

В. В. Христенко, М. А. Руденко, О. В. Ушкалова*

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

СТРОЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Cr

Рассмотрена природа предельно малой концентрационной протяженности области двухфазного состояния расплавов системы Cu-Cr. Установлено, что малую протяженность области двухфазного состояния расплавов можно объяснить большой величиной шестого ионизационного потенциала атомов хрома и недостаточной ионизирующей способностью меди.

Ключевые слова: металлический расплав, линия ликвидус, медь, хром, ион.

Розглянута природа гранично малої концентраційної протяжності області двофазного стану розплавів системи Cu-Cr. Встановлено, що малу протяжність області двофазного стану розплавів можна пояснити великим значенням шостого іонізаційного потенціалу атомів хрому та недостатньою іонізувальною здатністю міді.

Ключові слова: металевий розплав, лінія ліквідус, мідь, хром, іон.

The nature of melt Cu-Cr system two-phase state extremely small concentration extending has been discussed. It is established that the small miscibility gape in Cu-Cr system can be explained by a large value of chromium sixth ionization potential and the lack of copper ionizing.

Keywords: metal melt, the liquidus line, copper, chromium, ion.

Результаты анализа термодинамических параметров [1] позволяют заключить, что строение расплавов системы Cu-Cr может изменяться в зависимости от состава, а саму систему можно отнести к монотектическому типу. Однако концентрационная протяженность области двухфазного состояния расплавов предельно мала [1, 2]. Природа указанного факта требует дополнительного исследования.

Цель работы – установить возможные физические причины взаимной ограниченной растворимости меди и хрома в жидком состоянии, а также мотивы предельно малой концентрационной протяженности области двухфазного жидкого состояния системы Cu-Cr.

Строение металлических расплавов определяется конфигурацией наружных электронных оболочек и типом взаимодействия ионов компонентов [3]. Ионы с внешними перекрывающимися p^6 , d^6 и $d^{10} = d^{4+6}$ электронными оболочками объединяются в расплаве в области локального порядка, строение которых характеризуется координационным числом 8. Ионы с наружными сферическими симметричными s -оболочками, а также ионы с неперекрывающимися p и d оболочками образуют группировки, строение которых характеризуется координационным числом 12 [3, 4]. Относительно системы Cu-Cr целесообразно уточнить природу предельно малой концентрационной протяженности области двухфазного состояния расплавов, учитывая строения наружных электронных оболочек ионов компонентов (принимая во внимание в том числе их трансформацию при изменении состава расплава).

В металлическом состоянии у атомов меди коллективизируется лишь один валентный электрон. Поэтому устойчивой формой существования атомов меди в металлическом состоянии являются ионы Cu^{1+} с $3d^{10}$ наружными электронными оболочками [3]. Следует отметить, что имеющаяся концентрация свободных электронов (1 электрон на атом) недостаточна для возбуждения наружных электронных оболочек ионов до состояния d^{4+6} . В результате взаимодействия ионов Cu^{1+} в расплаве образуются области локального порядка, строение которых характеризуется координа-

ционным числом 12 [4]. Возможными устойчивыми формами существования атомов хрома в металлическом состоянии являются ионы Cr^{1+} и Cr^{6+} соответственно с $3d^5$ и $3p^6$ наружными электронными оболочками [3]. Шестерка $3p^6$ электронов внешних оболочек ионов Cr^{6+} обуславливает ОЦК структуру хрома в твердом состоянии, а в расплаве – образование группировок, строение которых характеризуется координационным числом 8.

При растворении хрома в расплаве меди среда способна ионизировать его атомы лишь до первого устойчивого состояния (Cr^{1+}) с достаточно стабильными, наполовину заполненными $3d^5$ наружными электронными оболочками ионов. Связи $Cu^{1+} - Cu^{1+}$ и $Cr^{1+} - Cr^{1+}$ и $Cu^{1+} - Cr^{1+}$ практически равноценны из-за подобия формы наружных орбиталей ионов Cu^{1+} и Cr^{1+} (сферическая симметрия) и близости ионных радиусов [5]. Поэтому в диапазоне содержаний хрома, который соответствует участку АВ линии ликвидуса (приблизительно до 35 ат.% Cr, рис. 1), расплавы представляют собой близкие к истинным растворы замещения. В них сохраняется механизм взаимодействия между ионами, характерный для областей локального порядка расплава чистой меди (координационное число 12).

