

П. Д. 丹柯夫等著

金属上氧化膜及
氢氧化膜的
电子衍射图相法研究

科学出版社

75.1
150
C.2

金属上氧化膜及氢氧化膜的 电子衍射图相法研究

П. Д. 丹柯夫 等著

戴 礼 智 译
欧 阳 可 强

210590/09

科 学 出 版 社

1964

П. Д. ДАНКОВ, Д. В. ИГНАТОВ, Н. А. ШИШАКОВ
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОКИСНЫХ И ГИДРООКИСНЫХ ПЛЕНОК
НА МЕТАЛЛАХ

Изд. АН СССР
1953

內 容 簡 介

本书綜合了苏联科学院物理化学研究所表面层結構实验室在十五年中所积累的应用电子衍射图相法研究固体表面方面的材料,并援引了一系列国外文献中发表过的有关这方面的資料。

本书首先叙述了用电子衍射图相法研究固体表面的发展情况、电子衍射图相的种类及电子衍射图相法在实际研究工作中的各种应用的可能性,接着以主要篇幅討論了借电子衍射图相法对金属上的,尤其是鉄和鋁上的氧化膜及氢氧化膜的结构、成分和形成机理的研究。

本书对金属腐蚀、金属加工及金属学各領域中的科学工作者特別有用。

金属上氧化膜及氢氧化膜的
电子衍射图相法研究

П. Д. 丹柯夫 等著

戴 礼 智 譯
欧 阳 可 強

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市书刊出版业营业許可證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1964 年 6 月第 一 版	书号: 2946 字数: 145,000
1964 年 6 月第一次印刷	开本: 850×1168 1/32
(京) 0001—3,700	印张: 5 5/8 插頁: 15

定价: [科七] 1.50 元

序 言

苏联科学院物理化学研究所表面层结构实验室在十五年的工作中积累了許多关于应用电子衍射图相法*研究固体表面的資料。本书以很大的篇幅論述金属上氧化膜的结构和形成机理的問題。

很难过高地评价上述研究領域的技术上和理論上的意义。这个領域在金属腐蚀、金属加工、催化剂制备和金属学各領域的科学基础的发展中起着很大作用。提出而且經常提出与金属上表面氧化层的结构及其形成机理和許多往往是不容拖延的有关問題的上述技术部門的代表們証实了电子衍射图相金属学問題的現實性和重要性。

我們实验室在各种杂志和論文集中发表的这个領域中的工作成果是科学研究和工程技术部門的工作人員所不够了解的。因此，我們认为本书的出版是适时的，希望它有可能使讀者比較广泛地熟識金属氧化的电子衍射图相研究；与此同时，并将能使有关金属上氧化膜的结构和形成机理的資料得以系統整理和总结。

在表面层结构的电子衍射图相研究中，我們不仅限于描述表面生成物的结构形式，而且始終探求說明产生这种结构的机理的途径。在进行电子衍射图相结构分析的同时，对氧化膜形成动力学也作了理論上和实验上的研究。这样就有可能提出金属氧化过程的结构动力学解释，作为新的晶体化学分支——晶体化学动力学的基础。由于这个知識領域和电子衍射图相研究問題是互相密切交織的，我們在本书中加入一些我們在动力学方面的工作。

本书主要包括表面层结构实验室的工作，然而苏联和国外的

* 书中“Электронोगрафия”，“Электrogramм”和“Рентгенография”，“Рентгенограмм”譯成“电子衍射图相(法)”，“电子衍射图相”和“X 射綫衍射图相(法)”，“X 射綫衍射图相”，以便于比較——譯者注。

其他电子衍射图相研究也占有很多篇幅。这使得有可能足够客观地表明苏联的目的性明确的结构动力学工作获得了比资本主义国家学者们的零星而不连贯的研究更有价值而且重要的结果。

我们认为将电子衍射图相法的理论和方法的阐述补充到本书中去,是不必要的,因为这将使其内容过分增多。本书对不从事电子衍射图相领域中的工作但是需要熟悉有关金属表面层结构的资料的研究人员并不困难,当然要具备一些X射线学和结晶学方面的知识。

