

П. Д. ДАНКОВ и Н. А. ШИШАКОВ

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПАССИВИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 13. VI 1939)

1. Строение естественной оксидной пленки на железе, возникающей в воздухе, изучено сравнительно подробно⁽¹⁾. Нельзя того же сказать об искусственной пассивирующей пленке, возникающей на железе при погружении его в жидкие окисляющие среды (например, растворы K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, HNO_3). Краткая заметка японских авторов⁽²⁾ о строении оксидной пленки на железе, изолированной по методу Эванса, вызвала сомнения ввиду возможного нарушения первоначальной структуры пленки при ее изоляции и при бомбардировке быстрыми электронами. Метод Эванса, несмотря на его изящество, содержит тот недостаток, что нет уверенности в сохранении первоначальной структуры пленки при операциях ее изоляции. Влияние быстрых электронов на структуру пленки не было обсуждено в краткой заметке японских авторов.

2. В настоящей работе был использован новый путь для исследования пассивирующих пленок. Тончайшие пленки железа на слюде или стекле изготовлялись с помощью конденсации паров металла в вакууме. Металлические пленки, после соприкосновения их с атмосферой, освобождались от подкладки следующим образом. Подкладка вместе с пленкой погружалась непосредственно в окисляющий раствор (насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$, $1/20 N$ раствор K_2CrO_4 или в крепкую азотную кислоту). Спустя короткое время пленка металла отслаивалась от слюдяной или стеклянной подкладки и свободно плавала на поверхности жидкости. Пленки выдерживались различные промежутки времени на поверхности окисляющего раствора, затем быстро переносились в помощь платиновой сетки на поверхность дистиллированной воды и там отмывались от окислительного раствора.

Полученные таким способом образцы пленки железа с возникшими на них слоями пассивирующего оксида проверялись путем сравнительных опытов растворения в слабой азотной кислоте. При этом обнаруживалось, что пленки, бывшие в соприкосновении только с воздухом, моментально растворялись, оставляя на поверхности раствора кислоты почти невидимые пленки (повидимому, оксида). Напротив, пленки железа, подвергнутые хотя бы кратковременному воздействию пассивирующего агента (например, $K_2Cr_2O_7$, концентрированная HNO_3), неопределенно долго не растворялись в растворе слабой кислоты.

Отмытые в дистиллированной воде пленки железа с пассивирующими слоями оксида вылавливались на латунную рамку, отверстие которой

предварительно покрывалось целлулоидной перепонкой. После быстрого высушивания образцы исследовались в электронографе, условия работы с которым были описаны раньше⁽¹⁾.

3. Использование тонких пленок железа, как носителей пассивирующей пленки, позволило нам применить метод прохождения электронов, как метод, дающий наиболее точные данные. Ускоряющее напряжение при этом не измерялось; необходимое для расчетов значение удвоенного произведения $2\lambda L$ длины электронной волны λ на эффективную длину электронографа L вычислялось из данных для линий железа, почти всегда присутствовавшего в образце, и имеющихся точных рентгенографических данных для постоянной a решетки железа. Вычисление производилось по обычной формуле:

$$a = 2\lambda L \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{D},$$

где h, k, l —величины, кратные миллеровским индексам, а D —измеренный диаметр диффракционного кольца.

4. Электронографическому анализу был подвергнут ряд образцов, пассивированных в насыщенном растворе бихромата калия или в концентрированной азотной кислоте. Полученные электронограммы оказались идентичными для всех образцов. Типичную электронограмму мы приводим на фиг. 1. В табл. 1 сопоставлены результаты измерений и расчетов для этой электронограммы. Измерения диаметров колец производились независимо обоими авторами при помощи точных линеек и луп с 5-кратным увеличением, а также при помощи компаратора Zeiss'a с 15-кратным увеличением. Точность измерений колебалась от 1 до 0.2%. Средняя точность составляла 0.3—0.6% от измеряемой величины.

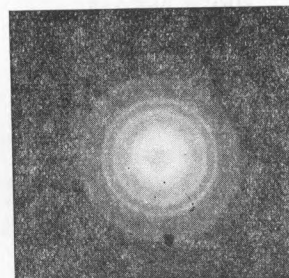


Таблица 1

Интенсивность	Диаметр колец в мм	Фаза	Индексы	$2\lambda L$ ($a_{\text{dFe}} = 2.861 \text{ \AA}$)	Постоянная решетки оксида \AA
Очень сильная, широкая	12.1	Оксид	113	—	Не определена
Очень сильная	15.0 ₃	α -железо	110	30.51	—
Очень широкая	21.0 ₀	Оксид	440	—	8.22
» »	26.1 ₂	α -железо	112	30.51	—
Средняя, широкая	29.9 ₅	Оксид	800	—	8.15
Средняя	33.6 ₀	α -железо	310	30.40	—
Слабая, широкая	36.5 ₄	Оксид	844	—	8.18
Сильная	39.8 ₈	α -железо	321	30.48	—
Средняя	45.5 ₃	α -железо	330	30.70	—
	—	—	Среднее	30.52	8.18

После промера 8 электронограмм было вычислено среднее значение для постоянной решетки оксида

$$a = 8.17 \pm 0.05 \text{ \AA}.$$

Соответствующая рентгенографическая величина для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет значительно большее значение ($a=8.32 \text{ \AA}$).

