

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

Н.П. УглевПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ХАРАКТЕР
МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В РАСПЛАВАХ «СВИНЕЦ – ОЛОВО»**

Общей особенностью всех теорий жидкого состояния, в том числе и простых жидкостей, к которым относятся чистые металлы, является неявное предположение о неизменности типа потенциала парного взаимодействия во всем диапазоне концентрации смесей. Это предположение приводит к тому, что основные физико-химические свойства смесей будут иметь гладкие зависимости от состава, исключая резкие или знакопеременные изменения во всем диапазоне концентраций. Аналитический обзор литературных данных, проведенный в отношении свойств расплавов свинца с оловом, показал, что ряд свойств действительно демонстрирует гладкие зависимости. Однако свойства, в наибольшей степени связанные с силовым взаимодействием атомов (вязкость, теплоемкость, теплота плавления), демонстрируют не только сильные отклонения от аддитивности, но и резкие изменения характера кривой от состава смеси. Особенно заметно это проявилось при изучении теплоты плавления сплавов. Существенным при этом является факт заметной корреляции этих свойств не только друг с другом, но и с видом диаграммы состояния. В целом эти результаты позволяют сделать вывод о том, что характер взаимодействия атомов в расплаве явно претерпевает значительные изменения не обязательно гладкого типа – при некоторых концентрациях компонентов он может изменяться качественно, что необходимо учитывать при разработке теорий жидкого состояния.

Ключевые слова: жидкие металлы, простые жидкости, качественные изменения при изменении концентрации, отклонения от аддитивности, свинец – олово, корреляции свойств, теплоемкость, теплота плавления, вязкость.

N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

THE INFLUENCE OF COMPOSITION ON INTERATOMIC INTERACTIONS IN LEAD-TIN ALLOYS

A common feature of all the theories of the liquid state, including simple liquids and pure metals, is an implicit assumption about immutability type the pair interaction potential in the whole range of concentration mixtures.

This assumption leads to consequence that basic physical-chemistry properties of mixtures will have a smooth dependence on the composition. This eliminates the sharp or alternating changes in the whole range of concentrations. Analytical review of the data about the lead-tin melt properties showed that the number of properties demonstrated a smooth dependence. However, the properties which are mostly connected with force interaction of atoms (such as viscosity, heat capacity, melting heat) demonstrate not only strong deviations from additivity but also the sharp changes in the character of the curve on the composition of the mixture. This is particularly evident in the study of the heat of melting of alloys. The correlation of properties between each other and with a view of the state diagrams is very important. In general these results allow to conclude that the character of interaction between atoms in the melt is clearly changing and not necessarily smoothly. In certain concentrations qualitative changes can occur. All of the considerable changes to forms of atom-atom interaction in melts, and the qualitative leap at some concentration of components at all. These effects had to be included to modern theories of liquid state. This should be considered in the development of liquid state theories.

Keywords: *liquid metals, simple liquids, qualitative changes due to concentration, deviations on additive, lead – tin, correlation of properties, specific heat, heat of fusion, viscosity.*

Введение

Исследование физико-химических свойств смесей веществ в жидком состоянии позволяет сделать как качественные, так и количественные заключения о характере межатомного или межмолекулярного взаимодействия компонентов. Основной характеристикой при этом является энергия взаимодействия одинаковых ϵ_{11} , ϵ_{22} или разнородных частиц ϵ_{12} , зависящая по тому или иному закону от расстояния между частицами. Эти

параметры используются в различных теориях жидкого состояния [1, 2], позволяющих вычислить значительное количество термодинамических свойств чистых веществ или их смесей. В большинство этих теорий неявно закладывается идея постоянства типа взаимодействия частиц, не зависящего от состава смеси. Между тем анализ физико-химических свойств многих бинарных металлических систем, представляющих собой смесь так называемых простых жидкостей, однозначно указывает на изменение характера взаимодействия атомов компонентов при изменении состава смеси. Этот фактор, по нашему мнению, необходимо учитывать при разработке теории жидкого состояния.

Аналитический обзор

Одной из наиболее изученных металлических систем является смесь олова со свинцом. Однако, несмотря на многочисленные исследования и неоднократные повторения измерений, до сих пор общая картина взаимодействия атомов смеси непонятна, а зачастую и противоречива. Рассмотрим результаты исследования некоторых свойств расплавов этой системы.

