Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Людкевич Уляна Іванівна

УДК 539.266+669.018

ДИСЕРТАЦІЯ

ВІЛЬНИЙ ОБ'ЄМ І СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ

Спеціальність 01.04.13 - Фізика металів

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико–математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ У. І. Людкевич

(підпис)

Науковий керівник Мудрий Степан Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Людкевич У. І. Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.13 «фізика металів» - Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Робота присвячена вивченню особливостей температурної зміни структурних параметрів рідких металів In, Sn, Ga, Bi, а також їхніх розплавів InBi, Bi-Sn і Ga-Bi з різним типом діаграми фазової рівноваги.

У роботі проведено дослідження структури ближнього порядку за допомогою методу дифракції X – променів із використанням комп'ютерного моделювання – методу оберненого Монте Карло. Запропоновано використання температурної залежності структурних параметрів, отриманих з функції атомного розподілу для розрахунку коефіцієнта термічного розширення у рідкому стані та встановлення механізму термічного розширення. Зроблено спроби пов'язати особливості теплового розширення в межах першої координаційної сфери з макроскопічними значеннями цієї фізичної характеристики, оціненої з експериментальних даних по густині. Проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термічного розширення і зроблено висновок про визначальний вплив вільного об'єму на механізм теплового розширення у металевих розплавах. Показано, що існують аномалії у температурних залежностях, які пов'язані зі структурними перетвореннями в рідкому стані. Суттєвий вплив флуктуаційного вільного об'єму виявлено у температурних інтервалах, в межах яких коефіцієнт термічного розширення є від'ємний.

Дослідження температурних залежностей структури і розрахованих значень коефіцієнта теплового розширення в подвійних системах показало, що індивідуальні особливості чистих металів у розплавах не проявляються, що зумовлено формуванням хімічно впорядкованих кластерів з іншим характером атомного розподілу. Дані дифракційних досліджень підтверджено результатами комп'ютерного моделювання з використанням зворотного методу Монте-Карло.

Результати досліджень можуть бути використані у ливарництві, розробці нових без свинцевих припоїв, охолоджуючих рідин для атомних реакторів, а також магнітних рідинних нанокомпозитів.

Ключові слова: розплави, ближній порядок, коефіцієнт термічного розширення, вільний об'єм.

ABSTRACT

Liudkevych U. I., Free Volume and structural features of thermal expansion of metallic melts. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences by specialty 01.04.13 - Physics of Metals, - Ivan Franko Lviv National University of Lviv, Lviv, 2018.

Dissertation consists the results on studying of temperature variation of structure parameters features in liquid metals In, Sn, Ga, Bi and their alloys (intermetallics InBi, eutectics Bi-Sn and inmissicible melt Ga-Bi). The short range order structure has been studied by means of X-ray diffraction and with use of computer method- Reverce Monte-Carlo simulation. It is proposed to use the temperature dependences of structure parameters, obtained from atomic distribution functions, in order to calculate the thermal expansion coefficient in liquid state and to clarify the thermal expansion mechanism. Temperature dependences of thermal expansion coefficient, calculated from structure data, are analyzed and compared with ones, obtained from experimental data on density that results in conclusion about dominant influence of free volume on kinetics of thermal expansion in metallic melts. It is shown that such temperature dependences reveal the anomalous behavior, which is related with structure transformation in liquid state. Most significant influence of free volume is observed within temperature ranges, where thermal expansion coefficient is negative.

The studying of temperature dependences and calculated thermal expansion coefficients in binary melts shown that individual thermal expansion features of constituent elements are not revealed in melts that is due to formation of chemically ordered clusters with another short range order. Diffraction data are

confirmed by results of computer simulation, which was carried out with help of Reverce Monte-Carlo method.

Results of this dissertation can be used in casting technologies, searching the new lead-free solders, nuclear power station coolants and fluid nanomagnetic nanocomposites.

Key words: melts, short range order, thermal expansion coefficient, free volume.

АННОТАЦИЯ

Людкевич У. И., Свободный объем и структурные особенности термического расширения металлических расплавов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов - Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Работа посвящена изучению особенностей температурного изменения структурных параметров жидких металлов In, Sn, Bi, Ga, а также их расплавов InBi, Bi-Sn и Ga-Bi.

