

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. К. АНДРУЩЕНКО и П. Д. ДАНКОВ

**СКОРОСТЬ ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ  
ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ И КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 16.VII 1948)

1. Несмотря на имеющийся у нас и за границей повышенный интерес <sup>(1)</sup> к вопросам окисления алюминия, до сих пор не было проведено исследование начальных стадий взаимодействия чистой поверхности металла с кислородом, хотя разнообразные исследования структуры оксида на алюминии были многочисленны <sup>(2)</sup>. Опыты Штейнхеля <sup>(3)</sup> с прозрачными пленками алюминия, ввиду несовершенства метода измерения скорости окисления (повышение степени прозрачности пленок со временем), не дают ответа не только на количественные вопросы окисления, но оставляют под сомнением и качественную сторону явления. Весовые измерения Вернона <sup>(7)</sup>, которые являются почти единственным источником сведений о скорости окисления алюминия, характеризуют только вторичную стадию окисления, но и в этом отношении требуют уточнения, так как они были проведены в обычных атмосферных условиях; присутствие водяных паров в окисляющем газе могло сказаться на характере процесса окисления. Что касается первичной стадии окисления алюминия, то в опытах Вернона она ускользнула от внимания наблюдателя, так как взвешивание образцов производилось после соприкосновения металла с атмосферой\*.

Опыты, описываемые в настоящей работе, относятся именно к первой стадии окисления алюминия и проведены в условиях, обеспечивающих взаимодействие только чистого кислорода с чистой металлической поверхностью. Благодаря этому оказалось возможным сделать ряд интересных заключений о механизме явления.

2. Прибор для измерения скорости окисления состоял из небольшой колбы (~150 см<sup>3</sup>), соединенной через краны одним отводом с высоковакуумным насосом и манометром Мак-Леода, а другим отводом — с сосудом, содержащим чистый кислород. Каждый из этих отводов заканчивался перед колбой ловушкой, охлаждаемой жидким кислородом. При проведении контрольных и основных измерений газ из сосуда с кислородом поступал через капилляр с внутренним диаметром ~0,3 мм и длиной 3,45 см. При этом давление кислорода в исходном сосуде подбиралось (~0,5 мм) таким образом, чтобы в колбу с алюминием поступало в единицу времени потребное количество газа (~3,5·10<sup>14</sup> мол/сек.). В контрольных опытах перед приготовлением активных слоев алюминия количество газа, натекающего

\* Недостаточную точность имеют и измерения Хасса <sup>(10)</sup>, определявшего скорость окисления тонких пленок алюминия, конденсированного из пара в вакууме.

через капилляр в колбу, измерялось в течение продолжительного промежутка времени и затем строилась „кривая натекания“ (зависимость давления поступившего в колбу газа от времени); контрольные опыты проводились в условиях, полностью совпадающих с условиями основных опытов (температура, охлаждение ловушек, давление в исходном сосуде с кислородом и т. д.). Для приготовления активных слоев алюминия в опытной колбе заранее подготавливался испаритель, представлявший собой вольфрамовую проволоку, концами выведенную через платиновые впаи наружу, а серединой, скрученной в петельку, ориентированную в центре шарообразного объема колбы. В петельке подвешивался кусочек алюминия (например весом в  $\sim 0,005$  г).

После проведения контрольных опытов натекания кислорода колба тщательно эвакуировалась до давления порядка  $10^{-6}$  мм, и при непрерывной откачке вольфрамовая проволока в течение 15 мин. нака-