我们力求复制尽可能多的电子衍射图相,但是总嫌不够,因为在许多有着实际意义的表面研究中得到的底片不够清楚,而这些底片的测量结果往往有可能解决结构问题,以表征所研究的结构图相的底片测量表和计算值来代替这样的电子衍射图相。

在积累经验和改进方法的同时,我们以前的一些研究结果得到校正。但是因为这些新的校正没有引入原则上新的结论,所以保留了原始计算表。

第一、八章是 П. Д. 丹柯夫 (Данков) 写的;第二、六和七章以及第四章的一部分 (§1 和 2) 和第五章的一部分 (§3) 是 Н. А. 希沙科夫 (Шишаков) 写的;第三章和第四章的一部分 (§3) 是 Д. В. 伊格纳托夫 (Игнатов) 写的;第五章的 §1 和 2 是 П. Д. 丹柯夫和 Д. В. 伊格纳托夫写的。

目 录

序言	v
第一章 用电子衍射图相法研究固体表面	1
1. 用电子衍射图相法研究表面的概述	1
2. 电子衍射图相法和电子衍射图相的种类	3
3. 电子衍射图相法的应用	6
参考文献	13
第二章 鉄上面的氧化膜的结构	15
1. 关于鉄上面的氧化膜形成的一般知識(文献評論)	15
2. 楔形氧化膜的研究	18
3. 室温时在鉄上面产生的氧化膜的逐渐变厚	21
4. 在云母上面的鉄及其氧化物的晶体取向	21
5. 用透射电子法研究鉄上面的初生氧化膜	22
6. 低温氧化膜的结构	24
7. 在温度高于室温时产生的氧化膜的结构和成分	25
8. 关于金属上面的氧化膜的产生及其性质的一些見解	27
9. 在氧化介质中钝化的鉄的表面结构	31
10. 鉄晶体的大小和在其上面形成的氧化膜的厚度	34
11. 关于室温时在鉄上面形成氧化膜的机理	39
参考文献	45
第三章 鋁上面的氧化膜的结构	47
1. 鋁上面的氧化膜的形成	47
2. 氧化鋁的结构	49
3. 鋁上面的初生氧化膜的结构	51
4. 鋁上面的阳极薄膜的结构	61
5. 纖維状氧化鋁的结构	65
6. 高温时在鋁上面产生的氧化膜的结构	65
7. 在低压和室温时鋁的初生氧化速度	66

8. 在气体放电的条件下在铝上面产生的氧化膜的电子衍射图相研究 ^[31-34]	70
参考文献	76
第四章 铜上面的氧化膜的结构	78
1. 铜上面的初生氧化膜	78
2. 铜的点阵常数	82
3. 高温时铜的氧化	83
参考文献	87
第五章 镍上面的氧化膜的结构	88
1. 关于在镍上面形成氧化膜的知识	88
2. 镍上面的氧化膜生长的结构研究	89
3. 在铁上面的电解镍复盖层及其加热时的氧化产物的结构	98
参考文献	105
第六章 镁上面的氧化膜的结构	107
参考文献	111
第七章 金属与合金上面的氢氧化膜的结构	112
1. 铁的腐蚀产物的结构	112
2. 铁腐蚀时产生的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的结构	120
3. 铝上面的氢氧化膜	123
4. 铁和钢上面的氢氧化物保护膜	129
5. 铜、锌和黄铜上面的氢氧化物保护膜	132
6. 镍上面的氢氧化膜	133
参考文献	138
第八章 金属上面的氧化膜的形成机理	140
参考文献	170
人名索引	172
图版	

第 一 章

用电子衍射图相法研究固体表面

1. 用电子衍射图相法研究表面的概述

利用电子衍射研究物质结构的方法自从发现以来经历的二十五年 (1927—1952), 与 X 射线衍射方法发展相应的二十五年 (1912—1937) 作比较, 其推广效果较小。原因是电子衍射图相法的困难很多, 因为必须把研究的样品放在 10^{-4} — 10^{-5} 毫米汞柱数量级的真空中。除此之外, 只有在还没有足够清楚的科学概念说明的知识领域中, 例如在研究其热力学和动力学理论至今还知道得很少的表面层和薄膜时, 电子衍射图相法的价值才显示出来。