В работе проведено исследование структуры ближнего порядка с помощью метода дифракции X - лучей с использованием компьютерного моделирования - метода обратного Монте-Карло. Предложено использование температурной зависимости структурных параметров, полученных из функции атомного распределения для расчета коэффициента термического расширения в жидком состоянии и установление механизма термического расширения. Проанализированы температурные зависимости коэффициента термического расширения, рассчитанного из структурных параметров со значениями, полученными из экспериментальных данных по плотности и сделан вывод об определяющем влиянии свободного объема на механизм теплового расширения в металлических расплавах. Показано, что существуют аномалии в температурных зависимостях, связанные со структурными преобразованиями в жидком состоянии. Наибольшее влияние флуктуационного свободного объема оказывается в температурных интервалах, в пределах которых коэффициент термического расширения является отрицательный.

Исследование температурных зависимостей структуры и рассчитанных значений коэффициента теплового расширения в двойных системах показало, что индивидуальные особенности чистых металлов в расплавах не

проявляются, что обусловлено формированием химически упорядоченных кластеров с другим характером атомного распределения. Данные дифракционных исследований подтверждаются результатами компьютерного моделирования с использованием обратного метода Монте-Карло.

Результаты исследований могут использоваться в литейном производстве, разработке новых без свинцовых припоев, охлаждающих жидкостей для атомных реакторов, а также магнитных жидкостных нанокомпозитов.

Ключевые слова: расплавы, ближний порядок, коэффициент термического расширения, свободный объем.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U., Wincznewsky S. Structure and Thermal Expansion of liquid Bismuth // Materials Science Poland. – 2015. - V. - 33, P. 669-675.
2. Mudry S., Shtablavyi I. and Liudkevych U. The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium // J. Physics and Chemistry of Liquids. - 2016. – V. 55, № 2. – P. 254 – 263.
3. Людкевич У. І., Штаблавий І. І., Мудрий С. І. Структурні перетворення та теплове розширення рідких Bi, In, Ga та Sn // Вісник ЛНУ. - 2016. - Серія фізична. В. 51, с. 11-20.
4. Білик Р., Людкевич У. Мікронеоднорідна структура рідкого індію // Вісник ЛНУ ім. Івана Франка. Серія фізична. – 2016. –Вип. 52, С. 34-41.
5. Shtablavyi I., Mudry S., Liudkevych U. Structure and thermal expansion mechanism of liquid InBi compound // Kovove Mater. – 2017. - V. 55, № 5. - P. 351 – 356.
6. Shtablavyi I., Mudry S., Liudkevych U. The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Alloy // J. Physics and Chemistry of Solid State. - 2017. - V. 8, №2. – P. 198 – 205.
7. Bilyk R., Liudkevych U., Mudry S. Structure and short range order of liquid gallium // Physico - Mathematical Modelling and Informational Technologies. - 2017. - V. 25. – P. 7- 13.
8. Mudry S.Temperature dependence of structure parameters in liquid metals and thermalexpansion coefficient / S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // 6th International Conference physics of liquid matter: modern problems may 23-27, 2014 Kyiv, Ukraine p. 116.
9. Mudry S. Temperature dependence of eutectic melt structure/S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA’15 6-12 September 2015, Zakyntos, Greece P. 46

