

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, И. И. ТРЕТЬЯКОВ  
и А. Б. ШЕХТЕР

**ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ, ВЫЗВАННЫХ  
ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ И НАГРЕВАНИЕМ**

Поверхность металлических монокристаллов и поликристаллических агрегатов под влиянием различных факторов способна претерпевать характерные изменения структуры, не сопровождающиеся заметным уносом материала. Так, при нагревании в вакууме при высоких температурах поликристаллических пластинок, подвергавшихся механической обработке, исчезают следы этой обработки (1) и выявляются четкие границы между отдельными кристаллитами. Под действием реакции, катализируемой металлом, это же явление наблюдается при температурах, лежащих на несколько сотен градусов ниже температуры «термического травления» (2). При более длительном нагревании наблюдается укрупнение кристаллитов и появление характерных выступов — террас. Правильно расположенные террасы и углубления появляются очень быстро под влиянием каталитического процесса. Последний, так же как и нагревание в кислороде, вызывает появление характерной полосатости (3).

Изучая эти явления с применением светового микроскопа, ряд авторов пришел к выводу, что в указанных случаях видны ростовые образования, отражающие блочную структуру твердого тела, и приписал решающую роль в указанных процессах плоским трехмерным зародышам толщиной от 5000 до 8000 Å. По мнению этих авторов, блоки и слои указанных толщин представляют характерную особенность строения и роста массивных металлов (4). Электронно-микроскопические исследования изменений, претерпеваемых поверхностью металлов под влиянием нагревания, адсорбции и каталитического процесса, выявляют новые особенности указанных процессов и вносят существенные поправки в эти представления.

1. И при электронно-микроскопическом исследовании долго работавшие грани монокристаллов или выходящие на поверхность грани кристаллитов оказываются покрытыми уступами и террасами, высота и ширина которых лежат в указанных выше пределах (см. рис. 1, на котором показан типичный снимок платиновой пластинки, катализировавшей 24 часа реакцию  $H_2 + O_2$ ). Однако в некоторых случаях при более детальном исследовании удается обнаружить террасы и уступы значительно меньшей ширины и высоты, часто в виде типичных ростовых образований. На рис. 2 а показана слоистость выступов поверхности прогретого палладия с толщиной слоя около 500 Å. На рис. 3 показаны характерные кристаллические «дворики» на поверхности работавшей платины. На снимке ясно видны углубления пирамидальной формы, боковые стенки которых разбиты на мельчайшие уступы с высотой, достигающей до 200—300 Å, что близко к разрешающей способности реплик, подтененных хромом.

Малая разрешающая способность световых микроскопов помешала Графу (4) и другим обнаружить эти более тонкие элементы структуры и привела их к неправильным выводам. В действительности, высота террас

и их протяженность могут быть на порядок меньше «постоянных» значений Графа.

Сравнение обнаруженных нами структур со структурами, наблюдаемыми при обычных микроскопических увеличениях, и со структурой кристаллов и поликристаллических тел макроскопических размеров приводит к выводу о поразительном сходстве форм в огромном диапазоне величин от нескольких сантиметров до нескольких единиц на  $10^{-6}$  см, т. е. в пределах 6 порядков. Нижняя граница обнаружения этих форм передвигается в области все более и более малых величин с ростом разрешающей способности приборов.

2. Также ошибочным оказывается представление о наличии характерных «графовских» размеров для глубины и ширины углублений, возникающих по межкристаллитным границам (см. рис. 2 б). Наши выводы в этой части подтверждаются эмиссионными электронно-микроскопическими измерениями Гомера<sup>(5)</sup>, заснявшего характерные междвойниковые границы для кристаллов никеля шириной и глубиной несколько больше 30 Å.

3. При наблюдаемой перестройке поверхности металлов путем ползания образованию и развитию четких кристаллических террас и уступов часто предшествует появление более округленных возвышений и углублений (рис. 4 а), которые позже принимают форму резких уступов и террас (рис. 1). Это также плохо согласуется со схемой Графа.

4. Сходные формы поверхности могут появляться при испарении и при травлении, сопровождающихся уносом материала, однако при разбираемых нами весьма распространенных процессах металл не расходуется, а только по-иному перераспределяется.