虽然有这些困难, 但是用电子衍射图相法获得了十分重要的定性结果, 就其价值来说不亚于用 X 射线衍射图相法得到的结果。X 射线的应用开辟了认识宏观物质的原子-分子结构的广阔远景。同样, 由于电子衍射的应用, 为研究甚至在显微镜下常常不能发现的亚微观结构和表面薄层的基本结构创造了条件。

如果可以根据 X 射线分析的数据作出在热力学稳定状态下晶体(静结构)的详细图, 那么, 利用电子射线就可以得到关于中间不稳定状态(动结构)结构的资料。

后者特别重要, 因为它给出新的而且是十分有效的认识相界上的化学过程, 也就是, 现在被认为实际上极端重要, 而理论上却又十分复杂的那些过程的可能性。这里包括冶金学的、结晶学的、电化学的、腐蚀的、催化的、吸附的、照相的、化学吸着的和许多其他问题, 即现代化学和冶金工业中最重要的问题, 因此必须加速认识表面和相转变动力学的本质。

虽然在将电子衍射图相法实际应用于上述问题时，有时会碰到不可克服的困难，但是在很多情形下，这种方法却能给出重要而有益的结果。它给这些现象的理论提供重要的修正，并且正确地解释了与这些现象有关的实际问题。

在发现电子衍射图相法以前，固体物质特别是金属的表面薄层结构不是专门研究的对象。在某些研究者印象中的表面结构是由物体的主体结构引导出来的，在另一些情况下（较常出现），表面结构则是一个谜。但是在表面结构知识还在较低的水平时，就已认为它对于解释周围介质和固体的相互作用有着重大的意义。

电子衍射图相研究的结果还着重表明表面结构在固体物质和周围介质的机械和化学反应中的巨大作用。

但是在其发展的初期并未发现电子衍射图相的知识对于研究表面结构和过程的价值。近十年方才查明它在这一方面的现实可能性。1927—1928年^[1]所进行的由镍晶体作慢速电子衍射的著名实验，除了证明电子的波动本性以外，还开辟了确定表面结构的可能性。此后，很快用通过金属薄膜的快速电子进行了类似的试验。当时产生的衍射图已被拍摄在底片上。很多苏联和外国的研究工作者很快地参加了电子衍射图相法主要部分的研究工作。

在电子衍射图相法发展的后一阶段（1932—1944）中，很多研究者重复了基本电子衍射试验，在方法上提出很多改进，阐明了电子射线干涉的某些理论问题，增加了关于薄膜结构的试验数据。同时发现慢速电子衍射法在应用上有很大的困难，与过去所寄与的希望不相符合。

从1935—1936年就已发现应用快速电子衍射法分析十分薄的表面生成物的可能性。

在苏联首先是 А. И. 沙立尼柯夫 (Шальников), М. И. 耿 (Ген) 和 И. Л. 捷立马诺夫 (Зельманов) 在工作中发展了快速电子衍射法 (1929—1930)^[2]。В. Е. 拉施卡列夫 (Лашкарев)^[3] 及其同事也研究了这一方法。可惜，上述苏联研究者很快地停止了这方面的研究工作。

从1932年开始, П. Д. 丹柯夫(Данков)和 Н. А. 希沙科夫(Шишаков)各自单独在各种问题中使用了电子衍射图相法。这一工作决非偶然,而是有明确目的的。以后不久 З. Г. 平斯基(Пинскер)亦从事研究电子衍射图相法的问题。他们现在也还从事着这项工作。

电子衍射图相的研究还在苏联其他部门进行着。应该指出: 列别捷夫(Лебедев)院士^[4]关于在长的电子衍射图相中获得广泛应用的电子聚焦的重要启示,及以后卡尔金(Каргин), 列伊彭斯卡娅(Лейпунская), 卡尔波夫(Карпов), 阿法纳西也夫(Афанасьев), 柯尔宾斯基(Колпинский), 鲁姆什(Румш), 勃列斯列尔(Бреслер)和同事, 卡萨托奇金(Касаточкин), 克雷罗夫(Крылов), 帕谢奇尼克(Пасечник)等人的工作^[5-12]。

