

П. Д. ДАНКОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 8 IV 1939)

§ 1. В последнее время оживленно обсуждались вопросы строения и механизма образования пленок, обуславливающих пассивность металлов⁽¹⁾. Сейчас мы имеем достаточно подробный материал по этому вопросу применительно к оксидным пленкам на железе, позволяющий установить ряд важных закономерностей образования и строения защитных пленок.

Характерной особенностью пассивирующей пленки на железе [γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ^(1, 2, 3)] является то, что она достаточно сплошная, и ее сравнительно высокое сцепление с основным металлом. Наряду с этим оптические⁽⁴⁾ и электронографические^(1, 2, 3) данные указывают на крайне небольшую толщину пленки в пределах от 10 Å до 30 Å (в специальных случаях толщина пленки может быть и больше). Учитывая небольшую точность измерений, можно полагать, что толщина пленки определяется наслоением 2—3 элементарных ячеек кубической окиси (γ - Fe_2O_3 или Fe_3O_4), линейные размеры которых близки к величине 8.32 Å (или 8.38 Å). Из этого вытекает, что процесс окисления металла в условиях комнатной температуры чрезвычайно близок к явлениям химической адсорбции кислорода, истолкование которых проводилось в работах Де-Бура и его сотрудников⁽⁵⁾. Нижеприводимый материал укрепляет эту точку зрения. Повидимому диффузионных (в обычном смысле) переходов кислорода внутри кристаллической решетки железа при низкотемпературном окислении (например комнатная температура) не происходит, так как для образования слоя окисла толщиной ~ 16 Å, отвечающей удвоенной высоте элементарной ячейки [γ - Fe_2O_3 , (Fe_3O_4)], достаточно внедрение кислорода только в первые два поверхностных слоя элементарных ячеек железа. Фигура поясняет сказанное. На фигуре *a* изображает два слоя элементарных ячеек α -железа, принадлежащих одному из микрокристаллов металлической поверхности. Кристаллик ориентирован направлением [100] перпендикулярно поверхности образца. Прибывающие (из газовой или жидкой среды) кислородные молекулы или молекулы другого окисляющего агента (например K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3) немедленно адсорбируются на поверхности кристалла. Переходя через низкий горб активационной кривой⁽⁵⁾, система металл—окислитель (фигура *b*) дает беспрепятственно сочетание атомов 8 элементарных ячеек железа: 8 полных и 16 половин (ячейки поделены диагональными плоскостями пополам), и такого числа атомов кислорода, которое отвечает двум смежным элементарным ячейкам γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , построенным по типу решетки шпинели. Обе ячейки оксидов лежат друг на друге. Таким образом атомы кислорода не имеют нужды проникать глубоко в железо. Наоборот, некоторые атомы железа вытягиваются ближе к поверхности. Атомы кислорода, заполняя ячейки железа, заставляют их разбухать. При указанной ориентации микрокри-

сталлов разбухание идет одностороннее—вверх (по направлению $[100]$). Построение ячеек оксидов произведено в соответствии с имеющимися понятиями о решетке типа шпинели и в согласии с данными Данкова и Шишакова (1), а также Нельсона (2) о применимости принципа ориентационного соответствия между решетками $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4) и окисляемого железа: действительно, в данном случае направление $[111]$ в решетке α -железа параллельно направлению $[\sqrt{2}10]$ в решетках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , что говорит о закономерном расширении решетки железа при поглощении кислорода без какого-либо изменения ориентации ряда кристаллографических направлений, т. е. о выполнении определяемого этим принципа ориентационного соответствия. Кроме принципа ориентационного соответствия для защитных пленок оказывается действительным и необходимым выполнение принципа соответствия размеров решеток металла и образующейся пленки. Действительно, при указанной ориентации решеток металла и оксида имеет место совпадение удвоенной диагонали кубической плоскости ячейки железа с ребром решетки окиси; совпадение точно до $\sim 2\%$ ($8.32 \text{ \AA} - 2 \cdot 4.05 \text{ \AA} = 0.22 \text{ \AA}$). Разница может быть компенсирована искажениями решетки оксида или металла, что уже и наблюдалось для железа*. Наличие такого соответствия размеров обуславливает сцепление защитной пленки с металлом, так как только в этих условиях сохраняется максимальная связь пленки с металлом за счет общих атомов железа.

