

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. КРОТОВ и Т. М. ХАЧАДУРОВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ЕСТЕСТВЕННОЙ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ
НА АЛЮМИНИИ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 9 XII 1946)

Знание свойств, в частности толщин пассивирующих пленок на металлах, необходимо для понимания процессов коррозии металлов и причин устойчивости их против коррозии. Наиболее современные и убедительные теории коррозии и пассивности металлов ⁽¹⁾ основаны на признании выдающейся роли пассивирующих пленок на металлах во всех случаях взаимодействия их с активной окружающей средой при не слишком высоких температурах. Толщины очень тонких пленок на металлах до сих пор определялись различными методами ⁽²⁾: электрохимическими, гравиметрическими и оптическими. Нами разработан новый метод определения толщин тонких пленок на металлах путем определения глубины царапины на том или ином металле, покрытом пленкой, в виде функции нагрузки. Наши опыты проводились с плоскими полированными образцами обычного технического алюминия размерами 6×4 см и 6×8 см. Полировка осуществлялась посредством „пасты ГОИ“ из окиси хрома с керосином на сушке.

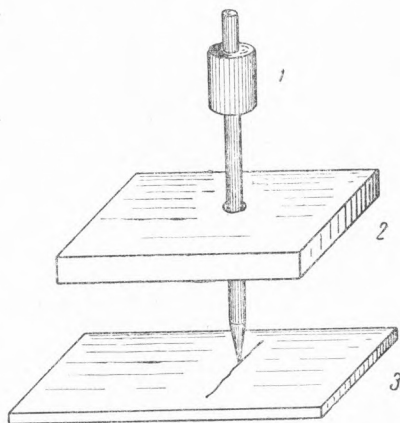


Рис. 1. 1 — свинцовый грузик, 2 — свинцовая пластинка, 3 — пластинка из алюминия

После полировки образцы очищались бензолом и спиртом. Часть образцов подвергалась царапанию через 15 мин. после полировки, а часть — через 18 час. после полировки. Все опыты производились летом, когда температура комнаты колебалась в пределах 22—27° С.

Царапание осуществлялось посредством приспособления, изображенного на рис. 1. Обычная швейная игла снабжалась прочно прикрепленным к ней свинцовым грузиком. Вес иглы со свинцовым грузиком подбирался соответствующим образом. Игла пропускалась через отверстие толстой свинцовой пластинки и могла в этом отверстии свободно скользить без резкого бокового крена. При горизонтальном перемещении свинцовой пластинки вставленная в нее игла производила царапину на горизонтальной алюминиевой пластинке. На иглу оказывал давление, таким образом, только ее собственный вес вместе с свинцовым грузиком. После нанесения на нее указанным способом

царапины алюминиевая пластинка подвергалась вторичной полировке тем же, как и до этого, способом до исчезновения царапины. Исчезновение царапины улавливалось путем рассматривания алюминиевой пластинки в микроскоп при увеличении $50\times$. После „сполировывания“ царапины очищенная бензолом и спиртом пластинка подвергалась вторичному взвешиванию, и по уменьшению веса определялась глубина нанесенной царапины.

В таблице приведены экспериментальные результаты. Каждый результат является средним из 5—12 измерений глубины царапины при данной нагрузке на иголку. Наши

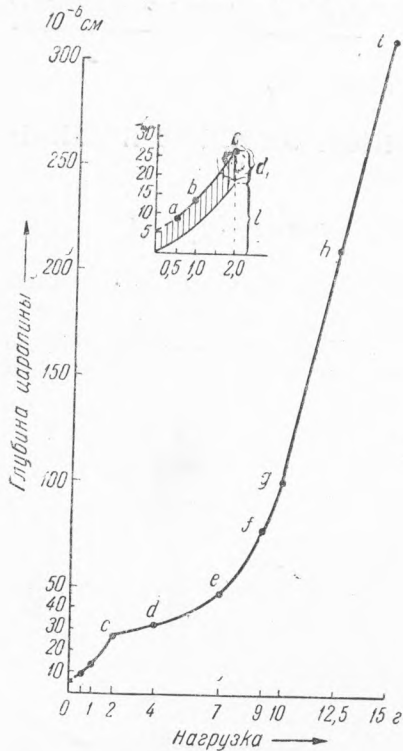


Рис. 2

Нагрузка в г	Глубина царапины в см
15,00	0,000310
12,50	0,000210
10,00	0,000100
9,00	0,000078
7,00	0,000044
4,02	0,000031
2,00	0,000026
1,02	0,000012
0,52	0,0000085

