

П. Д. ДАНКОВ, А. А. КОЧЕТКОВ, Н. А. ШИШАКОВ

ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ

II. ПЕРВИЧНАЯ ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА НА АЛЮМИНИИ

Обсуждение электронографических и рентгенографических данных о строении оксидов на алюминии обнаруживает большую сложность структурных соотношений между металлом и оксидом и возможность существования различных неустойчивых видов оксида. Новый экспериментальный материал, изложенный в последующих разделах настоящей статьи, показывает, что первичный оксид алюминия может быть отнесен к типу аморфных образований.

I. Структура первичных оксидных пленок на алюминии по данным текущей литературы

Замечательные защитные свойства оксидной пленки на алюминии неоднократно обсуждались за последние пять—десять лет. Более ранние экспериментальные данные и теоретические соображения дополнились целым рядом структурных исследований. Однако ценность структурных данных оказалась весьма ограниченной, так как каждое из них не дополняло другое и, на первый взгляд, они даже противоречили одно другому.

Первое сообщение о структуре первичной оксидной пленки на алюминии сделал Штейнхейль [1]. Он проводил опыты с тонкими слоями алюминия, изолированными водой с каменной соли, на которую алюминий наносился путем конденсации пара металла. При этом в электронографической картине обнаружили, наряду с линиями металла, линии оксида, если препарат алюминия (до изоляции или после нее — автор не указывает) хранился на воздухе только три дня; месячный срок хранения препарата на воздухе приводил к более ясной дифракционной картине оксида, накладывавшейся на дифракционную картину от металлического алюминия. Измерения Штейнхейлем были произведены по электронограмме от сильно протравленной в слабом растворе соляной кислоты алюминиевой фольги. При этом дифракционная картина оказалась одинаковой (но более интенсивной), как и для пленки, изолированной с поваренной соли. В результате Штейнхейль пришел к заключению, что на поверхности алюминия возникает кубический оксид с постоянной решетки $a = 5,35\text{Å}$, хотя не все отражения, наблюдаемые этим исследователем, могли быть с достаточной точностью интерпретированы как отражения от кубической решетки с указанной постоянной ($a = 5,35\text{Å}$)

Тот же исследователь обнаружил, что алюминий, конденсированный на целлулоидную пленку и освобожденный от нее путем растворения целлулоида в амилацетате, даже спустя три месяца нахождения на воздухе не содержал в своей диффракционной картине никаких дополнительных (кроме отвечающих металлу) линий, которые могли быть отнесены к поверхностному оксиду. Вместе с тем в последующем разделе своей статьи Штейнхейль отмечает увеличение прозрачности пленок алюминия с течением времени хранения их на воздухе. Отсутствие диффракционной картины от оксида автор объясняет защитным поведением остатков целлулоида, которые не смогли быть удалены путем растворения в амилацетате.

Спустя два года после работы Штейнхейля, Престон и Биркумшау [2], а вслед за ними Бичинг [3] опубликовали свои электронографические исследования оксидов алюминия. В работе Престона и Биркумшау была осуществлена изоляция свободного от металла оксида, возникшего при комнатной температуре на поверхности алюминиевой фольги. Изоляция с помощью сухого хлороводорода, взаимодействовавшего с металлом, но не реагировавшего с оксидом, производилась при $200-250^{\circ}\text{C}$, что могло существенно отразиться на структуре первичного оксида. Авторы предполагали, что использование указанной температуры не могло вызвать изменений в строении оксида, так как дальнейшая довольно жесткая термическая обработка (от 470 до 620°) не вызывала заметных изменений в структурной электронографической картине. Как будет видно из дальнейшего изложения, допущение Престона и Биркумшау было не обосновано; поэтому перенесение результатов исследования пленки, термически обработанной при $200-250^{\circ}$, в область строения первичной оксидной пленки, возникающей при комнатной температуре, было сделано не правомерно и подлежит обсуждению. Выводы работы Престона и Биркумшау отличались от заключений Штейнхейля. Строение вышеописанной пленки оказалось некристаллическим. Аморфное состояние такой оксидной пленки было показано авторами довольно убедительно. Существенный интерес представляли также их данные о структурных превращениях при длительной термической обработке при 680°C и выше. Авторам удалось показать, что по мере увеличения времени или температуры отжига „аморфные“ широкие кольца на электронограмме исчезали и вместо них возникала система колец, которые могли быть интерпретированы как кольца

от кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с нормальными параметрами ($a=7,90\pm0,07\text{\AA}$).

