

А. А. КОЧЕТКОВ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ЖЕЛЕЗЕ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 12 XI 1939)

§ 1. В работах нашей лаборатории (^{1,2,3}) и за границей (⁴) был получен ряд структурных данных и закономерностей о первичной оксидной пленке, возникающей на железе при его соприкосновении с чистым кислородом или воздухом при комнатной температуре. При этом ввиду чрезвычайно малой толщины пленки ($2 \cdot 10^{-7}$ см) применялся электронографический метод исследования. Применение рентгенографии, как известно (⁵), не приводило к удовлетворительным результатам. Однако использование рентгенографии для этих случаев представляет большой интерес ввиду более высокой точности измерения и ряда других преимуществ, связанных с большей разработанностью рентгенографического метода по сравнению с электронографическим.

В настоящей работе удалось впервые рентгенографическим путем исследовать структуру первичной пленки на железе и вместе с тем показать возможность применения рентгенографии к исследованию тончайших поверхностных образований.

§ 2. Получение оксидной пленки в форме, пригодной для рентгенографического исследования, осуществлялось с помощью метода тонких слоев металлов. Тонкая железная проволока, расположенная по оси эвакуируемого цилиндра, нагревалась электрическим током до испарения металла (⁶). При этом пары ртути и крановой смазки вымораживались жидким воздухом. Весьма тонкий слой железа, осевшего на внутренней поверхности цилиндра, приводился в соприкосновение с воздухом. Затем следовала вторичная откачка прибора, осаждение нового слоя железа и его окисление воздухом. Многократное повторение описанной операции приводило к накоплению достаточно большого количества тонких слоев железа и оксида. Эти слои снимались со стенок цилиндра в виде тонкого порошка, служившего исходным материалом для наших исследований. Из этого порошка были изготовлены столбчатые образцы для рентгенографического исследования. Несколько образцов было изготовлено из порошка, подвергнутого температурной обработке в вакууме. В некоторых случаях порошок смешивался с тонкоизмельченной поваренной солью, применявшейся в качестве стандартного вещества при рентгенографировании.

Исследование производилось по методу Дебая; при этом применялось отфильтрованное в Мп-фильтре Fe-K α -излучение. Мп-фильтр готовился по методу автора (⁷). Проявитель и условия проявления—по Меллеру и Роту (⁷). Пленка—«Ифех».

§ 3. Были получены следующие результаты исследования. Рентгенограммы исходных образцов многослойной пленки, спрессованных в виде столбиков вместе с чистой поваренной солью, содержали многочисленные резкие линии хлористого натрия, несколько линий железа и две широкие линии оксида.

Таблица 1
Рентгенограмма исходного препарата с NaCl как стандартом

2 ч. испр. в см	Вещество	(hkl)	2 R эфф. в см	$\frac{d}{n}$ в Å	a_{Fe} в Å	$a_{оксида}$ в Å
3.96 ₃	NaCl	(200)	5.65 ₂	—	—	—
4.43 ₃	Oxyd	(113)	—	2.525	—	8.37 ₅
5.64 ₃	Fe	(010)	—	2.021	2.85 ₉	—
5.74 ₃	NaCl	(220)	5.66 ₂	—	—	—
7.20 ₃	NaCl	(222)	5.65 ₇	—	—	—
8.08 ₃	Oxyd	(440)	—	1.475	—	8.34 ₅
8.40 ₃	Fe	(200)	—	1.429	2.85 ₇	—
9.89 ₃	NaCl	(420)	5.64 ₉	—	—	—
11.06 ₃	Fe	(211)	—	1.165	2.85 ₄	—
11.31 ₃	NaCl	(422)	5.65 ₉	—	—	—

Среднее по всей таблице: $a_{Fe} = 2.857 \pm 0.003$; $a_{оксида} = 8.36 \pm 0.01_5$.

Принимая постоянную кристаллической решетки хлористого натрия равной $a = 5.626$ Å, можно видеть, что железо с точностью до нескольких тысячных ангстрема сохраняет свое нормальное значение 2.860 Å [см. (9)] для рассматриваемого случая тонких слоев, когда степень дисперсности металла достигает высоких значений.

Для окиси железа той же точности достигнуть не удалось ввиду сравнительно сильного размытия линий. Однако с достаточной точностью оказалось возможным убедиться, что в отличие от электронографических результатов (1, 2) постоянная решетки железа (кубической, типа шпинели) имеет более высокое значение, а именно $a = 8.36 \pm 0.01_5$.