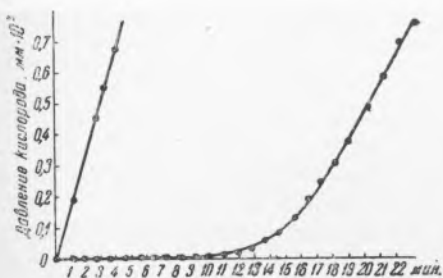


Рис. 1

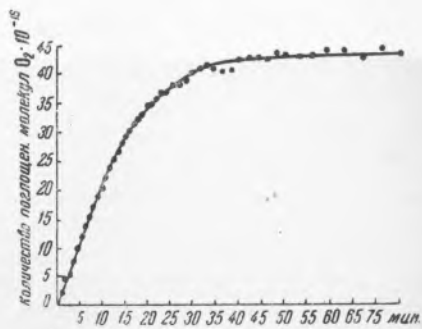


Рис. 2

ливалась электрическим током до темнокрасного каления. Затем, после погружения колбы в охлаждающую ванну, при продолжающейся откачке испаритель нагревался почти до белого каления, и алюминий из петельки в течение 3—5 мин. испарялся и конденсировался приблизительно при  $18^\circ$  на внутренней поверхности колбы в виде блестящего тонкого ( $\sim 1000 \text{ \AA}$  толщиной) слоя. При этом давление в приборе ( $\sim 10^{-6}$  мм) контролировалось с помощью манометра Мак-Леода. Немедленно после образования слоя алюминия колба и манометр Мак-Леода отключались краном от высоковакуумной установки и открывался кран к сосуду с кислородом. Следующие за этим измерения давления в колбе с активным алюминием производились так часто, как это было возможно при работе с манометром Мак-Леода. Из данных измерения давления и времени строился график; часть одного из графиков показана на рис. 1. Из сопоставления графиков контрольных и основных опытов устанавливались количества поглощенного активным алюминием кислорода.

3. Ряд опытов окисления указанных активных слоев алюминия привел к приблизительно одинаковым результатам. На графике рис. 2 мы даем результат одного из опытов. Кривые окисления „количество молекул, поглощенных алюминием на  $1 \text{ см}^2$  поверхности — время“ показывают, что первые порции кислорода в течение первых 7—9 мин. поглощаются сравнительно быстро, затем наступает период замедления ( $\sim 20$ —30 мин.) и, наконец, процесс прекращается. Наступающее при этом насыщение настолько полно, что в течение нескольких суток при давлении 0,2—0,3 мм нельзя было заметить изменения давления в приборе.

4. Полученный в настоящей работе материал имеет принципиальное значение и дает возможности для выяснения механизма окисления алюминия. Следует сделать заключение о том, что процесс

взаимодействия свежей поверхности алюминия с кислородом совершается только при активации системы  $Al-O_2$ . Это вытекает из того обстоятельства, что в колбе, даже в начальные моменты поглощения, устанавливается, хотя и небольшое, давление ( $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$  мм). Подсчет показывает, что в этот период окисления (первые 8—9 мин.)  $1 \text{ см}^2$  поверхности активного алюминия поглощает  $2,83 \cdot 10^{12}$  молекул кислорода в секунду. Секундное число ударов, вычисляемое из известного уравнения кинетической теории газов ( $\nu = nc/4$ ), где  $n$  число молекул в  $1 \text{ см}^3$  и  $c$  — средняя скорость молекул, при указанном давлении ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  мм при  $18^\circ\text{C}$ ) выражается величиной  $96\,800 \cdot 10^{12}$  мол./ $\text{см}^2$  сек. Таким образом, только одна из 34000 ударяющихся молекул реагирует с активным алюминием. Вероятнее всего, что поверхность алюминия имеет участки различной активности и для реакции на неактивных участках необходим активный кислород,

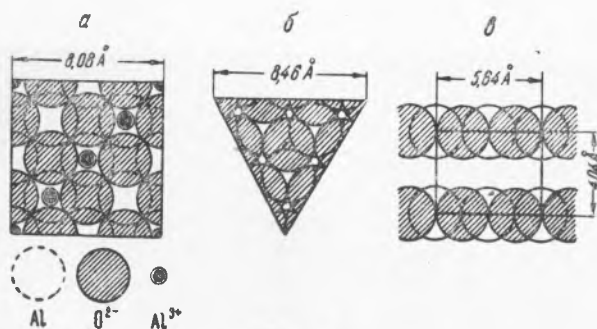


Рис. 3

т. е. для прохождения процесса необходимо осуществление активного состояния системы алюминий — кислород в целом.

Другое заключение относится к вопросу о специфическом изменении активности поверхности алюминия при образовании на ней первых молекулярных слоев оксида. Подсчет показывает, что реакция окисления в наших опытах прекращается после поглощения  $31 \cdot 10^{14}$  молекул  $O_2$  (или  $62 \cdot 10^{14}$  атомов  $O$ ) на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности алюминия. Исходя из кристаллохимических представлений о распределении чужеродных частиц по активной поверхности, найдем следующие количества атомов кислорода, помещающихся на каждой из трех наиболее типичных граней кристалла алюминия — додекаэдра (рис. 3, а), куба (рис. 3, б) и октаэдра (рис. 3, в):

Грань додекаэдра (110):	$9,0 \cdot 10^{14}$	атомов кислорода на $1 \text{ см}^2$
Грань куба (001):	$12,3 \cdot 10^{14}$	" " " "
Грань октаэдра (111):	$14,9 \cdot 10^{15}$	" " " "

Приведенные числа отвечают тому расположению атомов кислорода, которое имеет место в соответствующих плоскостях кубической решетки оксида  $\gamma = Al_2O_3$ .