Правда, одно кольцо $\left(\frac{d}{n}=4,09\text{\AA}-4,21\text{\AA}\right)$, обладавшее сравни-

тельно большой интенсивностью, никак нельзя было уложить в систему интерференций от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во-первых, оно было слишком (относительно) интенсивно для отражений (111) и (200) от этой решетки, во-вторых, межплоскостные расстояния, отвечающие этим

отражениям $\left(\frac{d}{n_{(111)}}=4,55\text{\AA} \text{ и } \frac{d}{n_{(200)}}=3,95\text{\AA}\right)$, отличаются от указан-

ного числа $\left(\frac{d}{n}=4,09-4,21\text{\AA}\right)$ настолько, что нельзя было отнести

расхождения к ошибкам измерения. Точность относительных измерений в опытах Престона и Биркумшау была достигнута высокая. Этому способствовала сравнительно небольшая ширина основной линии. В своей работе Престон и Биркумшау отказались от интерпретации этой линии, хотя им удалось показать, что при более ин-

тенсивной термической обработке (например при 1000°C) эта ненормальная линия исчезает и вместо нее возникает нормальная, отвечающая отражению от (111) плоскости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе Бичинга, посвященной исследованию металлических зеркал Al, Cr и Cu, полученных путем конденсации паров металлов в вакууме, в действительности проведено исследование оксидов металлов, так как условия получения пленок не обеспечивали хорошего вакуума и металл оказывался в той или иной степени окисленным. Оксидные пленки, таким образом полученные, обладали, по мнению Бичинга, или структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (тонкие слои) или кубической

структурой с постоянной решетки $a = 5,53\text{\AA}$ (толстые слои). Последняя структура проявлялась только после нагревания осадка при 250°C на воздухе. Для первого случая (система линий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) автор отмечает ненормальное сочетание относительных интенсивностей линий, не наблюдаемое для обыкновенной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для второго случая он обращает внимание на то, что постоянная решетки кубического оксида близка к половине плоской диагонали кубической ячейки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\frac{1}{2} \sqrt{2 \cdot (7,9)^2} = 5,57\text{\AA}$).

В 1939 г. Финч [4] опубликовал электронограмму, полученную им от изолированной оксидной пленки на алюминии. Из краткого сообщения, напечатанного вместе с электронограммой, видно, что препарат получался после полировки алюминия и последующей обработки окисляющим воздухом. Подробности изоляции пленки не описаны. На электронограмме имеются два широких „хало“ и ряд слабых линий. Финч интерпретировал „хало“ как отражения от аморфного оксида алюминия, а узкие линии — как результат рассеяния от кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, по мнению Финча, произошло под влиянием повышения температуры при операциях полировки.

Совсем недавно была опубликована заметка японских авторов [5] о структуре оксидов на Mg, Al и Be. Там было указано, что поверхность шлифованного образца алюминия дает дифракционную картину (по методу отражения) кубического оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а подогрев шлифа до 500°C вызывает образование ромбоэдрического оксида ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Эта работа находится в глубоком противоречии с результатами Престона и Биркумшау [6], показавших уже давно, что от поверхности алюминия, экспонированного на воздухе при комнатной температуре, не обнаруживается дифракционная картина, отвечающая кристаллическому состоянию вещества.

Близкими к указанным выше исследованиям являются работы, посвященные анализу структур оксидов, возникающих при электролитическом окислении, а также при окислении активированного ртутью (или раствором сулемы) алюминия. По рентгенографическим данным Шмидта и Вассермана [7], электролитическое окисление алюминия приводит к возникновению аморфного оксида. В дополнение к этому Бургерс, Классен и Чернике [8] показали, что при определенных условиях возникает и кристаллическая форма. Фервей [9], анализируя данные последних авторов, пришел к выводу, что в этом случае исследователи имели дело с гранецентрированной решеткой безводного оксида алюминия $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 3,95\text{\AA}$) со статистическим распределением $2\frac{2}{3}$ катионов (Al^{+++}) по 12 положениям при жестком расположении 4 анионов (O^{--}). Таким образом, Фервей утверждает,

что при электролизе возникает оксид с одинаковой, как у γ - Al_2O_3 , плотностью, но с другими координатами атомов и с большей неопределенностью их статистического распределения по возможным положениям в решетке. Вместе с тем это привело к постоянной решетке, вдвое меньшей, чем у γ - Al_2O_3 . Следует еще добавить, что нагревание при 900°C как аморфного, так и кристаллического оксида с постоянной решетки $a = 3,95\text{\AA}$ (γ' - Al_2O_3) приводило к образованию структуры γ - Al_2O_3 ($a = 7,9\text{\AA}$).

