

УДК 532; 536; 537
PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.Cz

ВПЛИВ НІКЕЛЮ НА ГУСТИНУ РОЗПЛАВЛЕНОГО ОЛОВА

М. Литвин

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: mishko.litvin@gmail.com*

Густина олова і розплавів $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0,05; 0,10; 0,15$) досліджувалась при різних температурах ($453 \div 1323\text{K}$) методом лежачої краплі. Показано, що додавання атомів нікелю сприяє підвищенню густини розплаву завдяки утворенню хімічно впорядкованих кластерів.

Ключові слова: інтерметалеві сполуки, метод лежачої краплі, температура залежність густини, концентраційна залежність густини

1 Вступ

Олово привертає увагу дослідників завдяки його використанню як основного компонента багатокомпонентних сплавів з низькою температурою плавлення, добрими металічними властивостями, порівняно високою корозійною стійкістю, низьким тиском насичених парів, широким температурним інтервалом існування рідкої фази та іншими параметрами, які дали змогу використовувати такі сплави як припої, плавкі запобіжники, спеціальні ливарні сплави тощо. Технічні особливості застосування цих сплавів та технологічні особливості їх отримання вимагають всестороннього дослідження не лише у твердому стані, а також і після плавлення.

Олово утворює з іншими елементами різні типи діаграм фазової рівноваги більшість з яких належить до евтектичних систем і систем з інтерметалідами. Перший тип діаграм передбачає низькі температури плавлення, а другий характеризується існуванням інтерметалідів з високою температурою плавлення. Особливе місце займають системи, в яких одночасно існують евтектичні сплави та інтерметаліди. Зміна концентрації в таких системах призводить до суттєвих змін не лише температур фазових перетворень, процентного вмісту кожної з фаз, а також властивостей не лише у твердому стані, а також і в рідкому. З цієї причини нами досліджувались рідкі сплави системи олово – нікель з метою вивчення впливу нікелю на таку важливу фізичну величину як густина. Зміни густини при додаванні атомів одного елемента до іншого тісно пов'язані зі змінами структури ближнього порядку, які своєю чергою спричинені зміною сил міжатомної взаємодії між найближчими сусідами.

2 Методика експерименту

Для вимірювання густини розплавів олова з нікелем було використано метод лежачої краплі [1]. Досліджувались розплави чистого олова і розплавів з вмістом 5, 10 і 15 ат.% нікелю. Для синтезу зразків використовували матеріали високої чистоти (Ni – 99,9%, Sn – 99,99%). Кількісний фазовий склад контролювався з допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу.

Вимірювання густини проводилось шляхом аналізу профілю краплі. Припускаючи що крапля на підкладці в стані спокою володіє циліндричною симетрією з фотографій зразка було отримано контур краплі як функцію $x(h)$. Згідно припущення отримуємо:

$$V = \frac{1}{V_C} \int_0^{h_{max}} \pi x^2 dh$$

де V_C – об'єм калібрувальної кульки, h_{max} – висота краплі. Після обчислення об'єму густину розраховували згідно класичної формули

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

3 Результати та їх обговорення

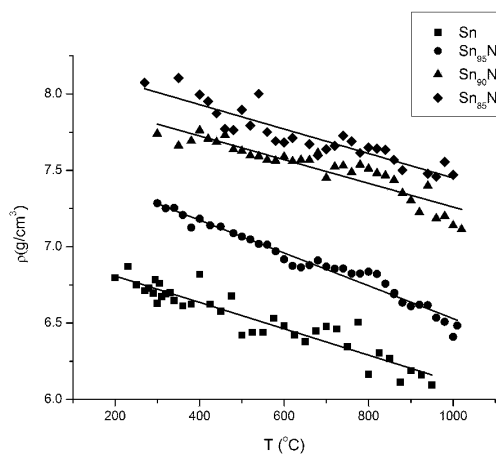
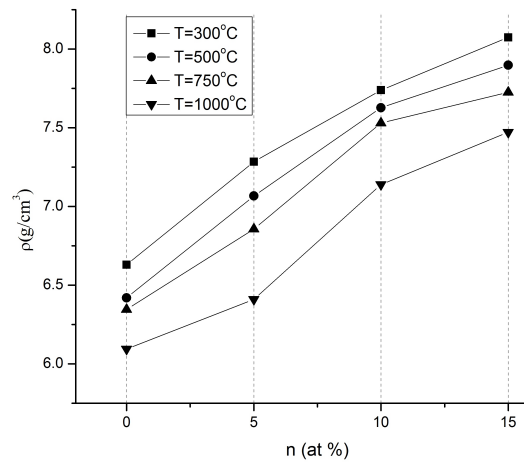
Досліджувалися рідкі сплави системи Sn – Ni з вмістом 0; 5;10 і 15 ат.%Ni. Температурна залежність густини виявилась типовою для металевих розплавів лінійною функцією (рис.1,2).