金属加工工业(抛光表面的研究、压制和拉丝的退火问题), 金属采选工业(浮选问题), 冶金(表面的相变过程), 电镀(原表面、分离表面、沉积表面), 防腐(腐蚀产物、保护膜), 机器制造(细磨、磨擦和润滑问题)方面的工作人员也曾试图利用电子衍射图相法。

在电子衍射图相法获得进一步发展时, 它在很多其他工业部门也必然会找到应用。

在这本书里仅仅谈一下关于金属上面的氧化膜和氢氧化膜的研究工作。

2. 电子衍射图相法和电子衍射图相的种类

电子衍射图相法主要有两种, 一种用快速电子, 另一种用慢速电子。

应用慢速电子(加速电压——几百伏特)十分复杂, 而且计算困难, 以致这种方法在应用于表面结构研究的发展上长期受到阻碍。

快速电子(加速电场——一万伏特)法获得广泛应用。有两个方向: 即研究表面和薄膜与研究气体分子的结构。

研究表面和薄膜最广泛地采用快速电子法。当电子由表面上“反射”和“透射”薄膜时, 所产生的衍射现象原则上没有区别, 但实

实际上还是有所不同的。当“反射”或更确切的說，当电子滑过时得到电子衍射图相——比电子透射时困难得多；由滑过电子衍射图相得到結論要比由通过电子困难而貧乏。因此在我們的实际工作中也找到了适用的研究方法，就是透射摄影代替反射摄影。

例如，我們用电化学方法隔离鉄上面的氧化薄膜，而且用透射方法研究其中的电子衍射；我們用透射法在金属鋁薄膜氧化以后研究了鋁上面的氧化薄膜。因此，用透射法代替反射法时，隔离表面薄膜的方法是一个重要的条件。

透射法的适用范围在于电子沒有能力透过厚的膜。但在应用于厚层研究时，电子衍射图相法也就失去了价值，因为电子衍射法的优点正是認識薄膜的可能性。另一方面，电子衍射法也不适于研究太薄的膜。但是这个极限很低，在三、四个原子面間的衍射是可能的，而且看得清楚。这是因为电子的散射能力比X射綫強数万倍。在厚膜的情况下采用这方法的可能性由于所謂基古奇(Кикучи)* 綫(在单晶体的情况下)的出現而扩大，可以由基古奇綫的位置来計算原子-分子的点陣参数。

按方法和样品形式的不同在实际工作中可以遇到下列形式的电子衍射图相：

1. 点状——由单晶得到的(图相 1)。
2. 环状——由取向无序晶体总和得到的(图相 2)。
3. 弧形——由有一个纖維軸的規則取向的晶体得到的(图相 3)。
4. 暈状——由不正常的原子系得到的(图相 4)。
5. 混淆图——由不同类型的样品的結合得到的(图相 5)。

所有这些电子衍射图相的类型，既可由电子通过薄膜的情况获得，也可由电子滑过表面的情况获得。

在电子滑过的情况下，点状电子衍射图相变得复杂，因为基古奇綫的出現，干涉点对称模糊而且他們的位置由于电子射綫在表面层內的折射現象而复杂化。在試驗时单晶方位角轉动的情况

* 基古奇綫为电子衍射图相上出現的直綫紋——譯者注。

下,許多这些复杂情况,即将消失. 因此,又产生一种电子衍射图相的类型——轉动的电子衍射图相.

显然,上述分类并未包括电子衍射图相的所有类型,将来还会遇到电子衍射图相的新类型.

在观察和分类电子衍射图相时,还必须注意到应用滑过电子束所产生的电子衍射图相的形式不同. 得到的图相或者很模糊,或者如同采用电子通过样品的方法那样,很清楚. 实际上这是和电子射线是否真正进入表面层边界(在理想平的表面下)内部,或者是它通过晶体表面凸出的頂部有关.