При увеличении содержания хрома сверх величины, соответствующей т. В (рис. 1), среда уже способна ионизировать заметное количество атомов хрома до состояния Cr^{6+} со второй стабильной $3p^6$ конфигурацией наружных электронных оболочек. Вследствие различия внешних конфигураций однократно и шестикратно заряженных ионов парные связи между ионами с одинаковыми зарядами ($Cr^{6+} - Cr^{6+}$, $Cr^{1+} - Cu^{1+}$, $Cu^{1+} - Cu^{1+}$ и $Cr^{1+} - Cr^{1+}$) энергетически предпочтительнее связей между ионами с разными зарядами ($Cr^{6+} - Cu^{1+}$ и $Cr^{6+} - Cr^{1+}$). Поэтому в расплаве проявляется заметная микростерогенность: в среде, образованной однократно заряженными ионами, в которой строение областей локального порядка характеризуется координационным числом 12, периодически возникают группировки ионов Cr^{6+} со строением, характеризующимся координационным числом 8. Об этом косвенно свидетельствуют перегиб в т. В, а также практически прямолинейный участок ВС линии ликвидуса (рис. 1). Следует подчеркнуть, что потенциальным барьером, определяющим минимальное количество ионов Cr^{6+} в группировках, обеспечивающее их устойчивость, является поверхностная энергия, возникающая на границе раздела группировка-среда, а из-за большой величины шестого ионизационного потенциала атомов хрома доля ионов Cr^{6+} относительно невелика, поэтому вероятность образования устойчивых зародышей новой фазы незначительная.

При увеличении содержания хрома сверх соответствующего т. С (около 86 ат.% Cr, рис. 1) среда уже способна ионизировать практически все атомы хрома до состояния Cr^{6+} и перевести $3d^{10}$ наружные оболочки ионов Cu^{1+} в состояние d^{4+6} . Большая (около 6 электронов на атом) концентрация свободных электронов обеспечивает перекрывание наружных электронных орбиталей ионов Cr^{6+} и Cu^{1+} . Поэтому в окрестности т. С изменяется характер взаимодействия между ионами. При содержании хрома, соответствующего участку CD (см. рис. 1), строение областей локального порядка расплава описывается координационным числом 8.

Именно значительным разрывом между величинами потенциалов однократной и шестикратной ионизации атомов хрома (рис. 2) и невысокой ионизирующей способностью меди можно объяснить предельно малую по концентрации протяженность области двухфазного состояния расплавов системы Cu-Cr. В силу указанных причин

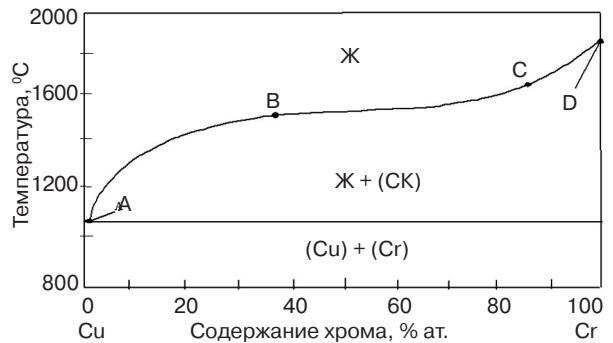


Рис. 1. Линия ликвидуса диаграммы состояния системы медь-хром

область расплавов, в которых строение сиботаксических группировок описывается координационным числом 12, простирается вплоть до границ существования расплавов, в которых строение областей локального порядка характеризуется координационным числом 8 (рис. 1).

Наличие протяженных по концентрации областей двухфазного состояния расплавов систем медь-тяжелые аналоги хрома (**Cu-Mo, Cu-W**) [2] может служить подтверждением приведенных выводов. В силу меньших значений шестого ионизационного потенциала атомов молибдена и вольфрама (рис. 2) они относительно легко переходят в состояние Me^{6+} , причем концентрация ионов с r^6 внешними оболочками в расплаве оказывается достаточной для образования устойчивых группировок, строение которых характеризуется координационным числом 8. Такие группировки ионов Me^{6+} являются основой второй жидкой фазы. Поэтому вследствие меньших (чем у хрома) значений шестых ионизационных потенциалов молибдена и вольфрама в расплавах систем Cu-Mo и Cu-W сосуществование двух жидких фаз в широком концентрационном интервале является термодинамически выгодным.