5. Возникновение указанных структур не связано с локальными разогревами. Повидимому, последние могут приводить к появлению необычных форм разработки поверхности — изъязвлений, кратеров, пример которых показан на рисунке 4 б.

6. Сложность наблюдаемых явлений определяется наложением факторов трех типов — термодинамических, кинетических и химических.

7. Факторы первого типа стремятся привести свободную энергию системы к минимуму. Это может достигаться: а) устранением деформированного, раздробленного и частью аморфного слоя Бейльби; б) заменой граней с более высокими значениями поверхностной энергии  $\sigma$  гранями с более низкими значениями этой величины; в) укрупнением путем рекристаллизации. При прочих равных условиях чем выше свободная энергия грани, тем большее значение имеет давление на ней плоского пара. Наиболее устойчивые формы ограничения могут изменяться при повышении температуры, которое одновременно увеличивает вероятность всякого рода нарушений идеальной формы. Как показал Я. И. Френкель<sup>(6)</sup>, при достаточно высокой температуре в виде флуктуаций, вызываемых тепловой энергией, должны появляться и кристаллические уступы и ступеньки. Мощным термодинамическим фактором является специфическая химическая адсорбция посторонних веществ (например, кислорода на Pt, Ag, Ni). Как показывают снимки Гомера<sup>(5)</sup>, эта адсорбция происходит неодинаково сильно на разных гранях. Грани, особенно сильно адсорбирующие определенное вещество, после адсорбции имеют минимальное значение  $\sigma$  и делаются термодинамически наиболее устойчивыми. Это является причиной появления штриховатости, представляющей результат перестройки поверхности с образованием граней, более выгодных при данном составе среды. При удалении сорбтива восстанавливаются прежние соотношения между  $\sigma$  разных граней, и перестройка должна пойти в обратном направлении.

8. Присутствие активных газов, электроразрядной плазмы, гомогенной реакции, генерирующей атомы и радикалы, и т. д. способно создавать новые условия равновесия и делать термодинамически возможными фор-

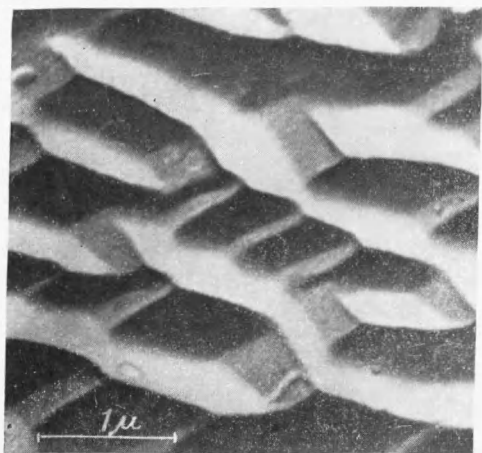
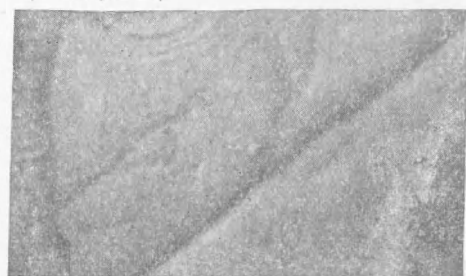


Рис. 1. Террасы на поверхности платины после 24 час. работы при 600°; реакция  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



*a*



*б*

Рис. 2. Поверхность палладиевой пластинки после прогрева при 1000° в вакууме. *a* — слоистость уступов; *б* — межкристаллитная граница

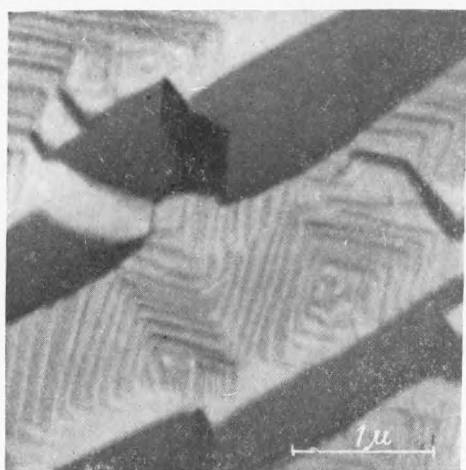
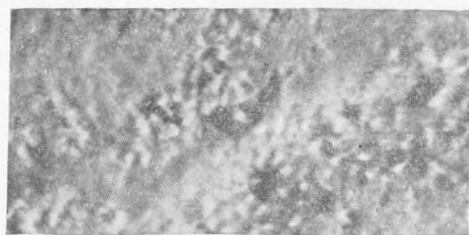