可以根据电子衍射图相形式的不同采用不同解释方式,但几乎所有解释的方式都包含在电子衍射图相上测量由相当于正直电子束的斑点到反射点(环状或点状)間的距离 R . 晶面間距离 d_{hkl} 可按下式計算:

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R_{hkl}}$$

式中 λ 是电子束的波长,而 L 是样品离开图相的距离.

单晶的点陣常数是电子衍射图相上的点状反射(返回点陣的总汇合)确定的^[13].

在晶体完全失去取向时得到的連續环状图相可用如同在X射线衍射图相术中采用的解释粉末X射线图相的整套方法来解释. 也如X射线衍射图相一样,这里有可能用預知結構強度的理論計算与比較理論和实验資料,确定干涉环相对強度的干涉方法来詳細分析結構. 为此目的,可利用与X射线衍射图相类似的、而且考虑到晶体中点陣电子的散射特点的方法.

現在还未能詳細分析不規則的体系,或者当电子散射时給出暈状图相的,通常称作无序物質,但可以看出,研究它們的方法和X射线衍射图相中应用的方法相似. 希沙科夫采用鋁的“无序”氧化物作了分析暈状图相的实验. 在这种情况下,以德拜关于气体分子散射的公式作为計算強度的原始元素.

在很多情况下,电子衍射图相涉及已經知道的在特殊条件下

遇到的結構，因為它們处在表面上，所以只有在很少的情況下，為了查明未知結構的性質，需要採用全套結構分析儀。確認表面上已知的結構是十分重要的。但這不是說，詳細尋找表面結構（例如：僅在表面條件下出現的中間分層結構）的特點是沒有意義的。相反地，會使電子衍射圖相應用於理論問題獲得十分重大的進步。但必須指出，用X射綫圖相法研究的結構作簡單比較可以解決很多表面結構的實際問題。這使我們可以希望，雖然電子衍射圖相法有些困難，但是它可以而且應該在我們的工業中得到廣泛的應用。

3. 電子衍射圖相法的应用

現在談一談我們實驗室里應用電子衍射圖相法的某些情況。

在研究金屬薄膜方面已經作了很多工作。看來，這一問題的研究對解決實際問題得出了很有益的結論。它們對在大塊金屬上進行表面結構研究模型試驗是十分重要的，這點可由下面看到。

我們觀察了很多測量金屬薄膜的情況，這種金屬薄膜是在各種不同試驗中（例如在研究氧化過程時）得到的。

在真空中由蒸氣凝結而成的金屬鋁薄層對研究鋁上保護氧化膜的形成過程和它的腐蝕現象是很方便的。在雲母上得到金屬膜，然後用水“剝離”的方法把它隔離，水浸入雲母和金屬之間而把它剝下成為自由膜（圖相 21）。在一般情況下，這種膜的電子衍射圖相是細晶粒金屬結構所特有的環狀^[14]。在大气中制备样品時，必須預先考慮到鋁上面所形成的氧化薄膜。在電子衍射圖相上除常數為 $a = 4.04$ 埃的面心立方金屬的干涉環外，不應發現任何其他干涉環。

為了用結晶化學方法研究鋁的氧化^[15]問題，製備了金屬單晶薄膜。在加熱到 200° 的岩鹽上[在立方面(001)裂斷表面上]將真空中的霧狀鋁凝結。在這種情形下，並非整個膜是單晶狀態的。膜的一部分由方向混亂的晶体組成。除表示有(001)面與衬底平行的嵌鑲金屬單晶存在的反射點以外，在電子衍射圖相上還有由多

晶层产生的連續环。

在很多情况下得到了而且研究了金属分子混合物的薄膜。照片 5 系在 800° 、于空气中完全氧化的由鉄和鎳混合物組成的薄膜的电子衍射图相。

当在新鮮的云母表面上所凝結的銀薄膜的电子衍射时可得到有趣的图相 (图相 6)^[16]。在基底——云母——定向作用的影响下,发生銀的六方結構,它的单晶膜成为平行于基底的取向表面。

另一方面,当銀的蒸气在热岩盐表面(立方体面)上凝結时,銀晶体也成为取向的。图相 1 中的电子衍射图相相当于面心立方銀的单晶膜,其晶体按平行于基底的面(001)排列。