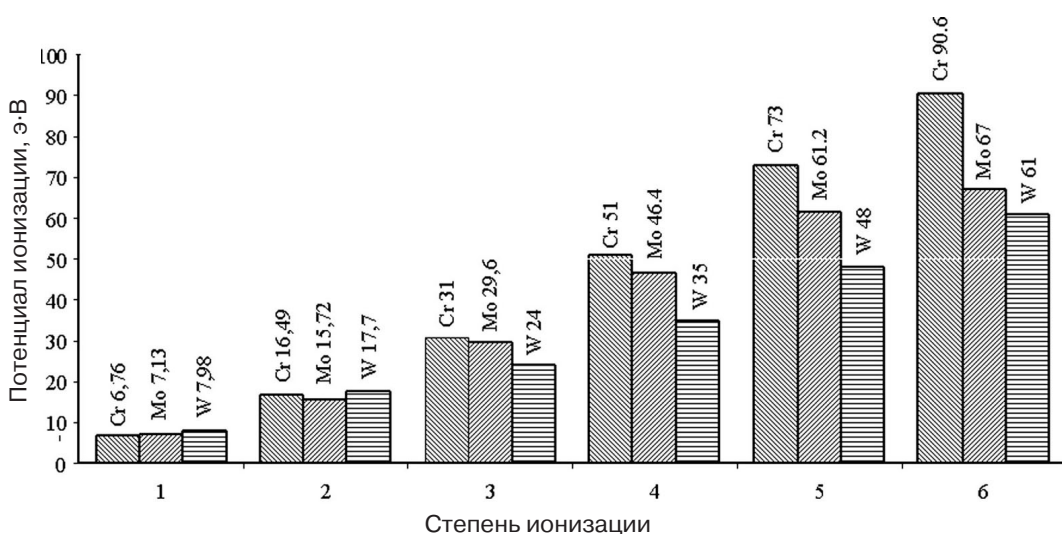


Рис. 2. Потенциалы ионизации атомов хрома, молибдена, вольфрама

Еще одним подтверждением может служить наличие обширной области двухфазного состояния расплавов на диаграмме Ag-Cr [2] (серебро является тяжелым аналогом меди): оно способно ионизировать атомы хрома до состояния Cr^{6+} вследствие большего заряда ядра атома серебра (+47) по сравнению с зарядом ядра атома меди (+29).

По результатам анализа наружных электронных оболочек ионов компонентов расплавов системы Cu-Cr можно сделать следующие выводы:

- Наличие двух устойчивых степеней ионизации атомов хрома до металлического состояния (Cr^{1+} и Cr^{6+}) с различающимися строениями наружных электронных оболочек ионов позволяет им входить в микрогруппировки с различающимися строениями (K12 и K8 для ионов Cr^{1+} и Cr^{6+} соответственно);
- Предельно малую концентрационную протяженность области двухфазного состояния расплавов системы Cu-Cr можно объяснить большой величиной шестого ионизационного потенциала атомов хрома и недостаточно сильной ионизирующей способностью меди.

Установленные причины существования расплавов системы Cu-Cr в виде двух различающихся по строению фаз позволяют более осознанно подойти к решению задачи выбора бинарных металлических систем для основ многокомпонентных сплавов систем монотектического типа.



Список литературы

1. Кириевский Б. А., Христенко В. В., Перелома Е. В. Уточнение параметров области несмешиваемости в жидком состоянии диаграммы Cu-Cr // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – № 5. – С. 7-15.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
3. Григорович В. К. Влияние электронного строения легирующих элементов на образование металлических растворов // Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука, 1969. – С. 7-24.
4. Христенко В. В., Руденко М. А., Ушкалова О. В. Об ограниченной взаимной растворимости компонентов в расплавах бинарных металлических систем монотектического типа // Процессы литья. – 2012. – № 5. – С. 13-19.
5. Свойства элементов. Физические свойства: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

Поступила 30.07.2012

УДК 532.5:533.6.01:531.1

**В. П. Лихошва, Е. А. Рейнталь, Л. А. Бондарь,
А. Н. Тимошенко**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ И В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Исследованы гидродинамические процессы в модельной жидкости и расплавах при вводе в них дисперсных материалов. Изучено поведение керамических частиц (Fe_3O_4 , TiC, Al_2O_3) в алюминии и алюминиевых расплавах, а также металлических и неметаллических частиц (Fe_3O_4 , 9X18, смесь Fe_3O_4 и TiC) в жидкой меди и медных расплавах в зависимости от физических и физико-механических характеристик материала вводимого порошка. Определены значения скоростей осаждения (всплывания) частиц, глубин погружения и времени их взаимодействия с жидкой матрицей. На основе полученных данных представлены рекомендации по использованию исследуемых материалов в процессах получения композиционных изделий.

Ключевые слова: дисперсная частица, расплав, осаждение.

Досліджено гідродинамічні процеси в модельній рідині та розплавах при введенні в них дисперсних матеріалів. Вивчено поведінку керамічних частинок (Fe_3O_4 , TiC, Al_2O_3) в алюмінії та алюмінієвих розплавах, а також металевих і неметалевих часток (Fe_3O_4 , 9X18, суміш Fe_3O_4 та TiC) в рідкій міді та мідних розплавах в залежності від фізичних та фізико-механічних характеристик матеріалу введеного порошка. Визначено значення швидкостей осадження (спливання) частинок, глибин занурення і часу їх взаємодії з рідкою матрицею. На основі