Сопоставление данных, полученных для ряда других рентгенограмм, приводит к аналогичным выводам (табл. 2).

Таблица 2
Данные для постоянных кристаллической решетки железа и окиси из различных рентгенограмм

Вещество	(hkl)	Рентгенограмма			
		№ 72	№ 60	№ 80	№ 86
Оксид	(113)	—	8.389	8.375	8.344
Fe	(110)	2.85 ₈₆	—	2.85 ₉₀	—
Оксид	(440)	—	—	8.345	—
Fe	(200)	2.85 ₉₉	—	2.85 ₇	—
Fe	(211)	2.85 ₆₀	—	—	—

Среднее по всей таблице: $a_{Fe} = 2.858 \pm 0.002$ Å;
 $a_{оксида} = 8.36 \pm 0.02$ Å.

Примечание. В рентгенограммах № 72 и № 80—стандартное вещество NaCl, а в рентгенограммах № 60 и № 86 за стандартное вещество было принято железо.

Таблица 3
Рентгенограмма порошка, обработанного при 400° в вакууме

(hkl)	$\frac{d}{n}$ в Å для Fe ₃ O ₄ по данным Hagg (9)	$\frac{d}{n}$ в Å по данным наших измерений	a в Å по данным наших измерений
(220)	2.963	2.964	8.382
(113)	2.528	2.529	8.387
(400)	2.095	2.091	8.365
(333)	—	—	—
(115)	1.613	1.613	8.382
(440)	1.478	1.482	8.386

Среднее 8.380 ± 0.015 Å

Таким образом, если для железа получается нормальное значение постоянной решетки, то значение постоянной окиси лежит между величинами Fe_3O_4 ($a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.380 \text{ \AA}$) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 8.320 \text{ \AA}$), т. е. $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \ll a_{\text{измер}} < a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

Повышение температуры образцов в условиях высокого вакуума приводило к появлению добавочных линий окисла, к уничтожению фона и к сужению линий (росту кристаллов).

В табл. 3 приводятся данные для образца, выдержанного в течение 1 часа в вакууме при 400° .

Как видно из табл. 3, измеренные величины, относящиеся к обработанной при 400° окиси, отвечают соответствующим значениям для магнетита.

Полученные результаты в согласии с электронографическими измерениями говорят о присутствии на железе, соприкасавшемся с воздухом, оксидной кристаллической пленки. Однако рентгенографическое исследование показывает, что состав оксидной пленки ближе к Fe_3O_4 , чем к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в отличие от электронографических данных.

Объяснение возникшего противоречия легко находится при рассмотрении механизма образования тонкого слоя железа (в случае электронографического исследования) и многослойных пленок (в нашем исследовании). Первый тонкий слой железа, возникающий при конденсации пара железа на стекле, образуется из мельчайших кристалликов железа, причем нельзя ожидать их ориентации в каком-либо преимущественном направлении. Соприкосновение слоя металла с воздухом приводит к поверхностному окислению его. При этом согласно принципу ориентационного и размерного соответствия⁽³⁾ слои оксида на отдельных кристалликах железа оказываются строго ориентированными по отношению к последнему. Надо думать, что при этом возникает пленка в две элементарных ячейки: нижняя отвечает Fe_3O_4 , а верхняя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что и согласуется с электронографическим исследованием, затрагивающим поверхностный слой вещества.

Вторичная конденсация пара железа на окисленной поверхности, очевидно, будет сопровождаться химическим процессом: атомы железа будут реагировать с поверхностным оксидом, извлекая кислород его решетки. Конечно, принцип ориентационного и размерного соответствия будет выполняться и в этом случае, причем поверхностная ячейка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ориентированная по отношению к нижележащему кристаллику металла, будет переходить в магнетит, сохраняющий прежнюю ориентацию. Дальнейшая конденсация пара металла после насыщения поверхности ячейки оксида атомами железа ($4\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$) будет приводить к образованию ориентированного по отношению к оксиду кристаллического слоя железа. Повторное окисление воздухом приведет к образованию слоя оксида, ориентированного не только по отношению к кристаллическому слою железа, но—через посредство последнего—и по отношению к нижележащим слоям оксида и железа.