当銀蒸气凝結在冷岩盐的表面上时,常常形成面心立方銀的多晶膜(图相 7)。在室温时銀沉积在云母上,并不一定导致六方銀单晶膜的发生。特別在厚膜的情形下,常常形成銀的立方晶体层,部分取向面(111)平行于基底(图相 8)。

列举上述事实后,可以指出,还研究过鉻、金、鈹、鉄的自由膜,以及鉻和鉄的合金等的自由膜。

对大块金属样品表面或大块样品上的金属膜进行了詳細地研究。在 600° 氧化的鉄表面的电子衍射图相(图相 9)可以作为用电子“滑射”法得到电子衍射图相的例子。制备这种样品的目的是为了获得純淨的不含在大块样品机械加工时带来的污垢的金属表面。照片 9 是多晶氧化鉄 Fe_2O_3 的干涉图相。

研究鉄和鋼的磨光表面 (П. Д. 丹柯夫) 常常得到很不清晰的、表示表面层內存在无序相的“暈状”电子衍射图相。在鋼磨光后的情况下,多次在它的表面上发现有碳化鉄存在。由于在磨光过程中采用潤滑物質的結果,其表面有“油脂”膜,所以磨光样品的分析显著复杂化了。

当研究黃銅的磨光表面时,发现黃銅晶体以[110]方向和磨光面方向平行而取向的图相^[17]。图 1 是在这种情况下得到的干涉图相。

研究了用阴极噴鍍法在玻璃上得到的鉑薄膜的結構。在这些

膜中經常是面心立方鉑的正常結構。

当用滑射电子束的方法研究金属表面时，在表面上常常会遇到

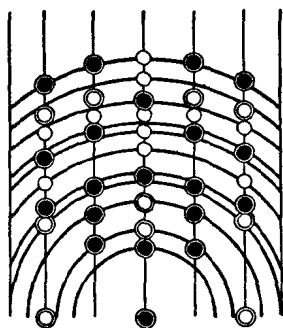


图1 黄铜磨光表面的电子衍射图相示意图

黑圈——发现干涉点的位置；
双白圈——相当反射最强的位置；
一层白圈——特别弱的反射位置。

“油脂”的存在，表征开键有机化合物的碳原子間距离的带状典型电子衍射图相(图相10)，可以作为表面有污垢的标志。

加热到熔化温度以上后，“油脂”厚膜(例如特别涂在磨光面上的硬脂酸)显示出单晶状态(图相11)。

用电子透射方法研究金属薄膜时，有时也可发现具有某些开键有机物特征的图相。这种图相是环状或点状的，与晶体的大小有关。

已經特別詳細地研究了金属上面的自然的和人工的氧化膜。在普通温度下很多实际重要的金属(鉄、鋁、鎳、鉻、鋅、銅和它們的合金)在大气里被一层极薄的氧化膜复盖着。在将近一百年期間用間接实验証明了这种薄膜的存在，其中基斯佳科夫斯基(Кистяковский)院士的电化学的实验是突出的^[18]。在苏联科学院胶体电化学研究所从1937年开始根据基斯佳科夫斯基院士的意見进行了用电子衍射图相法发现鉄上面的自然氧化膜的研究^[19]。

这个任务是用大块鉄的表面和薄鉄膜完成的。在这两种情况(正如在其他很多实验)中，电子衍射图相表示双相系——金属相和氧化相。以后用剥离鉄上面的氧化膜的方法成功地对結果进行了校正，因此获得只由一种氧化物($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)产生的电子衍射图相(图相12)，而在以前的实验中氧化物的衍射图相总是伴有金属鉄的綫条。在这些研究中还确定了当金属加热到 100° 时在大气中鉄上面产生的氧化物也是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結構。对用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液处理的鉄和其他氧化物也得到了类似的結果^[20]。鉄上面的氧化物結構問題的詳細分析将在下章叙述。

在 1936 年, 当研究在真空中由镍蒸气凝结的薄膜时, 我们发现当它和空气接触以后, 在镍上面产生一层氧化膜^[21], 其结构和熟知的氧化镍 (NiO) 有不同之处。

