Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. МАЛЬЦЕВ, Ю. Д. ЧИСТЯКОВ и М. И. ЦЫПИН

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 18 VI 1954)

Структура окисных пленок на металлах и сплавах описана в ряде работ ([1-5]) и др.). Однако исследованию строения и свойств пленок, образующихся на жидких металлах и промышленных сплавах, до последнего времени уделялось мало внимания, хотя этот вопрос представляет большой практический интерес для металлургии.

Окисные пленки при плавке и разливке жидкого металла замешиваются в расплав и оказывают значительное влияние как на процесс кристаллизации, так и на качество литых изделий. В некоторых случаях на поверхности жидкой ванны окисные пленки выполняют роль защитных покрытий, предохраняя металл от окисления.

В данной работе изучена структура окисных пленок, образующихся при различных температурах на расплавленном алюминии, его двойных сплавах Al — Mg, Al — Cu, Al — Zn, Al — Fe и некоторых более сложных промышленных сплавах: АМг, АМг5, АМг7, АМц, дуралюминах и некоторых литейных сплавах.

Для получения окисных пленок и их отделения от жидкого металла была принята следующая методика. Алюминий или его сплав плавился в электропечи сопротивления в алундовом тигле, поверхность металла очищалась от шлака и после определенной выдержки при заданной температуре снималась окисная пленка. Для снятия ее применялось кольцо диаметром 10—12 мм из нихромовой проволоки, которое опускали под поверхность металла и затем осторожно ребром вынимали из металла, увлекая налипшую на него пленку. Наиболее удачными образцами оказывались пленки или участки на них прозрачные при просмотре в проходящем свете.

Изучение структуры пленок, снятых по описанной методике, производилось на вертикальном электронографе типа ЭМ-4 в пучке проходящих электронов. Градуировка прибора и определение его постоянной производились по хлористому натрию.

Произведенные исследования показали, что окисная пленка на чистейшем алюминии (АВ000) до температуры 690—700° имеет аморфное строение (см. рис. 1*а*). При температуре порядка 700—710° совершается переход из аморфного состояния в кристаллическое, и на электронограммах появляются четкие кольца, отвечающие структуре γ-Al_2O_3 (см. рис. 1*б* и *в*). Двойные сплавы алюминия с медью, марганцем, железом, цинком, а также промышленные сплавы АМц, АЛ7, АЛ12 имеют на поверхности расплава пленку окисла, состоящую из чистой γ-Al_2O_3.

В некоторых сплавах при повышенных содержаниях легирующей добавки замечается значительное изменение параметра решетки окиси алюминия γ-Al_2O_3. Увеличение параметра, повидимому, связано с обра-

зованием твердых растворов между различными окислами типа $MeO \cdot Al_2O_3$, где Me = Mn, Cu, Fe, Zn и др.

Двойные сплавы алюминия с магнием, а также промышленные сплавы, содержащие магний (магналии, дуралюмины, некоторые литейные сплавы АЛ1, АЛ3, АЛ8 и др.) имеют на поверхности жидкого металла окисную пленку, состоящую из окиси магния (окись алюминия полностью отсутствует). При некотором перегреве и достаточном времени выдержки в составе окисной пленки появляется нитрид магния (Mg_3N_2).

На рис. 2*а* показана характерная электронограмма для сплавов алюминия, содержащих магний, снятая с пленки окисла, образовавшейся на жидком металле через 10 сек. после рафинирования расплава криолит-содержащим флюсом. Через 20—25 сек. после рафинирования (в зависимости от температуры) на электронограммах, снятых с окисных пленок, появляются дополнительные диффракционные кольца, принадлежащие нитриду магния (рис. 2*б*).

В заключение отметим, что на электронограммах окисных пленок, снятых с жидкого алюминия и его сплавов, не содержащих магния, кроме диффракционных колец γ-Al_2O_3 появляются кольца, принадлежащие структуре металлического алюминия с характерными текстурными уплотнениями (см. рис. 3). Это явление связано с наличием тончайших дендритов алюминия в составе окисной пленки, что подтверждается также при просмотре структуры окисной пленки в электронном микроскопе при увеличении порядка 5000—6000 раз (см. рис. 4).

Склонность окисной пленки к прорастанию ее тончайшими дендритами алюминия с определенной ориентировкой, повидимому, можно объяснить кристаллохимическим и размерным соответствием кристаллических решеток алюминия и его окиси.

С повышением температуры текстуированные кольца алюминия пропадают, и на электронограммах остаются только кольца чистой окиси алюминия γ-Al_2O_3.