10. Людкевич У. Структура та особливості теплового розширення легкоплавких рідких металів / Людкевич У., Штаблавий І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців ЕВРИКА–2015 Львів, 13-15 травня. – С. А26
11. Mudry S. Structure and thermal expansion of liquid Bi / S. Mudry, U. Liudkevych // The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14, 1-5 September 2015, Camerino. Italy. – P.102.
12. Mudry S. Structural transformation of BiIn melt induced by heating / Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U. // The XXth international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv, Ukraine, 12-15 September 2015. P.94.
13. Liudkevych U. Thermal expansion of liquid metals / U. Liudkevych, I. Shtablavyi, S. Mudry // Workshop on current problems in physics, Lviv, 5-8 July 2016. – P. 11.
14. Shtablavyi I. Short range order peculiarities and thermal expansion of liquid metals / I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Mudry // The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16) Bonn - Bad Godesberg, Germany, September 04-09, 2016. – P. 248.
15. Мудрий С., Людкевич У. Оцінка коефіцієнта термічного розширення рідких металів з неоднорідною структурою. // Науково – технічна конференція «Мікро-та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент » Interpor`15, 22-24 вересня, 2016, Львів, Україна. – С. 46.
16. Shtablavyi I. Thermal expansion of liquid indium-bismuth alloys: a free volume approach / I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Mudry // The 13th conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'16 26-30 September 2016, Swornegacie, Poland. – P. 98
17. Shtablavyi I., U. Liudkevych (Lviv, Ukraine) Atomic scale features of the free volume variations in liquid Sn, Bi, and Sn-Bi eutectic alloy by reverse Monte Carlo simulation // Ulam Computer Simulations Workshop, 21–24 June 2017, Lviv, Ukraine. – P. 22.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень……...… **12**
Вступ……...…… **13**
Розділ 1.Температурні залежності структури та фізичних властивостей рідких металів……. **21**
1.1. Структура рідких металів та їх температурна залежність……... 21
1.2. Структурно – чутливі фізичні властивості……..…... 26
1.3. Термічне розширення рідких металів…….……... 32
1.4. Теорія вільного об’єму у фізиці розплавів…….…… 34
1.4.1. Загальні положення теорії вільного об’єму…….….. 34
1.4.2. Температурна залежність в’язкості металевих розплавів…..... 37
1.4.3. Вільний об’єм і теплове розширення……..…..... 40
Висновки до розділу 1……... 42
Розділ 2. Методика експериментальних досліджень……..... 43
2.1. Фізичні основи Х-променевого методу дослідження структури металічних розплавів…….……... 43
2.1.1. Експериментальні особливості Х-променевого дифрактометра. 45
2.1.2. Аналіз похибок визначення структурних параметрів……... 46
2.2. Моделювання структури методом оберненого Монте Карло….. 47
2.3. Методика розрахунку вільного об’єму……... 51
Висновки до розділу 2……... 54
Розділ 3. Результати дослідження структури та коефіцієнта термічного розширення рідких In, Sn, Bi та Ga методом дифракції Х – променів…….. 55
3.1. Результати досліджень рідкого індію……. 55
3.2. Температурна залежність структури рідкого олова…….. 60
3.3. Результати досліджень структури та механізму теплового розширення рідкого галію…….…….. 65
3.4. Структура та теплове розширення рідкого вісмуту……..… 69
3.5. Порівняльні характеристики особливостей термічного розширення рідких In, Sn, Ga та Bi……...……..... 75
Висновки до розділу 3……... 81
Розділ 4. Вивчення механізму теплового розширення сплавів (InBi, Bi-Sn та Ga-Bi) з різним типом діаграм стану…… 83
4.1. Структура і механізм теплового розширення рідкої сполуки InBi……. 83
4.2. Трансформація структури при нагріванні та механізм

теплового розширення евтектики BiSn……. 90
4.3. Структурні зміни і теплове розширення сплаву Ga- Bi з областю незмішуванням у рідкому стані……... 97
Висновки до розділу 4……... 102
Розділ 5. Аналіз механізму теплового розширення металевих розплавів з результатів комп'ютерного моделювання…..... 104
5.1. Моделювання структури ближнього порядку In, Sn, Ga та Bi… 104
5.1.1. Моделювання структури рідкого In…… 104
5.1.2. Дослідження структури та вільного об'єму рідкого Sn…… 113
5.1.3. Вивчення вільного об'єму і механізму теплового розширення рідкого Ga …… 118
5.1.4. Моделювання структури рідкого Bi……..…..... 123
5.2. Вивчення вільного об'єму та механізму теплового розширення бінарних розплавів оберненим методом Монте-Карло…….. 128
5.2.1. Структура та вільний об'єм рідкої сполуки InB……..... 128
5.2.2. Вільний об'єм та коефіцієнт теплового розширення евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$..... 135
5.2.3. Кластерна будова розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ і механізм термічного розширення……..... 140
Висновки до розділу 5……... 146
Основні результати та висновки……... 148
Список використаних джерел……... 150

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АМС – аморфні металеві сплави