Электролитически полученный оксид алюминия дылался изучить электронографическим путем Бельве [10]. После кратковременной анодной поляризации алюминиевой фольги Бельве растворял в соляной кислоте оставшийся металл, а пленку оксида подвергал электронографическому исследованию. В результате Бельве обнаружил в электронограмме два кольца, которые ввиду большой ширины и размытости измерить было трудно. Приближенные измерения дали $\frac{d}{n} \sim 2,8\text{\AA}$ и $\frac{d}{n} \sim 1,4\text{\AA}$. Автор интерпретировал эти кольца как результат отражения от (220) и (440) решетки γ - Al_2O_3 . Однако, как нам кажется, указанные отражения ближе подходят к отражениям от решетки того оксида, который описан Штейнхейлем (наиболее интенсивными отражениями для оксида Штейнхейля оказались отражения, соответствующие $\frac{d}{n} = 2,66\text{\AA}$ и $\frac{d}{n} = 1,54\text{\AA}$ (так как именно для этого оксида существуют близкие по размерам и наиболее высокие по интенсивности отражения величины $\frac{d}{n}$). Таким образом, данные Бельве не совпадают с рентгенографическими данными (Бургерс, Классен и Цернике, а затем Фервей); маловероятно также, что он имел дело с γ - Al_2O_3 , которая возникает только при прогреве электролитически полученного оксида до температуры 900°C . Больше оснований предполагать, что оксид в работе Бельве имел то же строение, что и оксид Штейнхейля.

Исследование волокнистого оксида, возникающего при комнатной температуре на поверхности активированного ртутью (или сулемой) алюминия, показало, с одной стороны, его оптическую активность [11], а с другой, его рентгенографическую недейтельность [12], если оксид возникал в атмосферном воздухе. Правда, Лихтенберг [13] отмечает, что в его руках был волокнистый оксид со структурой γ - Al_2O_3 , но весьма высокой степени дисперсности. Однако утверждение Лихтенберга не подкреплено достаточно четкими рентгенографическими данными.

Волокнистый оксид, возникающий на активированном ртутью алюминии под водой, оказался [14] кристаллическим гидратом окиси алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, анализ структур оксидов, возникающих при непосредственном взаимодействии металлического алюминия с кислородом и водой, показывает, что, казалось бы, небольшие колебания в условиях приготовления препарата оксида приводят к резко различным структурам.

Благодаря разноречивым результатам структурного исследования оксидов на поверхности алюминия нельзя было сделать окончательного заключения о характере взаимодействия металла с кислородом. Вместе с тем полученный материал не дает возможности для объяснения замечательных защитных свойств оксидной пленки.

II. Электронографическое исследование структуры первичной пленки на алюминии

1. В связи с отсутствием согласия между результатами исследования структуры первичной оксидной пленки на алюминии, проведенного различными авторами¹, нами были получены сравнительные электронографические данные для оксидов на алюминии, возникающих в естественных условиях в различные промежутки времени, и для оксидов, подвергающихся добавочной химической или термической обработке. Такая постановка опытов казалась нам совершенно необходимой, поскольку противоречивые сведения, полученные указанными авторами, явились в результате не критического отношения к условиям возникновения оксида.

2. Для исследования были использованы тонкие пленки алюминия, возникающие при конденсации пара металла на соответствующей подкладке. Как и в наших опытах с первичными пленками оксида на железе [15], такие пленки, в случае их изоляции от подкладки, оказались удобными при точных измерениях, так как возможность применения метода прохождения электронов — при получении дифракционных картин — обеспечивала высокую точность измерения кристаллических постоянных. Конечно, для сравнения мы обследовали методом отражения электронов и поверхность массивного металла, но так же, как и Престон и Биркумшау [6], не обнаружили кристаллической картины от оксида. Было только отмечено, что дифракционная картина от алюминиевого шлифа, отвечающая металлическому алюминию, с течением времени все более и более ступенькалась, благодаря все усиливающемуся беспорядочному рассеянию электронов, и затем исчезла совсем.

