующих металлов. Это хорошо видно из приводимого рисунка (фиг. 15). Как видно в случае меди, кислород внедряется в решетку гранецентрированной меди, немного изменяя параметры единичной ячейки от $3.6 \text{ \AA}$ до $4.25 \text{ \AA}$, т. е. всего на 18% . При этом соответствующие плоскости кристалла металла (обозначенные пунктиром) остаются параллельными плоскостям решетки окиси тех же индексов. Для меди такое ориентационное соотношение (при повышенной температуре) получено Р. Мелем с соавторами (⁴⁸).

Для случая никеля имеет место приблизительно то же соотноше-

ние. После внедрения кислорода решетка никеля расширяется во всех направлениях от $3.52\text{\AA}$ до $4.17\text{\AA}$, т. е. на те же 18%, что и в случае меди.

Из вышесказанного материала, относящегося к образованию окислов при низких температурах, вытекает очень важное обобщение: окисление металла идет всегда по пути геометрически наиболее простому. Предварительная ломка кристаллической решетки, необходимая для образования окислов в формах, мало сходных с формами кристаллической решетки исходного металла; явление мало вероятное, требующее, как известно, затраты энергии на образование зародыша новой фазы.¹

Только там, где имеется сходство решетки металла и решетки термодинамически устойчивой кристаллической формы окисла, не образуется неустойчивая форма, как это имеет место в случае меди и никеля.

Чаще процесс окисления приводит к образованию неустойчивых форм окислов, сходных с формой решетки металла, как это было отмечено для Fe, Cr, Al, Mg, Zn и др.

Кстати следует заметить, что эти окислы ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.) после нагревания и перехода в устойчивые формы ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и т. д.) при охлаждении не возвращаются к прежнему состоянию.

Нам кажется, что сделанное нами обобщение может быть перенесено и в область водных оксидных пленок, над которыми наша лаборатория сейчас также работает.

4. Условия образования оксидной пленки

В связи с новыми данными о строении и составе оксидных пленок на поверхности железа и в особенности на железе оказывается полезным внести изменения в наши представления о некоторых поверхностных явлениях, находящихся в прямой зависимости от структуры поверхностных слоев металлов.

В этом отношении особенно большое значение имеет явление пассивности металлов. С точки зрения одних исследователей, пассивирующая пленка представляет собой двумерный (поверхностный) оксид (7, 8, 53); для других—это аморфная пленка окислов (3, 4, 5) или коллоидное образование типа геля (54); в некоторых случаях склонялись к тому, что пленка состоит из гидрата окиси металла, в других случаях допускался состав, отвечающий Fe_3O_4 (56), наконец, иногда полагали, что пленка состоит из окиси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (24).

В настоящее время имевшиеся разногласия устраняются, так как строение и состав пленки устанавливаются объективным методом структурного анализа; поверхностная пленка оксида представляет собой агрегат очень малых кристалликов повидимому $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Установление строения оксидной пленки на металлах, а также механизма ее образования определенным образом должно сказаться и в истолковании явлений коррозии. Анализ этих явлений с точки зрения новых данных о природе оксидной пленки будет приведен ниже.

¹ Известны разнообразные опыты по гетерогенному превращению, из которых вытекает, что отсутствие первых порций (зародышевых) вновь образующейся фазы, затормаживает процесс. См. сводку М. Фольмера (52).

В связи со структурной картиной механизма образования оксидной пленки на металлах, где ориентационные соотношения играют существенную роль, ставится на очередь вопрос о возможности искусственного вмешательства в явление образования оксидной пленки. Как известно, оксидная пленка представляет собой естественное защитное образование, играющее фундаментальную роль при самозащите металлов от коррозии. Опыты по искусственному утолщению и преобразованию таких пленок общеизвестны. Однако, работа в этом направлении не имела теоретического освещения и кроме того не приводила к достаточно хорошим результатам.

Руководством для оксидирования металлических поверхностей могло бы служить общее положение Пиллинга и Бедворта⁽⁴⁶⁾, согласно которому противостоять коррозии способны металлы, удельный объем которых меньше, чем удельный объем возникающих на них окислов. Металлы, окислы которых имеют большую плотность, естественным образом не могут занять всей поверхности металла; в результате этого получают трещины, по которым дальнейшее течение коррозии (растворение) развивается.

В обратном случае, когда плотность окислов значительно меньше плотности металла, чрезмерное сжатие поверхностных окислов при их образовании тоже может привести к неблагоприятным результатам. И только в тех случаях, когда имеется сравнительно небольшое увеличение объема при образовании окисла, пленка оказывается защитной.