Для сопоставления можно взять только одно из указанных чисел, а именно для кубической грани, так как для поликристаллической поверхности эта величина дает усредненный результат. Отношение  $n' = \frac{62 \cdot 10^{14}}{12,3 \cdot 10^{14}} \cong 5$  определяло бы число ( $n'$ ) атомных слоев кислоро-

да в слое оксида на алюминии, если бы измеряемая нами видимая поверхность конденсированного в вакууме алюминия была истинной. Как известно, истинная обычная металлическая поверхность почти в 2,5 раза больше видимой. В случае тонких слоев металлов это отношение должно быть увеличено: например, для слоев серебра истин-

ная поверхность, повидимому, в 5 раз больше видимой (<sup>5,6</sup>). Таким образом, учитывая возможный усложненный рельеф поверхности слоя алюминия, приходится снизить число атомных слоев кислорода. И в том, и в другом случае оксид не достигает даже толщины одной элементарной ячейки  $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащей 4 атомных слоя кислорода по своей высоте.

Сравнивая результаты наших измерений с данными Вернона, который получил насыщение поверхности алюминия при толщине пленки в 45 Å, т. е. в 20—25 атомных слоев кислорода, найдем, что в наших опытах обнаружилась новая сторона явления, совсем не затронутая в исследовании Вернона. Весь комплекс наблюдений последнего относился ко второй стадии процесса, когда поверхность металла уже изолирована от непосредственного контакта с кислородом и в механизме явления проявляется действие нового типа активных участков поверхности и начинают играть роль диффузионные закономерности.

Аналогичные заключения можно сделать по отношению к процессу окисления железа из некоторых опытов, проведенных в нашей лаборатории А. А. Кочетковым (<sup>7</sup>), а также из более подробного исследования первой стадии окисления Р. Бурштейн, Н. Шумиловой и К. Гольберт (<sup>8</sup>). В опытах А. А. Кочеткова происходила всегда задержка окисления железа при давлении кислорода меньше 1 мм, причем из предельного количества кислорода, поглощенного железом при этом давлении, видно, что первичный слой кислорода в несколько раз тоньше, чем пассивирующая пленка на железе, соприкасавшемся с воздухом при давлении в 760 мм. Согласно опытам Р. Бурштейн, Н. Шумиловой и К. Гольберт, которые измеряли удельную поверхность металла, толщина первичной пленки оксида при низких давлениях кислорода близка к величине в 6 Å, что соответствует приблизительно 3 атомным слоям поглощенного кислорода.

Интересно сопоставить рассмотренные выше случаи образования весьма тонкого одно- или двухмолекулярного слоя оксида (на алюминии и железе) с явлением возникновения одномолекулярного слоя  $\text{Ag}_2\text{O}$  на поверхности серебра (<sup>6,9</sup>). В этом случае увеличение толщины слоя оксида не происходит при комнатной температуре, даже при давлениях воздуха в 760 мм, хотя и возможно при более повышенных температурах (100°C). Малая активность (термодинамическая) серебра приводит к полной остановке процесса его окисления при комнатной температуре.

Таким образом, приведенные нами сопоставления данных для ряда металлов указывают на существование общей закономерности, согласно которой возникновение на поверхности металла одно-(двух) молекулярного слоя оксида приводит металл к коренному изменению его свойств и поведения.

Лаборатория структуры поверхностных слоев  
Института физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
11 VI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Д. Данков, ЖТФ, 12, 251 (1942). <sup>2</sup> П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, 274 (1942). <sup>3</sup> A. Steinheil, Ann.d. Phys., 19, 465 (1934). <sup>4</sup> W. Vernon, Trans. Farad. Soc., 23, 152 (1927). <sup>5</sup> С. М. Файнштейн, ЖФХ, 21, 37 (1947). <sup>6</sup> В. В. Тяпкина и П. Д. Данков, ДАН, 59, 1313 (1948). <sup>7</sup> А. А. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 390 (1944). <sup>8</sup> Р. Бурштейн, Н. Шумилова и К. Гольберт, ЖФХ, 20, 789 (1946). <sup>9</sup> A. Benton and L. Drake, J. Am. Chem. Soc., 56, 255 (1934); M. Armbruster, J. Chem. Soc., 64, 2545 (1942). <sup>10</sup> G. Nass, Optik, 1, 134 (1946).