Препараты тонких слоев алюминия обычно получались на поверхности чистой, только что расщепленной слюды. В некоторых случаях в качестве подкладки использовалась поверхность скола каменной соли. Последняя серия образцов была получена при конденсации пара металла на поверхности слюды или каменной соли, подогретой до 300—350°C. Во время конденсации металлического пара насосная установка отделялась от прибора ловушкой с жидким воздухом для поглощения паров ртути и жиров для смазки крана.

После их получения осадки металла вместе с подкладками извлекались из прибора и хранились в атмосфере воздуха. В ряде случаев тонкие пленки металла изолировались путем погружения подкладки со слоем в воду; при этом вода действовала расклинивающим образом, и тонкая пленка отделялась от подкладки. Описание подобных опытов в случае тонких пленок железа дано в одной из наших работ [15].

Кусочки металлической пленки монтировались на рамке и подвергались немедленному исследованию или оставались храниться в атмосфере воздуха.

Первые опыты были проведены с пленками, нанесенными на рамки, отверстия которых предварительно покрывались тончайшей целлюлозной перепонкой. Однако более успешны были опыты с пленками, непосредственно нанесенными на рамки. Так как прочность тонких пленок (толщиной $\sim 10^{-6}$ см) алюминия была невелика, пришлось в последних случаях использовать рамки (из алюминия) с отверстиями, диаметр которых не превышал 0,3 мм.

3. Алюминиевые пленки, пребывавшие в атмосфере воздуха не

¹ См. предыдущий раздел.

более суток, независимо от того, были ли они конденсированы на слюде или на каменной соли, была ли поверхность подкладки подогрета до 300—350°C или нет, вызывали довольно четкую дифракционную картину от металлического алюминия как по методу отражения, так и по методу прохождения электронов. Спустя месяц и более пленки становились более прозрачными, хотя и сохраняли прежний металлический блеск. Так же, как и у Штейнхейля (для пленок алюминия, осажденных из пара на целлулоидную подкладку), эти пленки давали дифракционную картину только от металлического алюминия, хотя фон от некогерентно рассеянных электронов заметно увеличивался, но вместе с тем на целом ряде электронограмм (см. расчет в табл. 1) можно было обнаружить кольца с $\frac{d}{n} = 4,5\text{Å}$ и $\frac{d}{n} = 4,07\text{Å}$.

Первая из этих величин не может быть отнесена к отражениям от парафинов, так как крайнее отражение, имеющееся в картине от парафина, отвечает $\frac{d}{n} = 4,13\text{Å}$. При той точности измерения, которая была в нашей работе, наблюдаемое отражение не могло быть принято за отражение от парафина („жира“).

В некоторых случаях парафины (из вакуумной смазки) попадали на наши образцы. Тогда картина содержала дополнительную пару колец с $\frac{d}{n} = 4,13\text{Å}$ и $\frac{d}{n} = 3,72\text{Å}$, т. е. два наиболее интенсивных отражения от парафинов, подробно обследованных, и рентгенографически, и электронографически, в нашей лаборатории. Используя эти кольца в качестве эталонных (а их постоянство по размерам и по интенсивности проверено на большом экспериментальном материале), было найдено, что в пределах $\pm 0,5\%$ постоянная решетка алюминия сохраняет свое нормальное значение даже при длительном хранении препарата на воздухе.

Свободные алюминиевые пленки (без целлулоидной подкладки) с самого начала давали более четкие дифракционные картины, повидимому, вследствие отсутствия дополнительного рассеяния электронов от целлулоидной подкладки. После 3-месячного хранения на воздухе такие пленки дали дифракционную картину, содержащую дополнительное к металлическим очень слабое и широкое кольцо, которое отвечало отражению $\frac{d}{n} = 3,2\text{Å}$, если за эталон при-

нять картину от металла. Однако наиболее четкую картину для дополнительного широкого кольца мы получили от препарата свободной тонкой пленки алюминия¹, хранившегося в течение 7 месяцев в атмосфере воздуха.



Фиг. 1

¹ Этот препарат принадлежал к той серии, для которой был осуществлен прогрев слюдяной подкладки (до 300—350°) во время конденсации пара металла.