В связи с этим интересно отметить, что в некоторых случаях окисление отдельного металлического кристалла приводит к не одинаковому в различных направлениях изменению первоначальных размеров элементарной ячейки. Так при образовании закиси железа на железе внедрение кислорода в решетку металлического кристалла приводит к довольно большому расширению последней (от 2.86 Å к 4.34 Å) в направлении оси [100]; значительно меньшее расширение происходит в направлении оси [110], а именно от 4.03 Å к 4.34 Å. Очевидно в соответствующих случаях подобное различие в расширении решетки по разным направлениям может быть использовано для искусственного получения прочных сплошных пленок на металлах, если в нашем распоряжении будут возможности для ориентации поверхностных кристаллов в определенных направлениях. Такие возможности, вообще говоря, уже имеют место. Так в работе Лиса⁽⁵⁷⁾ показано, что слой полированных меди и золота на глубине ~100 Å находятся в ориентированном состоянии [плоскости (110) параллельны поверхности]. В нашей лаборатории было показано Н. А. Шишаковым и В. А. Касаточкиным⁽⁵⁸⁾, что шлифованная в одном направлении латунь имеет на поверхности слой кристалликов, ориентированных направлением [110], параллельно поверхности образца. Расширение исследований в этом направлении поможет найти условия благоприятной ориентации кристаллов в практических случаях.

Кроме указанных выводов, вытекающих из результатов настоящей работы и работ других авторов, связанных с вопросом о строении оксидной пленки на металлах, следует указать на необходимость пересмотра вопроса о смачиваемости металлов жидкостями и многих других вопросов из области поверхностных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Faraday M., Experimental Researches, 2, 224.
- ² Hittorf W., Zeit. phys. Chem., 34, 386, 1900; Müller W. J. u. Königsberger, Zeit. Elektrochem., 13, 659, 1907; 15, 742, 1909; Le Blanc, Zeit. Elektrochem., 6, 472, 1900; Le Blanc u. Levi, Boltzmann-Festschrift, 192, 1904; Finkelstein, Zeit. phys. Chem., 33, 91, 1902; Müller W. J., Zeit. Elektrochem., 10, 518, 1904; 11, 755, 823, 1905; Smits, Die Theorie der Allotropie, Leipzig, 1921; Alvarez, Zeit. Elektrochem., 15, 803, 1909; Foerster, Zeit. Elektrochem., 15, 742, 1909; Fredonhagen, Zeit. phys. Chem., 63, 7, 1908.
- ³ Кистиковский В. А., ЖРХО, 33, 600, 1901; 33, 1455, 1907; 40, 1782, 1908; VII Intern. Congr. of Appl. Chemistry, Sec., X, 56, 1909; Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (докторская диссертация), 136, 1910.
- ⁴ Kistiakowsky W., Nernst-Festschrift, 218—219, 1913; Электрохимия, 384, 1916.
- ⁵ Кистиковский В. А., ЖРХО, 57, 97, 1925; Kistiakowsky W., Zeit. Elektrochem., 31, 625, 1925.
- ⁶ Haber F. u. Goldschmidt F., Zeit. Elektrochem., 12, 49, 1906.
- ⁷ Tamman G., Zeit. anorg. Chem., 107, 104, 1919.
- ⁸ Evans U., Trans. Farad. Soc., 18, 1, 1922.
- ⁹ Langmuir J., Trans. Am. Electrochem. Soc., 29, 260, 1916; Ind. Eng. Chem., 22, 390, 1930; Chem. Rev., 13, 147, 1933; Zeit. angew. Chem., 46, 720, 1933; Успехи физич. наук, 14, 208, 1934; J. Chem. Soc., 37, 1116, 1915.
- ¹⁰ Verwey E. A. De-Boer J., Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas., 55, 675, 1936; Де-Бур Ж. Г., Электрохимическая эмиссия и явления адсорбции, Москва, 1936.
- ¹¹ Hunter J., Proc. R. Soc. Edinbur., 54, 102, 1934; Phil. Mag., 19, 958, 1935.
- ¹² Tamman G. u. Köster W., Zeit. anorg. Chem., 123, 196, 1923.
- ¹³ Evans U., J. Chem. Soc., 1029, 1927.
- ¹⁴ Freundlich H., Patscheke G. u. Zocher H., Zeit. phys. Chem., 128, 321, 1927; 130, 289, 1927.
- ¹⁵ Vernon W., Trans. Farad. Soc., 23, 159, 1927.
- ¹⁶ Schikorr G., Zeit. Elektrochem., 42, 107, 1936.
- ¹⁷ Ronceray P., Bull. chim. Franc., 2, 2171, 1935.
- ¹⁸ Tronstad L. u. Höverstad T., Zeit. phys. Chem., 170, 172, 1934.
- ¹⁹ Steinheil A., Ann. d. Phys., 19, 465, 1934.
- ²⁰ Finch G. a. Quarell A., Proc. Roy. Soc., (A), 141, 398, 1933; Proc. Phys. Soc., 46, 148, 1934.
- ²¹ Beeching R., Phil. Mag., 22, 938, 1936.
- ²² Данков П., Каталитическая активность и структура тонких слоев металлов (диссертация), 127—129, 1936. Отчетный докл., Физ. инст. АН СССР.
- ²³ Riedmiller R., Zeit. Phys., 102, 408, 1936.
- ²⁴ Boas u. Rupp E., Ann. Phys. (5), 13, 1, 1932; Rupp E., Koll. Zeit., 69, 375, 1934.
- ²⁵ Evans U., J. Chem. Soc., 1021, 1927.
- ²⁶ Nelson H., J. Chem. Phys., 5, 252, 1937.
- ²⁷ Thewlis, Phil. Mag., 12, 1089, 1931.
- ²⁸ Hägg G., Zeit. Phys. chem. (B), 29, 95, 1935; Verwey E., Zeit., Kristallogr., 91, 65, 1935.
- ²⁹ Miley H. a. Evans U., J. Chem. Soc., 1295, 1937; Miley H., J. Iron Steel. Inst., 25, 197, 1936.
- ³⁰ Jimori T., Nature, 140, 278, 1937.
- ³¹ Preston L. a. Bircumchaiw L., Phil. Mag., (7), 20, 706, 1935.
- ³² Горбунова К. и Ваграмян А., ДАН, 443, 1934.
- ³³ Горбунова К. (готовится к печати).
- ³⁴ Müller W. u. Löw E., Ber., 68, 989, 1935.
- ³⁵ Günterschulze A. u. Betz H., Zeit. Elektrochem., 44, 253, 1938.
- ³⁶ Baudisch O. u. Welö L., Chem. Zeitung, 49, 661, 1925.
- ³⁷ Galioti V. e d'Agostino O., Gazz. Chim. Ital., 66, 543, 1936.
- ³⁸ Bozorth, J. Amer. Chem. Soc., 49, 969, 1927.
- ³⁹ Архаров В. И., ЖРХ, 2, 102, 1931; 2, 674, 1931.
- ⁴⁰ Miyake S., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 31, 161, 1937.
- ⁴¹ Harrington E., Amer. J. Sci., 13, 467, 1927.
- ⁴² Brill R., Zeit. Kristallogr., 83, 323, 1932.
- ⁴³ Katzoff S. u. Ott E., Zeit. Kristallogr., 86, 311, 1933.
- ⁴⁴ De-Boer u. Kraak, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas, 56, 1103, 1937.
- ⁴⁵ Almqvist J. a. Blaak C., J. Amer. Chem. Soc., 48, 2814, 1926.
- ⁴⁶ Pilling a. Bedworth, J. of Inst. of Metals, 29, 529, 1933.
- ⁴⁷ Wagner C., Z. angew. Chem., 49, 735, 1936.