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка

КТР – коефіцієнт термічного розширення

КЧ – координаційні числа

НС – невпорядковані системи

ОМК – обернений метод Монте Карло

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна гратка

ПКФ – парна кореляційна функція

ПФРА – парна функція розподілу атомів

СФ – структурний фактор

ФРРА – функція радіального розподілу атомів

ВСТУП

Актуальність теми

Металеві сплави, починаючи від традиційних, широко використовуються у багатьох галузях промисловості, особливо в машинобудуванні, авіаційній техніці, атомній енергетиці, електротехніці та в електроніці. Оскільки більшість металургійних процесів пов'язані з існуванням металу чи сплаву у рідкому стані, то актуальність вивчення рідкого стану речовини є обґрунтованою як фундаментальними так і практичними потребами і необхідне для того, щоб спрогнозувати і керувати властивостями сплавів у твердому стані, який може бути кристалічним або аморфним [1, 2]. Аморфні речовини за структурою є дуже близькі до розплавів, але водночас і володіють певними властивими лише їм особливими. Завдяки таким властивостям, як міцність, пластичність, висока корозійна стійкість, висока магнітна проникливість, аморфні сплави можуть складати конкуренцію сучасним високоміцним матеріалам. Зокрема, їх використовують для виготовлення дротів, пружин, ріжучих інструментів, електродних матеріалів, сердечників трансформаторів, дроселів, магнітних головок та екранів, магнітометрів, сигнальних пристроїв, інварних та елінварних матеріалів. Дослідження структурних особливостей металевих розплавів, а особливо їх теплових властивостей, є корисними як для фундаментальних досліджень, так і для практичних розробок у фізиці, хімії, техніці, матеріалознавстві та інших прикладних науках.

Однією з важливих характеристик, котра визначає властивості і поведінку металевих сплавів у твердому і рідкому станах, є коефіцієнт теплового розширення. Загальновідомо, що при нагріванні матеріали, як правило, розширюються і коефіцієнт теплового розширення є мірою цієї зміни й описує поведінку, що пов'язана зі структурою, хімічними зв'язками, взаємодією сусідніх атомів тощо. Результатами досліджень встановлено, що механізм розширення речовин у твердому і рідкому станах суттєво

відрізняються. Теплову поведінку рідких металів досліджено у широких температурних діапазонах експериментальними методами. Більшість результатів таких досліджень отримано з даних дилатометрії і вимірювання густини. Однак, зв'язок між зміною міжатомних відстаней та коефіцієнтом термічного розширення (КТР) у рідкому стані є не до кінця вивченим і зрозумілим. Тому один з варіантів дослідження взаємозв’язку між цими характеристиками є аналіз температурної залежності структури ближнього порядку рідких металів та її зміни із врахуванням різних параметрів структури і ступеня міжатомного впорядкування.

Вплив структурного розупорядкування на термічне розширення на сьогодні ще не вивчено, як експериментальними так і теоретичними методами. Важливо знати, якою є ангармонічність атомних коливань в системах з ближнім порядком і з другого боку, яка роль вільного об’єму у процесах теплового розширення. В даній роботі увага зосереджена саме на вивчення ролі вільного об’єму в межах ближнього упорядкування на термічне розширення рідких металів та їх сплавів, як одних з представників рівноважних структурно-невпорядкованих систем.

Для фізики рідин вкрай важливими є знання і відомості про їхню внутрішню будову, яка є визначальною у формуванні основних фізико-хімічних властивостей. У зв’язку з цим ще в середині минулого століття вчені почали пропонувати різні підходи для опису не лише структури рідин, а загалом для невпорядкованих систем [3-5]. Як відомо, такі системи характеризуються відсутністю трансляційної симетрії, а тому описувати їхню внутрішню будову набагато складніша задача, ніж при описі будови кристалічних структур, котрі у свою чергу володіють трансляційною симетрією. Внаслідок прогресу техніки загалом, і комп’ютерних технологій зокрема, можна більш якісно і навіть кількісно описати структуру рідини чи аморфного матеріалу, що дало змогу розвинути методи комп’ютерного моделювання невпорядкованих речовин. Чисельні методи моделювання структури дозволяють отримувати координати атомів, з яких складається

система, дають об’ємне представлення структури у просторі. Але треба врахувати і той фактор, що за невпорядкованого розташування атомів з’являється певна частка вільного об’єму, наявність якого теж впливає на структуру і властивості рідких металів [6]. Саме комп’ютерні методи моделювання дозволяють одержати найбільш точні результати для визначення таких величин, як координати атомів, частка вільного об’єму, координаційне число та залежність їх від температури.

Зв'язок роботи з науковими проектами

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем: 1.«Нанорозмірні ефекти в металевих та напівпровідникових системах в околі фазового переходу тверде тіло – рідина» (№ державної реєстрації 0111U001086, 2011 – 2012), 2.«Трансформація структурно-фазових станів і властивості нанокластерних металевих та напівпровідникових систем під час фазових перетворень» (№ державної реєстрації 0113U003053, 2013 – 2014), 3.«Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (№ державної реєстрації 0115U003252, 2015 – 2016), 4 «Взаємозв’язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів» (№ державної реєстрації 0117U001232, 2017 – 2019).