Энтальпия смешения была измерена неоднократно [3]. Некоторые расхождения существуют в данных по характеру изотерм поверхностного натяжения. По-видимому, в области средних концентраций существует слабый локальный максимум на изотерме [4], в отличие от гладкой зависимости, предложенной в работе [5]. Плотность сплавов имеет положительное отклонение от закона Вегарда, что указывает на более плотную упаковку атомов смеси, чем чистых компонентов. Это же подтверждается результатами измерения сжимаемости в системе [6] – небольшие отрицательные отклонения ее от аддитивности вполне могут быть объяснены уплотнением расплавов. Однако предположение авторов этой работы о возможности образования интерметаллического соединения в этой смеси не подтверждается величиной избыточной энтропии, близкой к нулю [7]. В работе [8] высказано прямо противоположное предположение о существовании области расслоения в рассматриваемой системе в жидком состоянии в области 0,4–0,8-атомных долей свинца. Это предположение в определенной степени противоречит и форме кривой ликвидуса в этой области. При исследовании теплоемкости расплавов в этой области [9] нами не было обнаружено каких-либо достоверных особенностей поведения теплоемкости, а при проведении ДТА до температуры 800–850 °С не были также обнаружены и какие-либо тепловые эффекты, обычно сопро-

вождающие структурные перестройки в жидком состоянии. Однако в более поздних исследованиях с применением дифференциально-сканирующего калориметра (ДСК) фирмы Netzsh (Германия) практически для всего диапазона концентраций нами обнаружены положительные тепловые эффекты в сплавах в узком температурном интервале 610–620 °С, имеющие больший температурный разброс, тепловые эффекты при 430–530 °С, величина которых зависит от состава сплава. Максимальная величина эффекта зафиксирована для состава Sn + 80 мас. % Pb (рис. 1). Наличие этой зависимости указывает на объективность ее существования, не связанную с систематической погрешностью прибора. Характер тепловых эффектов соответствует прохождению линии бинодали.

Исследования вязкости также противоречивы – если в работе [10] изотерма вязкости при общем положительном отклонении имеет резкий минимум для эвтектической концентрации, то в работе [11] представлена почти аддитивная зависимость вязкости от состава. В работе [12] для эвтектической концентрации приведены положительные отклонения.

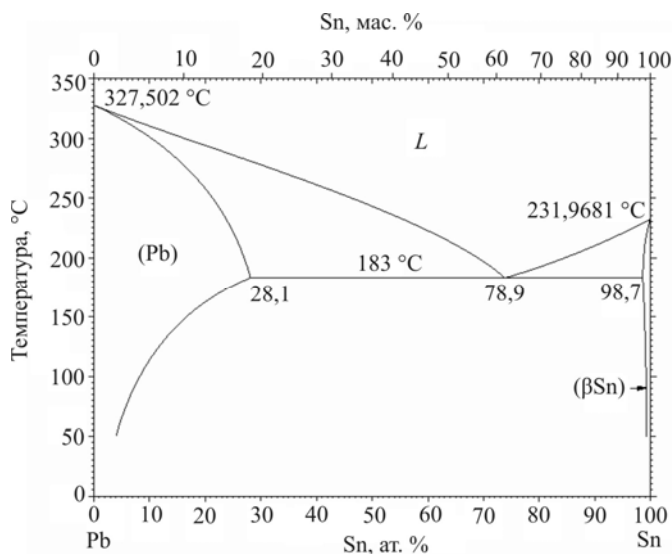


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов «свинец – олово»

Положительные отклонения теплоемкости от аддитивности, характерные почти для всего интервала концентраций (рис. 2), и положительные отклонения от закона Вегарда указывают на существование в расплавах плотных локальных образований – кластеров, обладающих различной степенью термической устойчивости. Интересно отметить, что для расплава, содержащего 73,9 ат. % Sn, найдена квазиэвтектическая структура,

в то время как для смесей, содержащих 42,8; 29,1; 16,2 ат. % Sn, этого не обнаружено [13]. Линия ликвидуса со стороны олова вогнута аналогично линии ликвидуса систем олово – алюминий и олово – цинк (см. рис. 1). В этой области рассматриваемая система проявляет отрицательные отклонения теплоемкости от аддитивности и по свойствам напоминает вышеупомянутые системы.