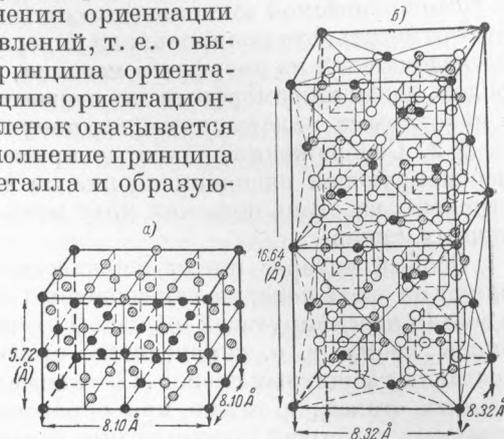


Схема перевода кристаллической решетки α -железа в решетку Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: а) часть кристалла α -железа, ограниченная 4 плоскостями (110) додекаэдра (боковые) и двумя плоскостями (100) куба (верхняя и нижняя); б) две ячейки оксида железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), возникающие при взаимодействии кислорода с частью кристалла железа, воспроизведенной в а). (● и ○—атомы железа; ○—атомы кислорода).

В общем случае на поверхности образца имеют место различные ориентации микрочастиц. Как показывает более подробный анализ случаев, отличающихся от разобранных (например ориентация направления $[110]$ или $[111]$ перпендикулярно поверхности), процесс окисления в этом случае попадает в менее выгодные условия, так как при выполнении принципа ориентационного соответствия** расширение решетки металла должно идти вдоль поверхности. Это будет невозможно при достаточно плотном расположении кристаллов на поверхности или будет замедляться под влиянием сил сцепления, которые должны быть преодолены при развитии процесса окисления. В случае развития окисления здесь нужно ожидать потери сцепления пленки с металлом. Процесс будет замедлен также в виду необходимости проникновения кислорода на более значительную глубину, что связано с большими затруднениями (диффузия при комнатной температуре). Можно ожидать также, что в этих случаях пленка оксида совсем не образуется, и процесс останавливается на стадии химической адсорбции без образования кристаллической решетки оксида. Конечно в случае очень маленьких кристалликов железа (сочетания 10—20 элементарных ячеек) указанные обстоятельства не будут служить препятствием для окисления, так как почти весь ультрамикрочастица превращается

* Неопубликованные данные работы П. Данкова и Н. Шишакова.

** Сопоставление уже цитированных работ (1) и (2) с работами Меля (6) говорит о применимости этого принципа к случаям различной ориентации кристаллов железа.

в окисел. Тот факт, что в наших (1) и Нельсона (2) опытах установлено окисление железа при ориентации его кристаллов плоскостями (111) параллельно поверхности, легко объясняется именно тем обстоятельством, что размеры исходных кристалликов железа были ничтожны и просвечиванию (при методе «отражения») подвергались их выступы (гребни, пики), легко окисляющиеся полностью.

Весьма важным фактором окисления будет также наличие естественных трещин на поверхности монокристалликов (мозаичное строение). В связи с устанавливаемой зависимостью степени окисления от дисперсности следует отметить, что полированная поверхность, построенная по мнению ряда исследователей из аморфного металла, должна легко реагировать с кислородом, давая или аморфный или чрезвычайно дисперсный окисел в согласии с некоторыми положениями, выдвинутыми В. А. Кистяковским (7).

§ 2. Соображения, развитые применительно к процессу образования пассивирующей оксидной пленки на чистом железе, могут быть распространены на очень широкий круг металлов и пассивирующих пленок различных типов.

Особый интерес имеют нержавеющие стали, которые легко возобновляют на своей поверхности защитный оксидный слой. По мнению Эванса (8) в состав пассивирующей оксидной пленки на нержавеющих сталях входит окись хрома, т. е. справедливо признана возможность существования составных защитных пленок. Составные пленки мыслимы и в случае легированных сталей, а также при образовании на железе защитных искусственных покрытий (алитирование, шерардизация, хромирование и другие способы образования на поверхности сплавов железа) из других металлов и их сплавов с железом. Образование сложной пленки предполагает определенные соотношения между составными ее частями. В случае нержавеющей стали этими составными частями являются оксиды железа и хрома. Будут ли они отдельно или в какой-либо комбинации удовлетворять формулированным выше принципам ориентационного соответствия и соответствия размеров? Еще недостаточно ясно, как ведет себя в этом отношении одна окись хрома (9), но сочетание закиси железа и окиси хрома может дать правильные соотношения, что вытекает из нижеприводимого сопоставления решеток $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4) и FeCr_2O_4 .