Таким образом, по отношению к α -железу ($a=2.861 \text{ \AA}$) кристаллическая решетка оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оказывается сжатой. Однако на основании данных Ридмиллера⁽³⁾ для никеля, можно было ожидать, что постоянная решетки железа для случая тонких слоев увеличена. Для проверки указанного обстоятельства линии железа были сравнены с линиями каолина, для которого одному из авторов (Н. А. Шишакову) удалось получить точные электронографические данные. С этой целью на один из исследованных образцов наносился тонкий слой каолина (из водной суспензии), т. е. получались образцы с тремя слоями: железом, оксидом и каолином. Результаты электронографического исследования последнего образца приведены в табл. 2.

Таблица 2

Интенсивность	Диаметр колец в мм	Фаза	Индексы	$2\lambda L$	Постоянная решетки железа \AA
Очень сильная, широкая	7.2	Каолин	100	Не определено	—
Очень сильная	12.1	»	110	31.22	—
» »	15.1 ₇	Железо	110	—	2.89 ₉
Средняя	18.4 ₅	Каолин	210	31.16	—
Очень сильная	20.8	»	300	30.97	—
Средняя	24.0	»	220	30.97	—
»	25.0	»	310	31.00	—
»	26.2 ₅	Железо	112	—	2.90 ₁
Слабая	30.2	Каолин	400	31.03	—
»	32.2	»	320	31.30	—
»	34.0	Железо	310	—	2.89 ₂
	—	Среднее	—	31.09	2.89 ₇

Из 2 табл. видно, что вычисленная постоянная решетки ($a=2.897$) на 1.3% больше, чем для нормального железа ($a=2.861 \text{ \AA}$). Для других образцов разница 1.9%. В среднем можно полагать, что в рассмотренных случаях имеет место расширение решетки железа на 1.5%. Поэтому вышеприведенные вычисления постоянной решетки оксида железа должны быть исправлены соответственно рассчитанному значению постоянной решетки железа, служившего в качестве стандартного вещества. Расчет показывает, что исправленное значение постоянной решетки кубической окиси будет более высоким, а именно:

$$a = 8.29 \pm 0.05 \text{ \AA}.$$

Эта величина достаточно близко подходит к значению константы для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a=8.32 \text{ \AA}$). Следовательно оксидная пассивирующая пленка образуется из чрезвычайно мелких кристалликов кубической окиси железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

5. Результаты настоящего исследования показывают, что пассивирующая пленка на железе состоит из тонкого слоя мелкокристаллического оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Простые операции переноса образцов из окислительного раствора на рамку не могли вызвать существенных изменений в структуре пассивирующей пленки. С другой стороны, при том режиме работы эле-

ктронографа, который имел место в настоящем исследовании, искажающее действие бомбардировки быстрыми электронами не обнаруживалось даже в случае таких сравнительно неустойчивых соединений, как гидроксиды железа, которые также изучаются в нашей лаборатории. Поэтому приведенные выше данные должны быть отнесены к первоначально возникающей на поверхности железа оксидной пассивирующей пленке. В конце настоящего исследования нам удалось ознакомиться с сообщением Финча⁽⁴⁾ о строении пассивирующей оксидной пленки на железе. По мнению Финча, пленка оксида находится в аморфном состоянии. Согласиться с этим выводом вряд ли возможно не только в виду противоречий, имеющих между нашими результатами и утверждениями Финча, но и из-за недостаточной ясности его экспериментальных условий, приводящих к сильно размытой картине.

Конечно, не исключена возможность присутствия в пленке и аморфной составляющей оксида, которая при соответствующих условиях, например опытах Финча, могла получить преимущественное развитие.

Лаборатория по изучению поверхности металлов
Коллоидо-электрохимического института
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
15 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Данков и Н. Шишаков, Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., № 5—6, 1225 (1938). ² J. Jitaka, S. Myaka a. T. Jimori, Nature, **139**, 408 (1937). ³ R. Riedmiller, ZS Phys., **102**, 408 (1936). ⁴ G. Finch, Bull. Soc. chim. Belg., **47**, 823 (1938).