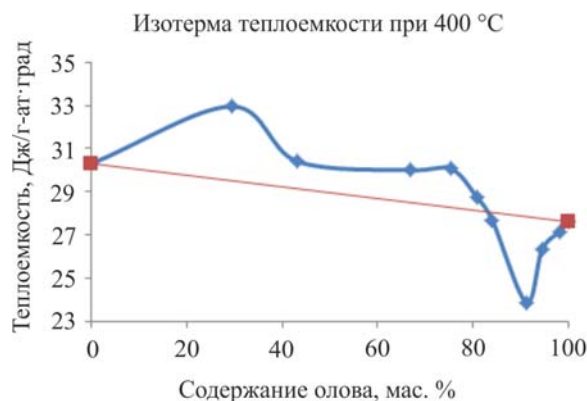


Рис. 2. Теплоемкость (C_p) жидких сплавов «свинец – олово»

Энергия взаимодействия атомов смеси достаточно четко проявляется при измерении полной теплоты перехода сплава из твердого в жидкое состояние. Очевидно, что при большей энергии взаимодействия атомов смеси следует ожидать и большей теплоты плавления. Резкие изменения теплоты плавления при изменении состава могут указать на изменение типа межатомной связи.

Интегральный тепловой эффект, включающий тепловые эффекты разрушения промежуточных фаз и состояний при переходе из твердого в полностью однофазное жидкое состояние выше линии ликвидуса, измеренный нами во всем концентрационном интервале системы Sn – Pb на ДСК фирмы Netzsh, представлен на рис. 3. Обращает на себя внимание прежде всего резко неаддитивный характер кривой теплоты плавления сплавов. Зона положительных отклонений от аддитивности для теплоемкости жидких сплавов коррелирует с областью отрицательных отклонений для теплоты плавления, выпуклой частью линии ликвидуса и зоной кристаллов переменного состава со стороны свинца. Интересной особенностью кривой теплоты плавления является практически постоянная ее величина для широкой области, прилегающей к чистому свинцу.

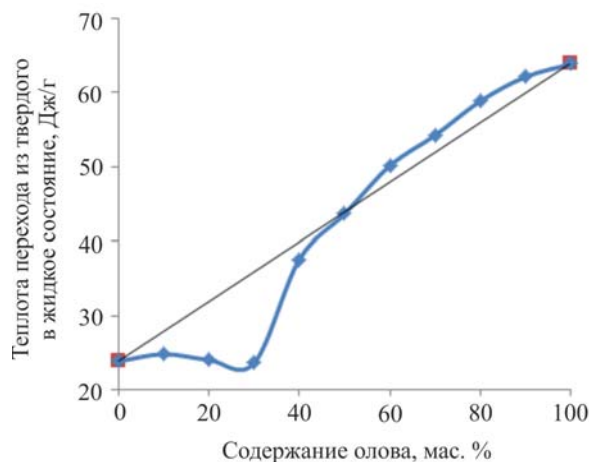


Рис. 3. Полная теплота перехода сплавов свинца с оловом из твердого в жидкое состояние

Это указывает на отсутствие механизма влияния атомов олова, находящихся в смеси со свинцом, на процесс плавления, что труднообъяснимо с точки зрения современных теорий конденсированного состояния. Включение этого механизма происходит внезапно, при достижении концентрации олова более 30 ат. % Наиболее вероятной причиной этого явления, по нашему мнению, является смена типа электронной связи между атомами смеси. Знакопеременный характер отклонений теплоемкости, некоторые особенности поведения других физико-химических свойств расплавов, описанные выше, подтверждают это предположение. В то же время эти результаты указывают на необходимость учета изменения характера связи между атомами при изменении состава смеси, а также ставят вопрос о механизме плавления твердого тела и о сути жидкого состояния как такового.

Выводы

1. Исследования физико-химических свойств расплавов свинца с оловом характеризуются в целом противоречивостью и имеют значительные расхождения у различных исследователей.
2. Во всех случаях основные физико-химические свойства расплавов демонстрируют существенные отклонения от аддитивности, что исключает возможность моделирования сплавов свинца с оловом в виде смесей простых жидкостей.

3. Полная теплота перехода сплавов свинца с оловом из жидкого в твердое состояние существенно неаддитивна и косвенно указывает на резкую смену характера межатомного взаимодействия при концентрации олова более 30 мас. %.