опыты показали, что глубина царапины, отвечающая той или иной на-

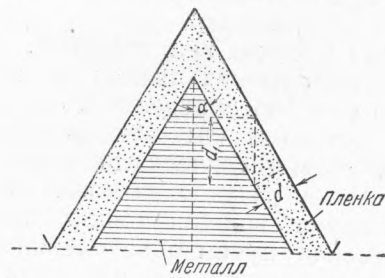


Рис. 3

грузке, почти точно одинакова, независимо от того, производилось ли царапание через 18 час. после полировки или через 15 мин.

Соотношение между нагрузкой и глубиной царапины графически представлено на рис. 2. Полученные нами экспериментальные данные могут быть интерпретированы теоретически следующим образом. Находящаяся под давлением груза игла своим острием деформирует одновременно и пленку на металле и сам металл. При больших нагрузках пленка уже разрывается. На кривой рис. 2 резкое изменение направления кривой при нагрузках, превосходящих 2 г, легко может быть объяснено разрывом пленки.

Нетрудно показать, что в наших условиях опыта, при нагрузках меньше 2 г, соответствующий участок кривой рис. 2 выражает зависимость $l+d_1$ (l — глубина продавливания металла, d_1 — толщина пленки), а при нагрузках больше 2 г — зависимость l от нагрузки. Возникает вопрос: почему мы видим царапину, глубина которой меньше глубины царапин, получающихся в процессе полировки. Ответ на этот вопрос состоит в том, что царапина получается широкой (диаметр конца иглы примерно 0,02 мм) и поэтому хорошо видимой.

Участок кривой abc (рис. 2) мы продолжаем до пересечения с осью ординат. Это пересечение с осью ординат будет соответствовать

0,000005 см, или 500 Å. Ввиду того что участок $5abc$ характеризует зависимость $l+d_1$ от нагрузки и так как при нагрузках, близких к 0, будет $l=0$, мы заключаем, что при нагрузке, очень близкой к 0 (практически равной 0), пересечение кривой с осью ординат и будет выражать d_1 . На рис. 3 изображено сечение только одной из бороздок, получающихся на металле при его полировке. На этом рисунке α — половина угла в вершине сечения бороздки плоскостью, перпендикулярной к ее длине. Из рис. 3 видно, что $d/d_1 = \operatorname{tg} \alpha$; здесь d — истинная толщина пленки. Если предположить, что $\alpha = 30^\circ$, то тогда $d = 1/2 d_1$. Отсюда возможная максимальная толщина пленки на алюминии, образующейся на нем в воздухе при комнатной температуре, $d = \frac{500}{2} = 250 \text{ Å}$.

Если допустить, что $\alpha = 15^\circ$, то тогда $d/d_1 = \operatorname{tg} 15^\circ = 0,27$, и $d = 0,27 d_1 = 0,27 \cdot 500 = 135 \text{ Å}$. Для точного решения вопроса необходимо знать угол 2α , характеризующий угол между плоскостями сторон бороздки, образующейся наряду с другими в процессе полировки. Необходимо, следовательно, иметь фотографический снимок рельефа поверхности полированного металла. Заметим, что, по Тронстеду⁽²⁾, толщина пленки, образующейся на алюминии в воздухе, составляет 100—150 Å.

Московский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
9 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Кистяковский, Электрохимия, 1916, стр. 387 и сл.; Z. El. Chem., 625 (1925); Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с ней, Л., 1931; Тр. Ноябрьск. юбил. сессии АН СССР, 1932, стр. 253. ² Evans, Metallic Corrosion Passivity and Protection, London, 1938, pp. 50, 53, 76, 87, 92, 641, 672.