

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СЕКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАУЧНОГО  
СОВЕТА ПО МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЮ РАН  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН  
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

**ТРУДЫ  
XIII РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
«СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ШЛАКОВЫХ  
РАСПЛАВОВ»**



Том 2  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ И  
АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Екатеринбург  
2011

УДК 669.01

**Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов».** Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 213 с.

ISBN 978-5-7691-2241-5

Труды XIII Российской конференции дают представление о работах в области физикохимии металлических, полупроводниковых и шлаковых расплавов, металлических систем, квазикристаллов, а также о новых способах обработки расплавов и материалов, выполненных в России и странах СНГ со времени последней Российской конференции по данной тематике (2008 г.).

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-06060-г.*

ISBN 978-5-7691-2241-5

© ИМЕТ УрО РАН, 2011

## ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ «КИСЛОРОДНЫЙ НАСОС-ДАТЧИК» ДЛЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, В Т.Ч. ИЗ ТВЕРДОГО В ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

*Н.А. Ватолин, Р.Г. Захаров, В.Л. Лисин, С.А. Петрова*

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, E-mail: danaus@mail.ru*

Большинство исследователей начинают изучение ближнего порядка жидких металлов прямыми дифракционными методами после некоторого перегрева над температурой плавления. Это связано прежде всего с техническими сложностями проведения дифракционного эксперимента непосредственно при плавлении, а кроме того с необходимостью выработки единого подхода для обработки результатов подобных экспериментов. В результате из поля зрения исследователя выпадает связующее звено между структурами кристалла и расплава – те переходные явления, которые предшествуют и сопровождают плавление кристаллической решетки [1]. Для понимания механизма атомной перестройки в процессе плавления необходимо исследовать особенности искажения кристаллической структуры непосредственно перед плавлением.

Основной проблемой при исследовании структурных превращений в области пред- и постплавления прямыми дифракционными методами является высокая скорость протекания процессов. Кроме того, возможна дефокусировка поверхности, которая в случае расходящегося пучка, в условиях геометрии съемки по Брэггу-Брентано, приводит к тому, что полуширина и интенсивность отражений даже от равновесного поликристаллического образца становится сравнима с отражениями от неупорядоченных материалов. Поэтому реализация подобных исследований обусловлена значительно расширившимися за последние несколько лет возможностями лабораторной рентгеновской дифрактометрии в результате использования геометрии параллельного пучка и многоканальных детекторов. Наша группа проводит высокотемпературные рентгеноструктурные исследования на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS), оснащенном высокотемпературной камерой, параболическим зеркалом Гёбеля и позиционно-чувствительным детектором. Угловая апертура схемы с параболическим зеркалом на порядок превышает обычную схему со щелевым коллиматором, что позволяет значительно сокращать время измерений, а также нивелировать эффекты дефокусировки. Применение позиционно-чувствительного детектора с несколькими сотнями каналов счета вместо одноточечного счетчика позволяет сократить время экспозиции в точке в десятки и даже сотни раз, и получать информацию о быстро протекающих процессах.

При исследовании плавления чистых металлов ключевой проблемой становится окисление поверхности. Для контроля и регулирования парциального давления кислорода в высокотемпературной камере установлена система «кислородный насос-датчик», обеспечивающая поддержание парциального давления кислорода в камере от 1 до  $10^{-19}$  мм.рт.ст. [2]. Система представляет собой электрохимическую ячейку на основе кислородпроводящей керамики "0,9ZrO<sub>2</sub>-0,1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" с автоматической системой контроля и регулирования Po<sub>2</sub> посредством контроля ЭДС. Ячейка работает в ограниченном температурном интервале, 500°-900°С (наиболее эффективно - в интервале 750°-850°С), поэтому она смонтирована в отдельной печи (рис.1) с выводом наружу концов термопары и газо- и токоподводов. Газоподводы соединены с высокотемпературной камерой, установленной на дифрактометре. Система замкнута, при этом подача газа осуществляется через верхнюю крышку охлаждаемого кожуха камеры, а отвод - через ее основание. Поскольку кислородная ячейка расположена вне печи с образцом, для установления равновесия используется воздушный насос с варьируемой скоростью потока (до 1,5 л/мин). Управление кислородной ячейкой (в т.ч. нагревом и охлаждением печи датчика) осуществляет программируе-

мый комплекс "Zirconia-318" в автоматическом или ручном режиме с одновременной цифровой и графической визуализацией всех параметров системы (температура, ЭДС,  $\lg P(O_2)$ , напряжение, ток и т.д.). На рис.2 представлена типичная временная зависимость параметров системы во время достижения искомого значения парциального давления кислорода перед началом эксперимента. Проведение эксперимента начинается после установления газового равновесия во всей системе, т.е. после стабилизации значений тока и напряжения кислородного датчика (пунктирная линия на рис.2). Несмотря на удаленность датчика от образца система адекватно реагирует на любые изменения парциального давления, в частности, связанные с процессами нагрева и охлаждения исследуемого образца.