Московский институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступило
16 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Архаров, ЖТФ, **7**, № 15, 1584 (1937). [2] П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, 1953. [3] З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, Изд. АН СССР, 1949. [4] J. Darbyshire, E. Cooper, Trans. Farad. Soc., **30**, 1038 (1934). [5] G. Preston, L. Bircumshau, Phil. Mag., **22**, 654 (1934).

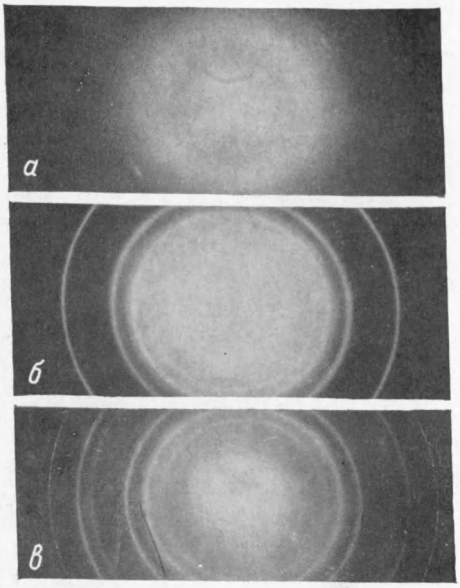


Рис. 1. Электронограммы окисной пленки, снятой с расплавленного алюминия (АВ000, при температуре: *а* — 670°, *б* — 700°, *в* — 760°

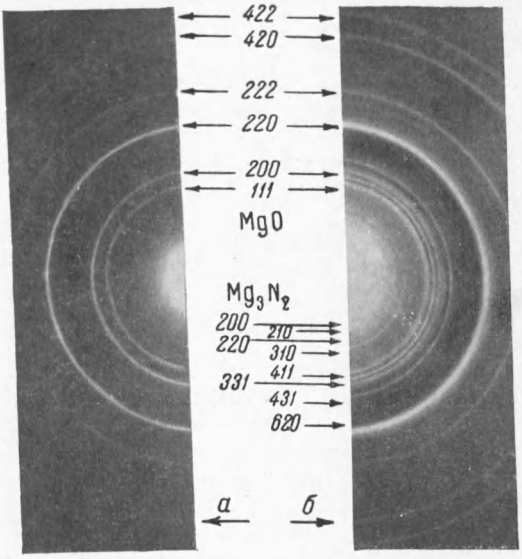


Рис. 2. Электронограммы окисной пленки, характерной для сплавов алюминия, содержащих магний: *а* — через 10 сек. после рафинирования, *б* — через 2 мин. после рафинирования

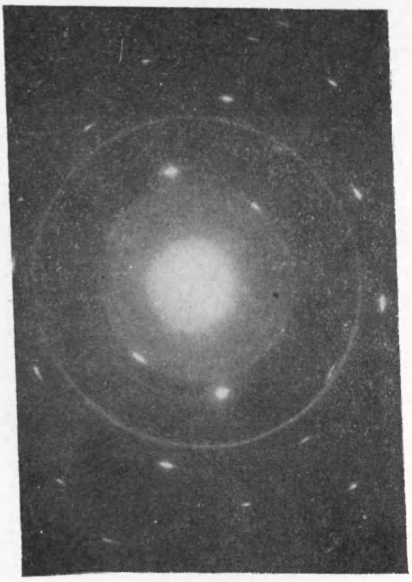


Рис. 3. Электронограмма окисной пленки, снятой со сплава Al — 4% Cu при температуре 730°

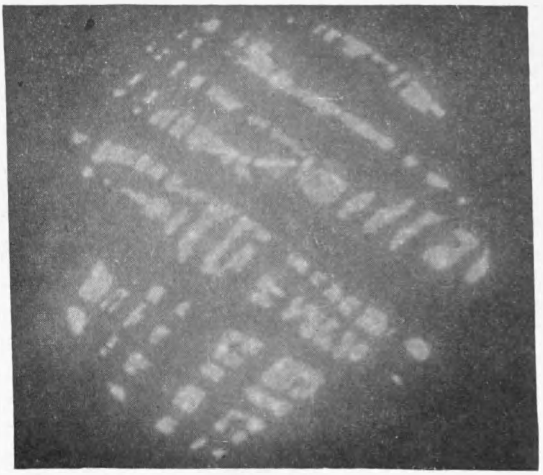


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок окисной пленки (рис. 3) при увеличении 6000; темные — дендриты алюминия