

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 ⁽¹⁾ 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 ⁽²⁾. Опыты Штейнхеля ⁽³⁾ 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 ⁽⁷⁾, 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 см³), 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 (~3,5·10¹⁴ мол/сек.). В контрольных опытах перед приготовлением активных слоев алюминия количество газа, натекающего

* Недостаточную точность имеют и измерения Хасса ⁽¹⁰⁾, 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-

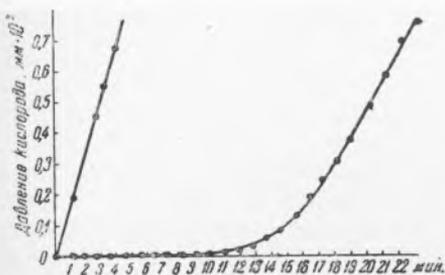


Рис. 1

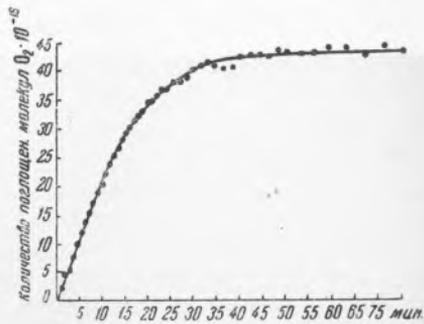


Рис. 2

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° 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 см^2 поверхности — время“ показывают, что первые порции кислорода в течение первых 7—9 мин. поглощаются сравнительно быстро, затем наступает период замедления (~ 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 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 см^3 и c — средняя скорость молекул, при указанном давлении ($2,5 \cdot 10^{-4}$ мм при 18°C) выражается величиной $96\,800 \cdot 10^{12}$ мол./ 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,

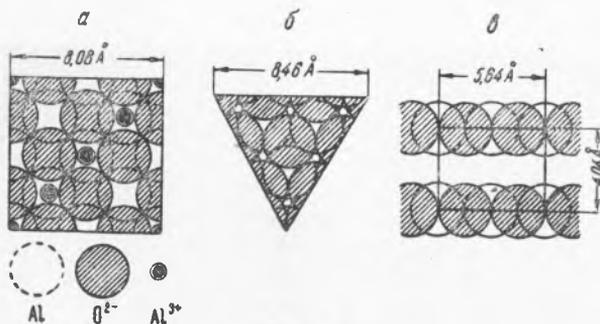


Рис. 3

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 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 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 (^{5,6}). 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 (⁷), а также из более подробного исследования первой стадии окисления Р. Бурштейн, Н. Шумиловой и К. Гольберт (⁸). 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 Ag_2O на поверхности серебра (^{6,9}). 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

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