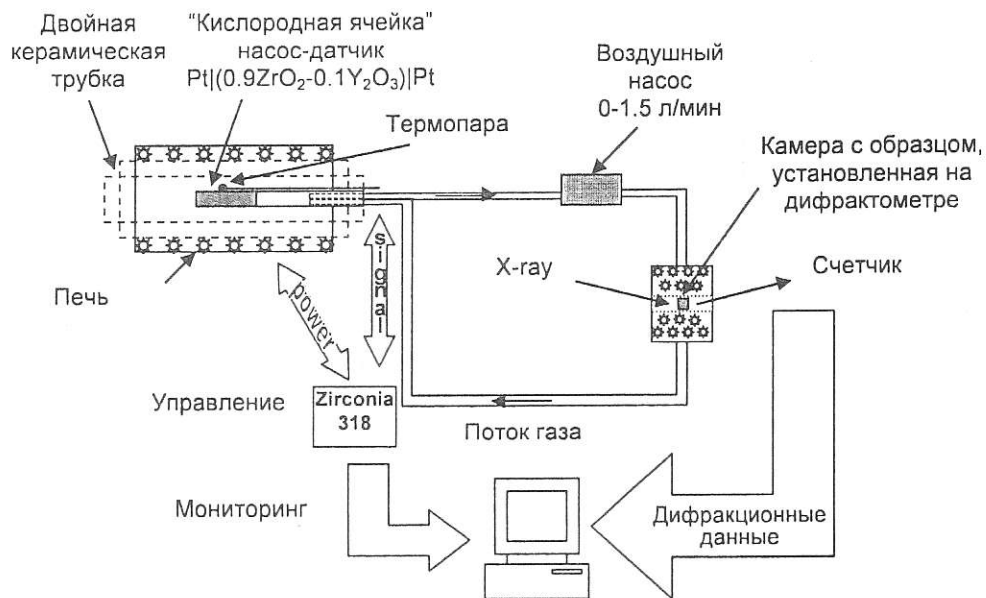


Рисунок 1 – Схема подключения системы «кислородный насос-датчик» к высокотемпературной камере

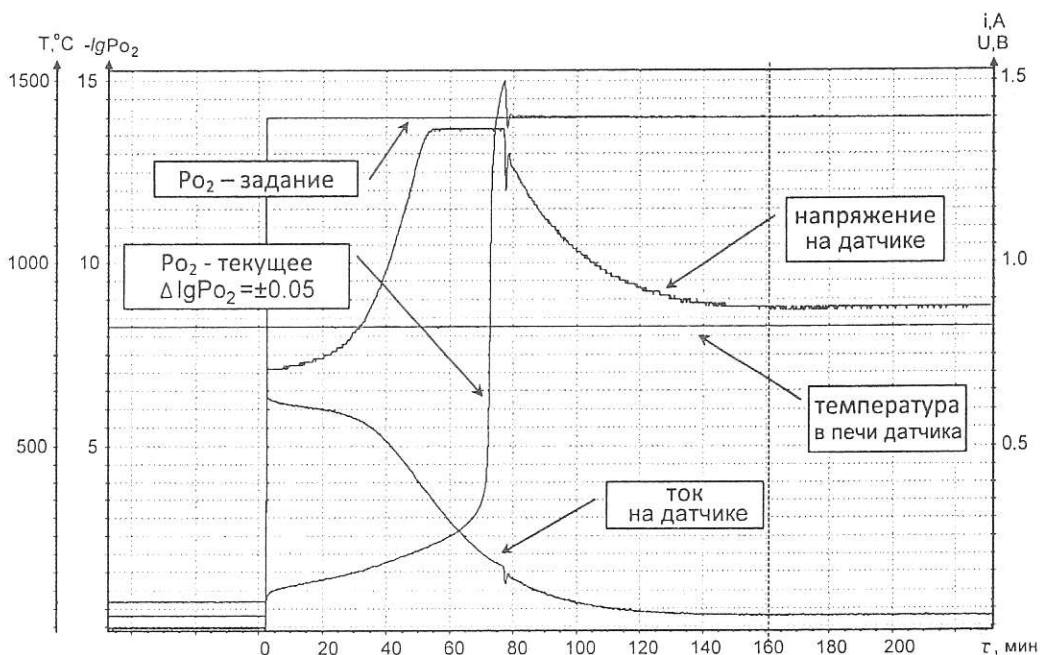


Рисунок 2 – Типичная временная зависимость характеристик системы перед началом эксперимента при достижении в системе парциального давления кислорода  $\lg P_{O_2} = -14$ .