Вещество	Постоянная решетки (Å)	Вещество	Постоянная решетки (Å)
NiAl_2O_4	8.04	MnFe_2O_4	8.46
MgAl_2O_4	8.07	MnCr_2O_4	8.49
ZnAl_2O_4	8.10	TiFe_2O_4	8.50
FeAl_2O_4	8.12	CuAl_2O_4	—
MnAl_2O_4	8.26	CoAl_2O_4	—
FeCr_2O_4	8.35	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.32
FeFe_2O_4 (Fe_3O_4)	8.38	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.90
ZnFe_2O_4	8.42	$\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$	—

Оказывается, все эти решетки относятся к одному и тому же типу, а еще более замечательно, что постоянные этих кубических решеток почти совпадают друг с другом (см. таблицу).

Приведенная в таблице группа веществ замечательна тем, что ее представители, будучи составленными из самых разнообразных сочетаний

семи атомов (4 кислородных, 2 трехвалентных и 1 двухвалентного) и сохраняя одинаковое строение по типу шпинели, чрезвычайно слабо отличаются по величине постоянных решеток. Из приведенных в таблице веществ соединение FeCr_2O_4 близко подходит по своему значению постоянной решетки к Fe_3O_4 . Поэтому защитная пленка на нержавеющей стали, отвечая составу FeCr_2O_4 , будет достаточно хорошо удовлетворять принципам ориентационного и размерного соответствия. Можно ожидать того же самого в случае пассивирования чистого железа в растворах хроматов.

На возможность этого указывает также Эванс ⁽⁸⁾. В обоих последних случаях можно ожидать образования решеток типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (вместо Fe_3O_4) и для составной пленки (например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$); подобная кристаллическая структура еще не была отмечена в литературе. Однако по аналогии с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющейся продуктом осторожного окисления магнетита (Fe_3O_4), можно ожидать образования решетки из $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, также сохраняющей форму, типичную для шпинелей. При этом можно ожидать уменьшения постоянной решетки, что приведет к большей точности совпадения размеров решеток металла и окисла.

Нетрудно понять, что приведенные в таблице вещества способны образовываться на поверхности железа, покрытого одним из перечисленных способов нанесения искусственных защитных пленок. Очевидно соединения FeAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , TiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 могут образовывать защитную пленку на металле, причем принцип ориентационного и размерного соответствия будет выполняться и здесь.

§ 3. Переходя к вопросу о защите других металлов, необходимо, хотя бы кратко, остановиться на алюминии и хrome, которые, как известно, легко образуют на своей поверхности защитную пленку окислов. Как правильно было отмечено Архаровым ⁽⁹⁾, пассивирующие пленки на этих металлах имеют кристаллическую решетку одинакового типа, именно типа шпинелей, что нами и подчеркнуто включением в таблицу данных для этих окислов. Анализ вопроса показывает, что и в этом случае имеют место необходимые ориентационные и размерные соотношения между решетками металла и окисла, что и служит причиной высокой коррозионной устойчивости алюминия и хрома. В отличие от железа ориентация плоскостей решетки окисла одинакова с ориентацией соответствующих плоскостей металла. Для проверки этого необходимы конечно дополнительные опыты.

Следует далее заметить, что различного рода сплавы алюминия с другими металлами (Mg , Zn , Ni , Fe и др.) могут (что иногда и имеет место в действительности) обладать также высокой устойчивостью, так как этим сплавам отвечают окислы, образующие решетки типа шпинели (см. таблицу); для них и для решеток сплавов легко подобрать размеры, удовлетворяющие принципам соответствия. Из других металлов, образующих на своей поверхности сравнительно устойчивые защитные пленки окислов, интересно отметить цинк и никель. Для первого получается совпадение размеров и ориентации металлической решетки и решетки окисла в согласии с данными Финча. Для второго оказалось трудным найти правильные соотношения. В связи с тем, что для никеля и его окиси имеются противоречивые табличные данные, оставляем анализ вопроса пока открытым.