Таблица 1

Электроннограмма от тонкой пленки алюминия, изолированной на воде
 $2\lambda L = 33,82$

Интенсивность	Диаметр кольца	d/n	$h \text{ kl}$	a	$\Delta \%$
Оч. слаб.	7,5	4,51			
Сильн.	8,3	4,07 ₅			
Оч. сильн.	14,5	2,33 ₃	(111)	4,040	+ 0,0
Сильн.	16,8	2,01 ₃	(200)	4,026	— 0,3
Средн.	23,75	1,424	(220)	4,027	— 0,3
Средн.	27,8	1,217	(311)	4,035	— 0,1
Слаб.	36,4	0,929	(331)	4,049	+ 0,2
Слаб.	37,4	0,905	(420)	4,047	+ 0,2
			Средн.	4,037	$\pm 0,2\%$

Это кольцо можно было уже значительно точнее измерить и сопоставить с линиями от металлического алюминия. Фиг. 1 и табл. 2 позволяют убедиться в том, что в результате длительного соприкосновения алюминия с воздухом возникает дополнительная фаза, которая дает отражение с $\frac{d}{n} = 3,26\text{Å}$; эта величина относится к изме-

Таблица 2

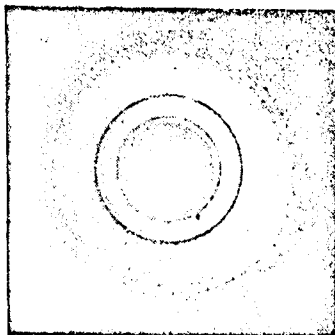
Электроннограмма от тонкой пленки алюминия, выдержанного на воздухе в течение 5 месяцев $2\lambda L = 34,65$

Интенсивность	Диаметр кольца	d/n	$h \text{ kl}$	a_{Al}	$\Delta \%$
Шир. сильн.	10,62	3,26			
Оч. сильн.	14,85	2,333	(111)	4,04	+0,05
Сильн.	17,17	2,018	(200)	4,036	—0,05
Сильн.	24,25	1,429	(220)	4,041	+0,07
Сильн.	28,50	1,216	(311)	4,032	—0,15
			Средн.	4,032	$\pm 0,08 \%$

рениям диаметра средней окружности широкого кольца, не входящего в систему колец от металлического алюминия. Поскольку других отражений от новой фазы наблюдается не было и ширина кольцевой линии достигает величины, характерной для аморфных систем, можно было ожидать, что новая фаза находится в аморфном состоянии.

Для проверки этого предположения препарат был подвергнут вакуумной термической обработке в пределах от 200 до 300°C. Термическая обработка велась следующим образом. Препарат помещался в электроннограф на алюминиевой рамке, большая часть которой могла согреваться накаливаемой нихромовой проволокой, намотанной непосредственно на рамку (изоляция — слюда). После откачки электроннографа давление в приборе достигало приблизительно 10^{-5} мм рт. ст. Это контролировалось с помощью электрического разряда. После откачки в разрядной трубке электроннографа не наблюдалось свечения при напряжении в 35 киловольт. При указанных условиях обра-

зец слабо нагревался в течение получаса. Диффракционная картина при этом существенно не изменилась. Но более длительная термическая обработка, в общей сложности 2 часа, привела к существенным изменениям в структуре препарата. Возникла чрезвычайно интенсивная диффракционная картина (фиг. 2), которая должна была быть отнесена к типичной картине от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Расчет данных и сопоставление интенсивностей для полученной структуры и для структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (приведено в табл. 3) убеждает в том, что в результате прогрева препарат превратился в нормальный кубический оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Фиг. 2

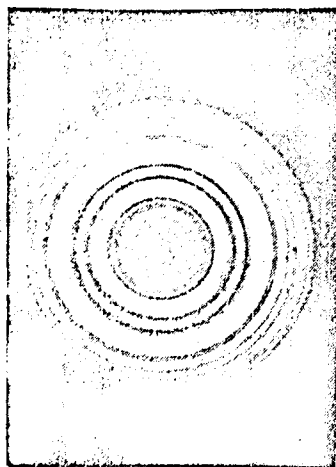
Для изучения случая образования новой фазы, описанной Штейнхейлем, нами были предприняты опыты травления алюминия в 1%-ном растворе соляной кислоты. При этом использовались неизолированные от подкладки — слюды — тонкие пленки алюминия, хранившиеся в течение 5 месяцев на воздухе. Из большого куска подкладки — слюды — и находящегося на ней тонкого слоя алюминия вырезались небольшие кусочки, и последние помещались на поверхность раствора соляной кислоты. При этом происходило немедленное отслаивание алюминиевой пленки от подкладки, и пленка свободно плавала на поверхности. В результате она подвергалась