Дані, отримані для розплавленого олова добре узгоджуються з результатами досліджень інших авторів [4]. Кут нахилу лінійних залежностей густини не суттєво змінюється з додаванням атомів нікелю. Експериментальні дані з температурних залежностей густини використані для оцінки її значень в точці плавлення (Табл. 1).

Табл. 1: Рівняння температурних залежностей.

Сплав	$\rho = a + bT(\text{г/см}^3)$	$T_{пл}$ (згідно фаз. діагр.)	Густина при $T_{пл}$
Sn	$7,22 - 8,63 \cdot 10^{-4}T$	231	6,961
Sn ₉₅ Ni ₅	$7,90 - 10,07 \cdot 10^{-4}T$	630	7,266
Sn ₉₀ Ni ₁₀	$8,25 - 7,76 \cdot 10^{-4}T$	720	7,684
Sn ₈₅ Ni ₁₅	$8,50 - 8,00 \cdot 10^{-4}T$	780	7,876

Основна увага зверталась на температурну залежність густини. На рис.2 показані концентраційні залежності цієї фізичної величини при різних температурах. Видно, що додавання атомів нікелю до олова призводить до більшого зростання густини ніж це передбачає модель середньостатистичного атомного розподілу, для якого густина є лінійною функцією залежно від вмісту другого компонента. Таким

Рис. 1: Температурні залежності густини системи $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ Рис. 2: Ізотерми густини сплавів $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$

чином спостерігається позитивне відхилення від адитивного закону. Що може бути свідченням перебудови структури ближнього порядку при формуванні розчину атомів нікелю в олові. Це є цілком зрозумілим якщо порівняти структури цих двох елементів у рідкому стані. За даними рентгеноструктурних досліджень [2] ближній порядок олова характеризується меншою щільністю атомного розподілу ніж у випадку рідкого олова. Можна було б очікувати що при малому вмісті атомів нікелю останні заміщують атоми олова і утворюють розчин зі структурою олова. У такому випадку густина змінювалась би лінійно від вмісту нікелю, але з наших експериментальних даних цього не впливає. Враховуючи особливість електронної будови рідкого Ni, яка полягає у намаганні заповнити незаповнену 3-d оболонку за рахунок електронів олова, то можна передбачити утворення певної кількості кластерів, в яких атомів олова оточені атомами нікелю. За рахунок зростання сил міжчастинкової взаємодії типу Sn–Ni відбувається хімічне впорядкування, що і призводить до зміни структури, а значить і до зростання щільності атомного розміщення в межах ближніх координаційних віддалей.

Зростання густини можна також пояснити також і в припущенні існування структурних дефектів у атомного розподілі рідкого олова. Часто структуру рідкого олова інтерпретують в рамках двохструктурної моделі [3], в рамках якої припускається що існують структурні одиниці двох типів. Перші на основі ближнього порядку, який подібний до структури кристалічного олова поблизу температури плавлення, а другий на основі структурних одиниць з більш щільним атомним розподілом, утворених внаслідок того що частина ковалентних зв'язків, які існують у структурі кристалічного олова руйнується після плавлення і атоми в них стають зв'язаними з допомогою металічного зв'язку. Це дає змогу припустити існування кластерів двох типів, розміри яких і відносна частка яких залежать від температури. Виходячи з