Рис. 3. Кристаллические «дворики» и слоистость уступов на поверхности платины



*a*



*б*

Рис. 4. *a* — начальная стадия образования террас на поверхности платины; *б* — образование кратеров на палладиевой пластинке при быстром окислении водорода

мы, совершенно нестойкие в отсутствие активной среды. Это объясняет направление изменения структуры поверхности, соприкасающейся с активной средой, и возможность появления соединений типа  $Pt_xO_y$ ,  $Fe_3N$  и др.

9. Одного снижения свободной энергии недостаточно для обеспечения перехода от термодинамически менее устойчивых форм к термодинамически более устойчивым. Необходимы соответствующие кинетические условия. Наиболее простой путь испарения и конденсации требует слишком больших энергий активации ( $E_1 \gg \lambda_{испар.}$ ). Перераспределение материала с наименьшей затратой энергии осуществляется путем плоского ползания, движущей силой которого является различие в плоских давлениях, т. е. поверхностной диффузией, связанной с преодолением на каждом этапе активационных барьеров ( $E_2 \ll \lambda_{испар.}$ ). Для возникновения новых объемных фаз требуется, кроме того, образование объемных зародышей. Почти для всякой перестройки и изменения ограничения необходимо также образование плоских зародышей. Вероятность и скорость всех этих процессов растут с ростом температуры. Это объясняет высокотемпературное «термическое травление».

10. Сходное действие может оказывать и нетепловое увеличение энергии поверхностного атома при электронном возбуждении или при получении большой порции энергии от активных веществ, появляющихся при химическом процессе. В том же направлении действует любое ослабление связи отдельных поверхностных атомов с решеткой, в частности ослабление, получающееся при образовании и распаде твердых соединений, окислов, нитридов и т. д.

11. На скорость процессов перестройки поверхности может влиять и адсорбция посторонних веществ.

12. Третья группа факторов связана с химическими загрязнениями твердого тела. По межкристаллитным границам скопляются примеси и загрязнения (7). Они создают пленки, мешающие взаимному прорастанию кристаллитов и рекристаллизационному росту. Это может объяснить, почему укрупнение кристаллитов происходит труднее остальных описанных нами изменений. Легко допустить также отравление поверхности примесями, мешающими ползанию, прекращающими утолщение слоя и регулирующими толщину уступов.

13. Химический процесс, идущий через богатые энергией формы, одновременно влияет на термодинамику процесса, изменяя относительные вероятности появления разных форм, и ускоряет процесс благодаря активации атомов поверхности, получающих часть избыточной энергии, содержащейся в продуктах реакции и входящих в состав лабильных поверхностных соединений. Наконец, химический процесс может изменять химический состав и состояние межкристаллитных границ и поверхности в целом.

14. Адсорбция изменяет термодинамические и химические условия процесса, но непосредственно не влияет на его кинетику. Поэтому влияющие адсорбции в чистом виде возможно только при достаточно высокой температуре.

15. Наконец, температура слабо изменяет термодинамические и сильно кинетические условия, не изменяя в простейшем случае химических условий. Этим обусловлено своеобразие каждого из рассмотренных частных видов перераспределения материала под влиянием внешних агентов.

Поступило  
10 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Shuttleworth, Metallurgia, 38, 125 (1948). <sup>2</sup> А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1953). <sup>3</sup> С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ДАН, 91, № 4 (1953). <sup>4</sup> L. Graf, Z. Elektrochem., 48, 181 (1942). <sup>5</sup> R. Gomer, J. Chem. Phys., 21, 293 (1953). <sup>6</sup> Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 16, 39 (1946). <sup>7</sup> М. В. Классен-Неклюдова, Т. А. Конторова, Усп. физ. наук, 22, 249, 395 (1939).