Список литературы

1. Павлов В.В. О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург, 1997. – 392 с.
2. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз / Урал. отд-ние Рос. акад. наук. – Екатеринбург, 2011. – 461 с.
3. К термодинамике жидких металлических сплавов / И.Т. Срыва-лин, О.А. Есин, Н.А. Ватолин [и др.] // Физическая химия металлургиче-ских расплавов / Урал. филиал Акад. наук СССР. – Свердловск, 1966. – Вып. 18. – С. 5.
4. (Иероглифическая) // J. Jap. Inst. Metals. – 1971. – Vol. 35, no. 12. – P. 1188–1194.
5. Taylor J.W. The surface tension of liquid metal solutions // Acta Met. – 1956. – Vol. 4, no. 5. – P. 460–468.
6. Стремоусов В.И., Рубцов А.С., Школьников В.А. Скорость ульт-развука и сжимаемость некоторых жидкометаллических бинарных систем // ЖФХ. – 1968. – Т. 42, № 1. – С. 69–72.
7. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлических сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
8. Savaramakrishnan C.S., Misra G., Kumar Rajendra. Thermodynamic properties of liquid lead-tin alloys // Trans. Indian Inst. Metals. – 1973. – Vol. 26, no. 4. – P. 9–13.
9. Углев Н.П. Теплоемкость бинарных металлических расплавов на основе олова, висмута, индия и свинца: дис. ... канд. хим. наук. – Пермь, 1987. – 197 с.
10. Fisher H.J., Phillips A. Viscosity and density of liquid lead-tin and antimony-cadmium alloys // Transaction of AIME. – 1954. – Vol. 200. – P. 1060–1071.
11. (Иероглифическая) // Bulletin of the Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy Iohoku Univ. – 1954. – Vol. 10, no. 1. – P. 173–180.

12. The viscosity of liquid Pb – Sn Alloys / A. Adachi, Z. Morita, Y. Ogino [et al.] // The properties of Liquid metals. – London; New-York, 1973. – P. 585.

13. Евсеев А.М., Воронин Г.Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. – М.: Metallurgy, 1972. – 247 с.

References

1. Pavlov V.V. О “krizise” kineticheskoy teorii zhidkosti i zatverdvaniya [About “crisis” of the kinetic theory of liquids and solidification]. Ekaterinburg: Uralskiy gosudarstvennyy gornyy universitet, 1997. 392 p.

2. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovanie razuporyadochennykh i nanostrukturirovannykh faz [Modeling and disordered nanostructured phase]. Ekaterinburg: Uralskoe otdelenie Rossiyskoy akademii nauk, 2011. 461 p.

3. Sryvalin I.T., Esin O.A., Vatolin N.A. [et al.] K termodinamike zhidkikh metallicheskih spлавov [Thermodynamics of liquid metal alloys]. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh rasplavov*. Sverdlovsk: Uralskiy filial Akademii nauk USSR, 1966, vol. 18, p. 5.

4. (Hieroglyphic). *J. Jap. Inst. Metals*, 1971, vol. 35, no. 12, pp. 1188-1194

5. Taylor J.W. The surface tension of liquid metal solutions. *Acta Met.*, 1956, vol. 4, no. 5, pp. 460-468.

6. Stremousov V.I., Rubtsov A.S., Shkolnikov V.A. Skorost ultrazvuka i szhimaemost nekotorykh zhidkometallicheskih binarnykh system [Ultrasonic velocity and compressibility of the liquid metal binary systems]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1968, vol. 42, no. 1, pp. 69-72.

7. Vilson D.R. Struktura zhidkikh metallicheskih spлавov [Structure of liquid metal alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 247 p.

8. Savaramakrishnan C.S., Misra G., Kumar Rajendra. Thermodynamic properties of liquid lead-tin alloys. *Irans. Indian Inst. Metals*, 1973, vol. 26, no. 4, pp. 9-13.

9. Uglev N.P. Teploemkost binarnykh metallicheskih rasplavov na osnove olova, vismута, indiya i svintsa [Heat capacity of binary metal melts on the basis of tin, bismuth, indium and lead]: thesis of the candidate of chemical sciences. Perm, 1987. 197 p.

10. Fisher H.J., Phillips A. Viscosity and density of liquid lead-tin and antimony-cadmium alloys. *Transaction of AIME*, 1954, vol. 200, pp. 1060-1071.

11. (Hieroglyphic). *Bulletin of the Research Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy Iohoku Univ.*, 1954, vol. 10, no. 1, pp. 173-180.

12. Adachi A., Morita Z., Ogino Y. [et al.] The viscosity of liquid Pb – Sn alloys. *The properties of Liquid metals*. London; New-York, 1973. 585 p.

13. Evseev A.M., Voronin G.F. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов [Thermodynamics and structure of liquid metal alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. 247 p.

Об авторе

Углев Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: ouglev@mail.ru).

About the author

Nikolay P. Uglev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of chemical sciences, associate professor, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ouglev@mail.ru).

Получено 23.03.2015