Таблица 3

Электроннограмма от нагретой пленки алюминия, предварительно выдержанной 5 месяцев на воздухе
Превращение в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $2\lambda = 34,3$

Интенсивность	Диаметр кольца	d/n	$h\text{ kl}$	$\sigma_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$	$\Delta\%$
Средн.	12,05	2,78	(220)	7,86	+0,2
Оч. сильн.	14,10	2,372	(311)	7,87	+0,4
Сильн.	14,70	2,277	(222)	7,83	-0,1
Оч. сильн.	17,00	1,968	(400)	7,87	+0,4
Слаб.	19,20	1,744	(420)	7,78	-0,6
Средн.	22,30	1,500	{(333)} {(511)}	7,78	$\pm 0,6$
Оч. сильн.	24,00	1,395	(440)	7,87	+0,4
Оч. слаб.	25,0	1,287	(442)	7,72	-1,5
Средн.	26,8	1,250	(620)	7,90	+0,0
Средн.				7,84	$\pm 0,6\%$

частичному растворению в соляной кислоте, что было заметно по увеличению прозрачности металлического слоя. Спустя пять минут после соприкосновения пленки с поверхностью солянокислого раствора, она извлекалась с помощью алюминиевой рамки с малыми отверстиями и без дополнительного промывания в воде сушилась и помещалась в электронографе для диффракционного исследования.



Фиг. 3

Диффракционная картина (фиг. 3), возникшая при этом, оказалась типичной и яркой картиной от металлического алюминия с несколькими дополнительными слабыми линиями, не входящими в систему отражений от алюминия. Замечательно то, что для описанного препарата почти целиком отсутствовала вуаль, которая сопутствовала диффракционным картинам от алюминия, полученным нами для большого числа препаратов и подвергавшихся травлению.

Анализ диффракционной картины, приведенной на фиг. 3, привел к данным, объединенным в табл. 4.

Как видно из таблицы, среди интенсивных отражений алюминия есть три слабых отражения от второй фазы с $\frac{d}{n} = 2,71\text{Å}$; $\frac{d}{n} = 1,72\text{Å}$

и $\frac{d}{n} = 1,583\text{Å}$. Первая и третья величины близки к $\frac{d}{n}$, наблюдаемым

Штейнхейлем; величина $\frac{d}{n} = 1,72\text{Å}$, вероятно, относится к той же системе линий, но благодаря малой интенсивности не может быть точно промерена и сопоставлена со штейнхейлевской.

Таблица 4

Электроннограмма от тонкой пленки алюминия, продолжительно-соприкасавшейся с воздухом и травленной соляной кислотой $2\text{Å} = 32,73$

Интенсивность	Диаметр кольца	d/n	$h\text{ kl}$	$a\text{ Al}$	$\Delta\%$
Сильн.	7,9	4,14 ₁	Линии от жира		
Слаб.	8,82	3,71 ₁			
Средн.	11,93	2,744	Неметаллическая фаза		$\pm 0,0$ $+0,3$
Оч. сильн.	14,03	2,333			
Оч. сильн.	16,15	2,027	(111)	4,040	$\pm 0,0$ $+0,3$
Оч. слаб.	~19,0	~1,72	(200)	4,054	
Слаб.	20,68	1,58 ₁	Неметаллическая фаза		
Оч. сильн.	22,87	1,431			
Оч. сильн.	26,83	1,220	(220)	4,048	$+0,2$
Средн.	28,00	1,169	(311)	4,045	$+0,1$
Слаб.	32,39	1,010	(222)	4,050	$+0,2$
Средн.	35,15	0,930	(400)	4,040	$\pm 0,0$
Средн.	36,07	0,905	(331)	4,059	$+0,5$
			(420)	4,058	$+0,4$
			Средн.	4,049	$\pm 0,2\%$

Еще раньше мы получали алюминиевую пленку на каменной соли, и после изоляции металлического слоя, растворяя каменную соль в воде и тщательно промывая пленки в дистиллированной воде,

электронографическим путем установили, что полученный препарат дает дифракционную картину, отвечающую только чистому алюминию.