- ⁴⁸ Mehl R., Mc. Candles a. Rhines F., *Nature*, 134, 1009, 1934.
⁴⁹ Mehl R., Mc. Candles, *Nature*, 137, 702, 1936.
⁵⁰ Grüner, *Amer. Mineralog.*, 14, 225, 1929.
⁵¹ Burgers W. a. Ploas van Amstal J., *Physica*, 3, 1057, 1936.
⁵² Volmer M., *Zeit. Elektrochem.*, 35, 555, 1929.
⁵³ Cone W. a. Tartar H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 937, 1937.
⁵⁴ Изгарышев Н. А., *Электрохимия и ее техническое применение*, 169.
⁵⁵ Drexler F., *Korros. u. Metallisch.* 3, 1930.
⁵⁶ Кротов И. В., *Теория пассивного состояния железа (диссертация)*, 1938.
 A. Winkel u. Haul K., *Z. Elektrochem.*, 44, 611 1938.
⁵⁷ Lees C., *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1095, 1935.
⁵⁸ Шишаков Н. А. и Касаточкин В. И., *ДАН*, 20, 270, 1938.

P. D. DANKOV and N. A. SHISHAKOV. OXIDE FILMS ON METALS. I

SUMMARY

In this work oxide films on iron were studied experimentally by means of electron diffraction it was to and that thin oxide layer forms on iron in air of room temperature, has crystalline nature; the structure of the oxide is the same even when the temperature of its formation is raised (up to 200°).

A more detailed investigation of this oxide by means of rapid electrons passing through, shows that this oxide film on the iron consists of crystallites of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

At a temperature above 200° oxide films which form on the surface of iron consists of a mixture of the crystals $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 , and within a certain temperature range (around 350°) the crystallites orientate in relation to the surface of the specimen.

On the basis of data on the orientation relationship between the crystals of the initial iron surface and the oxide crystals which are formed upon oxidation, it is shown that when oxygen penetrates into the metal lattice there is only a minimal change in the form and parameters of the initial crystal lattice; as a result of this, the crystalline structure of the oxide which forms on the surface of the metal is similar to that of the metal. A comparison of published data makes it possible to generalize this conclusion for other metals (Al, Cr, Zn, Ni, Cu, Mg etc.). At the same time it may be noticed that if there are any marked differences in the structures of metal lattice and its normal oxide (in form or parameters) then surface oxidation leads to the formation of new unstable forms of the oxide.

In conclusion an assumption is offered on the possibility of directing the formation of the protective oxide film on the metal by putting the surface of the product to a mechanical treatment which would result in such an orientation of the metal crystallites that upon oxidation the oxides would cover the surface the most durably and densely.]

Institute of Colloid-electrochemistry.
 Academy of Sciences U. S. S. R.