为了确定铝上面的氧化物的结构而进行了一系列工作。这些工作的结果, 将在第三章说明。

制备银的氧化物样品时, 曾遇到这样的困难: 室温时, 在金属上面不能形成足够厚的氧化膜。这种膜只能在很窄的温度范围 $100-120^\circ$ 内形成。当金属和氧的反应速度足够大时, 氧化物比较稳定。在高温时氧化物非常不稳定, 甚至它的制备只有在氧的压力提高时才有可能。因为这个研究任务包括研究在普通温度下产生的氧化物, 所以利用在气体放电中使银氧化的方法。由于氧的活泼质点 O_2^- , O_3 , O 的存在, 因此这一过程系以很快的速度进行。

为了确定银上面的自然膜的结构和寻找在同样金属^[22]上形成不同性质表面膜机理的一般规律性, 曾对银上面的卤化物膜(图相 13, 14, 15) 与硫化物膜(图相 16) 进行了分析。在这种情形下可以指出有趣的规律性。按此规律性, 在金属上面只有当介质和金属间有着这样的反应时才能产生表面显相的、用电子衍射图相法发现的膜, 在这种情况下, 新的化合物的形成超过某临界值。因此, 所谓贵金属(金、银、铂等)和空气接触时, 在表面上仅仅形成用电子衍射图相法不能发现的单分子厚的氧化膜。

表面薄层结构实验室的很大部分工作是腐蚀生成物和金属上面的氧化保护膜的研究工作。这些工作将在第七章中叙述。

很多研究工作阐明了高温时在金属上面产生氧化膜的问题。确定在 500° 时铁形成高温菱面氧化物 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (图相 9)。在此条件下铬还形成在 900° 以上时变成菱面氧化物 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的立方氧化物 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 。

用电子衍射图相法还研究了在各种情况下加热到 500°C 和更高温度的一系列 Fe-Cr-Al 合金及不锈钢等^[23]。

还研究了铝上面的电解阳极膜(丹柯夫)。

用电子衍射图相法除了研究金属的表面薄层外，还研究了化学成分更为复杂的物体。例如，研究了锈^[24]和粘土的结构。细粘土粉的电子衍射图相之一见图相17。某些稀有矿物的电子衍射图相的研究很有益（Л. Б. 伊格纳托夫）。标准图相（图相3和18）是从苏联的古塔波胶样品得到的。

研究结晶化学适应关系的现象是应用电子衍射图相法的一个重要部分。这些早已在矿相学的实践中和X射线衍射图相术中观察过的现象，在分析原始晶体和在某种物理或化学过程中在其表面上产生的十分薄的膜间结晶化学关系时，有着特殊意义。

用电子衍射图相法完全确定：如果旧相和新相的结晶形状是处于结晶化学的适应关系，则新相在原来表面上形成有取向的晶体。结晶化学的适应关系可理解为一对其原子轨迹有相似的外形和相近的大小的。晶体片的存在，表面对在其上面形成相的形状有影响的很多情形就是结晶化学相适应的结果。这可算作不改变原来表面（例如金属蒸气在表面上的凝結）而析出新相的过程，亦可算作原来晶体物质和由于介质互相間起化学作用的结果而形成新相的现象（例如在金属上面形成氧化膜）。晶体化学相适应现象已由 П. Л. 丹柯夫表述的方向和大小相应的原理综合起来，或简单地說：结晶化学的相应原理^[25]，即由于相的转变在接触的相間将发生定向的相互关系。如果，原来相的平面点陣的直綫大小和新相的平面点陣的直綫大小間的差值 Δa 小于参数 a 与新相平面点陣在其上自由能 σ 的乘积的2倍除以新相的弹性模数 c_{11} 和 c_{12} （结晶学的两个主要方向）之和的平方根。

可用下列公式表示这种情况的近似的数学式：

$$\Delta a \approx \sqrt{\frac{2a\sigma}{c_{11} + c_{12}}}$$

这个公式给出由在相转变的不同情况下得到的实验数值証实的 Δa 的数值范围为 9—10%。

在云母上形成六方单晶銀时（图相6），相应条件符合于4%的范围，这由图2所示图解可以看出。在单斜云母的（001）面内氧离