Из описанного механизма становится понятным различие результатов электронографического ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и рентгенографического (Fe_3O_4) исследований, так как в последнем случае избыток атомов железа мог извлечь кислородные атомы из решетки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что и привело к образованию кристаллического слоя Fe_3O_4 . Тот факт, что в ряде случаев постоянная решетки оксида достигает нормального значения постоянной магнетита, указывает на неполное превращение ячейки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ячейку магнетита.

Процесс останавливается на одной из стадий, отмеченных для нагретых на воздухе порошков магнетита в работе Хэгга⁽⁹⁾. Неполная перестройка решетки Fe_3O_4 в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется при этом промежуточным значением постоянной решетки. Следует отметить, что наблю-

дения Хэгга относились к процессу окисления: $2\text{Fe}_{24}\text{O}_{32} + 4\text{O}_2 = 3\text{Fe}_{16}\text{O}_{24}$, тогда как настоящее исследование касается перехода ($4\text{Fe}_{16}\text{O}_{24} + 8\text{Fe} = 3\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$). (В этих химических уравнениях числа атомов в формулах окислов соответствуют их элементарным ячейкам.)

Несмотря на это, процесс должен приводить к аналогичным результатам, так как перестройка протекает только на глубину одной ячейки оксида.

Окончательная достройка ячеек магнетита совершается при повышенной температуре, когда облегчается перемещение атомов кислорода. Рентгенограммы подтверждают сказанное. Наличие более резких линий и рассчитанное значение постоянной решетки ($a = 8.38 \text{ \AA}$) с ясностью показывают, что в этом случае мы имеем дело с нормальными ячейками магнетита.

До нагрева образца наряду с неполным извлечением кислорода из ячейки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имели место механические напряжения, возникающие между решеткой оксида и металла, соприкасавшихся друг с другом. Удаление этих напряжений путем повышения температуры способствовало увеличению резкости наблюдаемых интерференционных линий.

В связи с возможным наличием механических напряжений в соприкасающихся пленках металла и оксида находится вопрос о постоянной решетки металлического железа. В результате одного из электронографических исследований нашей лаборатории (2) указывалось на расширение решетки железа для случая тонких слоев, покрытых пассивирующей пленкой оксида. Настоящее рентгенографическое исследование приводит к нормальным значениям постоянной решетки железа, что заставляет еще раз пересмотреть этот вопрос с точки зрения электронографической методики.

§ 4. Приведенный материал позволяет сделать следующие выводы:

а) Многослойная пленка железа и оксида, возникающего при воздействии кислорода воздуха на тонкие слои металла при комнатной температуре, построена из кристалликов железа и оксида.

б) Постоянная решетки железа в тонких слоях имеет нормальное значение ($a = 2.858 \pm 0.009 \text{ \AA}$).

в) Оксидная прослойка в пленке состоит из кристаллов оксида, промежуточного по своему составу, между Fe_3O_4 ($a = 8.38 \text{ \AA}$) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 8.32 \text{ \AA}$), и с постоянной решетки $8.30 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

г) Образование многослойной оксидно-металлической пленки сопровождается реакцией взаимодействия решетки оксида с атомами железа, что является редким примером процесса, когда «агрессивной» средой является пар металла.

д) Повышенная температура снимает напряжения, имеющие место на границах слоев металла и оксида, и завершает процесс взаимодействия железа с окислом до образования слоев нормального магнетита. Это обнаруживается из большой резкости интерференций и достижения постоянной решетки нормального значения ($a = 8.38 \text{ \AA}$).

В заключение выражаю благодарность заведующему лабораторией П. Д. Данкову за помощь и руководство в настоящей работе.

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

Поступило
16 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. Акад. Наук СССР, химич. серия, стр. 1225 (1938). ² П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, ДАН, XXIII, (1939). ³ П. Д. Данков, ДАН, XXIII, 548 (1939). ⁴ H. Nelson, J. Chem. Phys., 5, 252 (1937). ⁵ F. Krüger u. E. Nähgring, Ann. Phys., № 9 и № 10, 84, 939 (1937); Boas u. Schmidt, Naturwissensch., 27, 416 (1932). ⁶ П. Д. Данков, Журн. физ. хим., IV, 326 (1933); П. Д. Данков, И. Иоффе, А. Кочетков и П. Перевезенцев, Журн. физ. хим., IV, 334 (1933). ⁷ А. А. Кочетков, Заводская лаборатория, 762 (1939). ⁸ H. Möller u. A. Roth, Mitt. K.-W. Institut, XIX, 123 (1937). ⁹ H ä g g, ZS. phys. Chem., (B), 29, 35 (1935).