того вважаємо, що між кластерами існують пустоти і зрозуміло що розмір пустот залежатиме від розмірів кластерів і їх концентрації, які своєю чергою залежать від температури розплаву. Ми припускаємо що міжкластерний об'єм у структурі олова може заповнюватись атомами нікелю і внаслідок цього збільшуватиметься густина розплаву. При зростанні концентрації цього елемента такий тип структури вже не може реалізуватися через обмежену частку вільного об'єму. Зростання температури призводитиме до зростання вільного об'єму внаслідок структурного розпорядкування що в деякій мірі залишатиме можливим такий процес розчинення атомів нікелю у олові, але до певної граничної концентрації. В подальшому можливе утворення кластерів іншого типу, в яких атомний розподіл має схожість до структури інтерметалідів різної стехіометрії і не обов'язково такої самої, яка існує у кристалічних фазах. Таким чином при малих вмісті нікелю відхилення густини від значення, характерного середньостатистичному розчину на концентраційній залежності густини можна пояснити ущільненням в розподілі кластерів олова, а при зростанні вмісту перехідного елемента причиною такого відхилення стає зростання ступеня хімічної впорядкованості розплаву, що призводить до формування кластерів іншого типу.

4 Висновки

Додавання нікелю до олова в межах 5–15 ат.%. у рідкому стані призводить до зростання густини, значення якого перевищує приріст, який мав би спостерігатися у випадку утворення атомарного розчину. Подібна закономірність спостерігається не лише при температурах близьких до температури ліквідусу, а також і при вищих температурах. Отримані експериментальні залежності можна пояснити тим, що при малих вмісті атомів нікелю вони втілюються у міжкластерні порожнини в структурі рідкого олова, а при більшій концентрації цього елемента відбувається формування кластерів на основі атомів олова і нікелю з хімічно впорядкованою структурою.

Значення густини досліджених сплавів монотонно зменшуються зі збільшенням температури і описуються рівняннями: Sn: $\rho = 7,22 - 8,63 \cdot 10^{-4}T$; Sn₉₅Ni₅: $\rho = 7,90 - 10,07 \cdot 10^{-4}T$; Sn₉₀Ni₁₀: $\rho = 8,25 - 7,76 \cdot 10^{-4}T$; Sn₈₅Ni₁₅: $\rho = 8,50 - 8,00 \cdot 10^{-4}T$

Значення густини досліджених сплавів зростає при збільшенні концентрації Ni і описується рівнянням $\rho_{T=1000^{\circ}C}(\text{г/см}^3) = 6,04 + 0,097 \cdot n(\text{ат.}\%)$ в інтервалі досліджуваних концентрацій.

Список використаної літератури

1. Ю.М.Іващенко, В.Н.Єрмоменко Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі (К.: Наукова думка, 1972).
2. А.Ф.Скрышевский Структурный анализ жидкостей (М.: Мир, 1976).
3. T.V.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio. **3**, 2756 (1990).
4. B.B.Alchagirov, A.M.Chochaeva., High Temperature, **38**, №.I, 44 (2000).

Стаття надійшла до редакції 21.11.2014
прийнята до друку 10.12.2014

EFFECT OF NICKEL ON DENSITY OF LIQUID TIN

M. Lytvyn

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mishko.litvin@gmail.com*

Density of Sn and $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0,05; 0,10; 0,15$) molten alloys has been studied by means of sessile drop method at different temperatures ($453\div 1323\text{K}$). It is shown that addition of Ni atoms promotes the increase of density due to formation of chemically order clusters.

Key words: intermetallics alloys, sessile drop method, temperature dependence of density, concentration dependence of the density

ВПЛИВ НІКЕЛЮ НА ГУСТИНУ РОЗПЛАВЛЕНОГО ОЛОВА

М. Литвин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: mishko.litvin@gmail.com*

Плотность олова и расплавов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$) исследовалась при различных температурах ($453\div 1323\text{K}$) методом лежащей капли. Показано, что добавление атомов никеля способствует повышению плотности расплава благодаря образованию химически упорядоченных кластеров.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, метод лежащей капли, температурная зависимость плотности, концентрационная зависимость плотности