§ 4. Исследование защитных пленок, отличающихся от оксидных, подтверждает возможность применения к ним принципов ориентационного соответствия и соответствия размеров. Как примеры, могут быть отмечены защитная пленка серно-свинцовой соли на свинце (пример сложного соответствия), азотистого железа на железе (тоже сложное соответствие) и ряд других случаев, анализ которых будет приведен в более подробной статье.

§ 5. Примеры применимости рассмотренных закономерностей к случаям технических защитных пленок на металлах являются хорошим критерием полезности развитой в настоящем сообщении теоретической схемы образования и строения поверхностных пленок.

Однако эти закономерности относятся не только к случаям защитных пленок на металлах. Всевозможные низкотемпературные (т. е. без вмешательства диффузии) фазовые превращения, развивающиеся на поверхности твердого тела, должны подчиняться принципам ориентационного и размерного соответствия между исходной и образующейся кристаллическими решетками.

§ 6. Новые представления, развитые в настоящем предварительном сообщении, можно кратко формулировать следующим образом:

1. Процессы возникновения защитных пленок на металлах аналогичны явлениям образования поверхностных окисей⁽⁵⁾, так как превращение развивается только в первом слое элементарных ячеек металла.

2. Образование двух слоев элементарных ячеек окисла железа ($16 \text{ \AA} - 17 \text{ \AA}$) происходит путем одностороннего «набухания» поверхностных элементарных ячеек железа, причем есть указание на возможность присутствия как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в верхнем слое), так и Fe_3O_4 (в нижнем слое).

3. На основе данных об оксидных пленках на железе формулируются принципы ориентационного соответствия и соответствия размеров сопряженных друг с другом кристаллических решеток металла и оксида. Применимость этих принципов к данной системе металл—оксид определяет их сцепление друг с другом и защитные свойства.

4. Анализ вопроса о различных ориентациях микрокристаллов на поверхности металла приводит к возможности существования участков металла, покрытых некристаллизованной окисью, а слоем химически адсорбированного кислорода.

5. Анализ вопроса о дисперсности и мозаичном строении микрокристаллов металла говорит о возможности образования на полированной поверхности высокодисперсного (вплоть до аморфного состояния) слоя оксидов.

6. При сопоставлении данных для защитных слоев на нержавеющей сталях, на металлических покрытиях (алитирование, шерардизация, хромирование и т. д.) и структурных данных для соединений типа шпинелей (см. таблицу) обнаруживается применимость принципов ориентационного соответствия и соответствия размеров к сложным (составным) защитным оксидным пленкам.

7. Применимость указанных принципов распространяется на случаи защитных оксидных пленок на алюминии, хrome, цинке и других металлах, а также на различного рода сплавах.

8. На примерах защитных пленок, отличающихся от оксидных (например PbSO_4 , Fe_2N , FeSi и т. д.), обнаруживается применимость принципов соответствия и для этих случаев.

9. Намечается конкретный путь для улучшения свойств защитных пленок путем искусственной ориентации кристаллов металла перед образованием защитного слоя, а также путь для приготовления защитных пленок новых типов.

10. Отмечается возможность общей применимости принципов соответствия в случаях фазовых превращений (при образовании новой твердой поверхностной фазы) на поверхности твердого тела.

Лаборатория по изучению поверхности металлов
Коллоидно-электрохимического института.
Академия Наук СССР.

Поступило
11 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Данков и Н. Шишаков, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., стр. 1225 (1938). ² H. Nelson, Journ. Chem. Phys., **5**, 252 (1937). ³ A. Winkel u. R. Haul, ZS. Elektrochem., **44**, № 9 u. 10 (1938). ⁴ L. Tronstad u. C. Borgmann, Trans. Farad. Soc., **30**, 349 (1934). ⁵ Ж. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции (1936); E. Verwey a. J. De Voer, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, **55**, 675 (1936); J. De Voer u. H. Краак, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, **56**, 1103 (1937). ⁶ R. Mehl, E. Mc Candless a. F. Rines, Nature, **134**, 1009 (1934); R. Mehl a. E. Mc Candless, Nature, **137**, 702 (1936). ⁷ В. А. Кистяковский, ZS. Elektrochem., **31**, 625 (1925). ⁸ U. Evans, Metallic Corrosion, Passivity a. Protection (1937). ⁹ В. Архаров, ЖТФ (1937).