5. Кроме соляной кислоты, для травления алюминиевой пленки мы использовали водный раствор иода с иодистым калием подобно тому, как это сделал Эванс [16] в своих работах по изоляции оксидных пленок на алюминии. Однако полное растворение металлического алюминия приводило к образованию на поверхности иодного раствора таких хрупких пленок другой фазы, что нанести их на рамку не удалось. Частичное растворение алюминия давало очень бледные, содержащие островки металла, пленки, которые после тщательного промывания в дистиллированной воде были нанесены на алюминиевые рамки с малыми отверстиями и после сушки электронографировались. Дифракционная картина содержала слабые линии металлического алюминия на сильном фоне. Таким образом, в этом случае травление по сравнению со случаями травления соляной кислотой приводило к другим результатам. Вуаль не исчезала и не наблюдались дополнительные линии от другой (кроме металлической) фазы. Повторение опытов с другими образцами и при другой степени травления привело к одинаковым результатам.

6. В одном из опытов была сделана попытка усилить оксидный слой на алюминии путем обработки алюминиевой пленки в насыщенном растворе $K_2Cr_2O_7$. Однако такая обработка не изменила дифракционной картины, характерной для препаратов, хранившихся более месяца на воздухе.

7. На основании вышеприведенных экспериментальных данных, можно притти к заключению, что первичная пленка на алюминии не обладает собственной структурной формой и представляет собой скорее аморфное образование, которое после сравнительно кратковременного и не сильного прогрева ($200-300^\circ C$) переходит в нормальный кубический оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$).

Это заключение находится в противоречии, повидимому, как с мнением Штейнхейля, так и с выводами Престона и Биркумшау. Остановиваясь на мнении Штейнхейля, согласно которому первичная оксидная пленка на алюминии представляет собой кубический оксид с постоянной решетки $a = 5,35 \text{ \AA}$, мы можем с достаточной определенностью сказать, во-первых, что, согласно с его данными, наблюдаемую им структуру невозможно описать как кубическую структуру

с $a = 5,35 \text{ \AA}$, так как ряд его расчетных данных отличается от экспериментальных даже на 2%, что при точности его измерений не может иметь места; во-вторых, возникновение дополнительной фазы, неидентичной оксиду алюминия, может иметь место при взаимодействии алюминия и его аморфного оксида с соляной кислотой или с ее солями, так как именно в этих случаях может возникнуть довольно прочное соединение $AlCl_3 \cdot HCl$ или $AlCl_3 \cdot NaCl$ или частично гидратированный гидрат этих соединений. Структура этих соединений не изучена, но возможность их образования и длительного существования отмечается в неорганической химии. Поэтому мы считаем, что Штейнхейль, а также и мы в вышеописанном случае травления пленок алюминия в соляной кислоте имели дело с каким-то соединением алюминия с хлороводородом или хлористым натрием, недостаточно отмытым от пленки.

Выводы Престона и Биркумшау только внешне выглядят противоречащими нашим заключениям. Совершенно очевидно, что аморфная оксидная пленка, изученная Престоном и Биркумшау, весьма сильно отличается от оксида, возникающего на алюминии при ком-

натной температуре. При воздействии горячего хлороводорода металлический алюминий, превращаясь в $AlCl_3$, полностью удаляется. Остающийся оксид имеет структуру, отвечающую свободному от металла действительно аморфному оксиду, дифракционная картина от которого содержит, как и должно, два широких кольца. Здесь оказывается возможной совершенно иная, более хаотическая координация молекул Al_2O_3 , чем в первичной оксидной пленке. Именно ввиду этого чрезвычайно длительный прогрев (70 час.) такого свободного оксида еще не приводил даже при 680° к нормальной структуре $\gamma-Al_2O_3$, а нагрев при 620° вообще не вызывал никаких изменений в структуре аморфного оксида. Только прогрев до 1000° С привел к нормальной кубической решетке $\gamma-Al_2O_3$.

Окончательное истолкование структур, обнаруженных в нашем исследовании, встречает известные трудности. Повидимому, оно связано с общим решением сложного вопроса о принципах построения кристаллической решетки оксида алюминия. В этом направлении работа продолжается.

III. Рентгенографическое исследование первичной пленки на алюминии

В одной из предыдущих наших работ [17] был описан рентгенографический метод исследования тонких оксидных пленок на железе. Аналогичным путем были исследованы оксидные пленки на алюминии. Для этого производилось попеременное осаждение алюминия из пара (в вакуированном сосуде) и соприкосновение его с воздухом. Целый ряд подобных наслоений приводил к образованию многослойной пленки „металл-оксид“. После соскабливания такой пленки со стекла из нее изготавливались столбчатые образцы для рентгенографического анализа. Получение рентгенограмм производилось в K_α излучении железа.