Эффективность работы системы была проверена на процессе восстановления оксида меди (II) до чистой меди при относительно невысоких температурах (200°-300°С). Результаты представлены на рис.3-4.

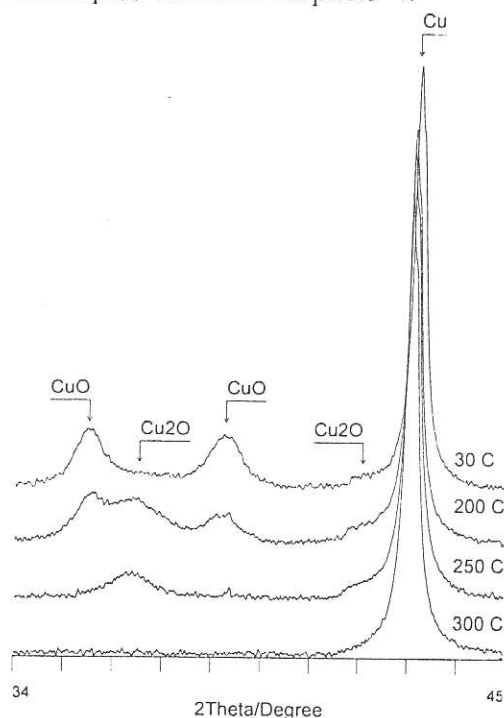


Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограмм, снятых в интервале 30°-300°С,  $lgP(O_2)=-16$ . Стрелками отмечены линии присутствовавших фаз.

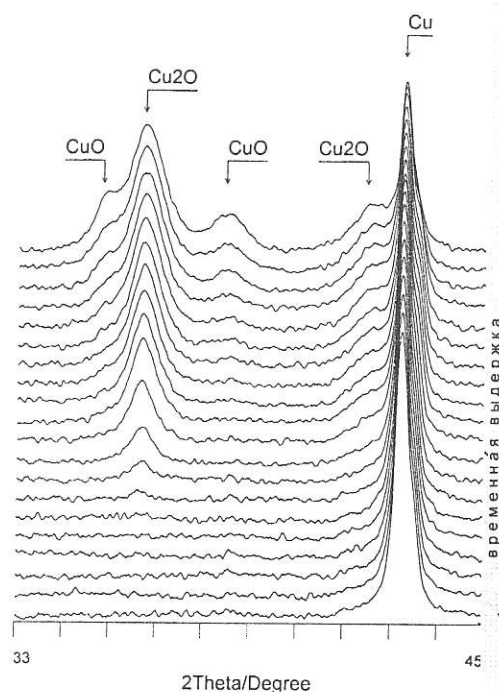


Рисунок 4 – Фрагмент дифрактограмм, снятых в изотермическом режиме при 250°С,  $lgP(O_2)=-16$ . Стрелками отмечены линии присутствовавших фаз.

Восстанавливали два образца порошковой меди с разной степенью окисления поверхности, т.е. разным соотношением  $Cu/Cu_2O/CuO$ . Восстановление проводили при парциальном давлении кислорода  $10^{-16}$  мм.рт.ст. в двух режимах – по температуре (скорость нагрева 0.3 град/с, время остановки на съемку дифрактограммы менее трех минут) и при изотермической выдержке (время выдержки равнялось времени съемки дифрактограммы, т.е. около трех минут). В обоих случаях наблюдалось последовательное восстановление оксида  $CuO$  до чистой меди через образование оксида  $Cu_2O$ , что подтверждается уменьшением/исчезновением и появлением/ростом отражений соответствующих фаз на дифрактограммах (рис.3-4). Сравнение полученных результатов с температурными зависимостями моновариантных равновесий для  $CuO/Cu_2O$  и  $Cu_2O/Cu$  [3], с.181] показало, что в реакционной камере обеспечивается искомое парциальное давление кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01068) и государственной поддержке научных исследований, проводимых научными школами (грант НШ-4319.2010.03).

1. А.Уббелодде. Расплавленное состояние вещества. М., 1982. 376с; Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкости. Л., 1975, 592с; Ватолин Н.А., Полухин В.А. Изв. вузов. Чер. металлургия, 1985, №7, с.1-8.
2. Захаров Р.Г., Петрова С.А., Удилов А.Е., Петров А.Н., Вылков А.И., Лисин В.Л. "Высокотемпературная камера к рентгеновскому дифрактометру", Патент №72329, 2008, ИБ №10.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.:МГУ, 1974, 364с.