В результате исследования было установлено, что описанные препараты не содержали рентгенографически деятельной оксидной фазы. Металлический алюминий давал только сильные отражения. Линии металла были широкие, что свидетельствовало о его высокой степени дисперсности.

Нагревание препаратов до 400° С не приводило к появлению линий оксида, тогда как линии металла исчезали совсем.

Таким образом, в согласии с электронографическими результатами, изложенными в предыдущем разделе настоящей статьи, можно принять, что образование оксида алюминия на поверхности металла не приводит к возникновению его кристаллических форм.

Заключение

Обсуждение целого ряда работ, посвященных исследованию строения оксидов, возникающих на поверхности алюминия, показывает, что недостаточный учет условий приготовления препаратов для структурного анализа привел к противоречивым результатам. Сопоставление работ Штейнхейля, Престона и Биркумшау, Бичинга, Финча, Итака и Ямагути, Бельве характеризует сложность имеющихся здесь соотношений и вместе с тем указывает на необходимость более внимательного анализа вопроса. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, рисуют действительную картину превращения алюминия в оксид при взаимодействии металла с воздухом и другими окислителями; при этом удалось избегнуть различных иска-

жений первичной структуры оксида, допущенных в работах вышеперечисленных авторов. На основании электронографических и рентгенографических материалов первичный оксид алюминия можно отнести к разряду аморфных образований. Более детальная интерпретация структуры первичного оксида требует дальнейшего исследования.

Академия Наук СССР
Коллоидо-электрохимический институт

Поступило
21. I. 1912

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Steincell, Ann. Phys. 19,465 (1934).
2. G. Preston a. L. Bircumshaw, Phil. Mag. 22, 654 (1936).
3. K. Beeching, Phil. Mag. 22, 938 (1936).
4. G. Finch, Bull. Soc. Chim. Belg. 47, 823 (1938).
5. J. Itakca a. Sh. Jamagushi, Nature, 144, 1090 (1939).
6. G. Preston a. L. Bircumshaw, Phil. Mag. 20, 706 (1935).
7. Schmid u. Wassermann, Hauszeitschrift den U. A. W. u. d.;
Erftwer k A. 9, 4/6 p. 100 (1932) (цитируется по Preston u. Bircumshaw).
8. Burgers, Klassen u. Zernicke, Z. Phys., 74, 593 (1932).
9. E. Verwey, Z. Kristallogr. 91, 317 (1935).
10. E. Belwe, Z. Phys. 100, 132 (1936).
11. H. Wislicenus, Koll. Zs. 2 (1908), Supplementheft VIII.
12. G. Hüttig u. O. Kostelitz, Z. anorg. allg. Chem. 87 (1930) 1.
13. Lichtenberg, Z. anorg. allg. Chem. 239, 189 (1938).
14. H. Weisra, W. Milligan, Chem. Rev. 25 (1939) 1.
15. П. Данков и Н. Шишakov, ДАН СССР 24, 554 (1939).
16. U. Evans, J. Chem. Soc.
17. А. Кочетков, ДАН СССР (1940).

P. D. DANKOV, A. A. KOTCHETKOV AND N. A. SHISHAKOV. OXIDE FILMS ON METALS II. INITIAL OXIDE FILMS ON ALUMINIUM

SUMMARY

The discussion of a number of papers, devoted to the study of the structure of oxides formed on the surface of aluminium has shown that the contradictory results obtained were due to the fact that the conditions of preparing the samples for structural analysis have not been given due attention. A comparison of the papers by Steincell, Preston and Bircumshaw, Beeching, Finch, Itaka and Yamagushi, Belwe illustrates the complexity of the relations existing here pointing at the same time to the necessity of a more careful analysis of the problem. Experimental data obtained in the present investigation give a probable picture of the conversion of aluminium into the oxide in the case of interaction of the metal with the atmosphere or other oxidants; in this case various distortions of the primary structure of the oxide that might possibly have taken place in the investigations of the previously mentioned authors, have been avoided. On the basis of the data of electronographic and X-ray analysis the primary oxide of aluminium may be numbered among the amorphous formations. More detailed interpretation of the structure of the initial oxide demands further investigation.

Academy of Sciences of USSR
Colloid-Electrochemical Institute.