Мета і завдання дослідження

Головною метою дисертаційної роботи є вивчення температурних залежностей структури ближнього порядку однокомпонентних розплавів з різним ступенем металічності та їхніх сплавів з різним типом діаграми фазової рівноваги, та знаходження взаємозв’язку між структурними змінами в

межах першої координаційної сфери, вільним об’ємом та макроскопічним значенням коефіцієнта термічного розширення.

Для досягнення мети у роботі були поставлені і виконані наступні **завдання**:

1. Провести дослідження структури рідких напівметалів третьої, четвертої та п’ятої груп періодичної таблиці елементів з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi) та сплавів на їх основі InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ методом дифракції X-променів у широкому інтервалі температур.
2. З отриманих експериментальних структурних факторів (СФ) та парних кореляційних функцій (ПКФ) оцінити основні структурні параметри, побудувати їх температурні залежності та розрахувати коефіцієнти термічного розширення, провести їх сумісний аналіз зі встановленням механізму теплового розширення і впливу вільного об’єму в рідких металах In, Sn, Ga, Bi та сплавах InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3.}$
3. Використовуючи обернений метод Монте-Карло (ОМК), побудувати тривимірні атомні моделі досліджуваних розплавів та використати їх для опису температурних залежностей структурних параметрів.
4. Обгрунтувати можливість використання теорії вільного об’єму для опису процесу термічного розширення розплавів.

<u>Об'єкт досліджень</u>

Механізм термічного розширення та мікронеоднорідна будова металевих розплавів.

<u>Предмет досліджень</u>

Температурна залежність структурних параметрів рідких металів In, Sn, Ga, Bi та сполуки InBi, евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ та сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$з незмішуванням

у рідкому стані; а також залежність коефіцієнта термічного розширення досліджуваних розплавів від температури з урахуванням особливостей зміни вільного об’єму.

Методи досліджень

Дослідження проведено методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, який дав змогу отримати криві інтенсивності дифрагованого X – ray випромінювання за різних температур. Експерименти здійснено на кафедрі фізики металів в лабораторії фізики рідин Львівського національного університету імені Івана Франка. Використовувався високотемпературний рентгенівський дифрактометр, а для обчислень структурних параметрів, їх узагальнення та детального аналізу використано метод ОМК та метод статистично-геометричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів

У дисертаційній роботі вперше:

1. Систематично досліджено температурні залежності основних структурних параметрів рідких напівметалів з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi), а також їхніх подвійних розплавів з різним типом фазових діаграм (InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$) з аналізом більшої кількості структурних параметрів та врахуванням можливостей структурних перетворень.
2. На основі експериментальних бінарних кореляційних функцій розраховано середні арифметичні і середньоквадратичні міжатомні відстані до найближчих сусідів та використано їхні значення при різних температурах для розрахунку коефіцієнтів термічного розширення в межах першої координаційної сфери. Виявлено наявність аномалій на температурних залежностях коефіцієнта термічного розширення та розраховано частку вільного об’єму та флуктуаційного вільного об’єму у структурах.
3. Використовуючи метод статистично – геометричного аналізу, розраховано та проаналізовано розподіл вільного об’єму у модельованих системах.

Встановлено механізм та структурні особливості теплового розширення досліджуваних розплавів.

4. Вивчено вплив хімічного впорядкування у ближньому порядку подвійних розплавів напівметалів на характер температурних змін структурних параметрів.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що отримані в роботі дані стосовно структури і КТР дають можливість вибирати оптимальні параметри термочасової обробки розплавів перед кристалізацією, зменшити ступінь дефектності макроструктури багатокомпонентних сплавів. Отримані в роботі фізичні закономірності зміни структурних параметрів можна використовувати для технологій отримання метастабільних фаз в металевих композитах різного цільового призначення.

Результати роботи можуть бути використані у процесах ціленаправленої модифікації композитних систем, у тому числі нанокомпозитних. Оскільки досліджувані сплави володіють низькими температурами плавлення і завдяки комплексу задовільних фізико-хімічних властивостей їх можна успішно використовувати як базові компоненти безсвинцевих припоїв.

Особистий внесок автора. Постановку завдань дослідження здійснив науковий керівник роботи проф. С. І. Мудрий. Усі викладені в дисертаційній роботі експериментальні результати та розрахунки, виконані автором особисто, або за його безпосередньої участі на всіх етапах роботи.

За участю дисертанта вибирались методики досліджень і шляхи розв’язання поставлених у дисертації задач. Аналіз літературних даних, експериментальні дослідження та вдосконалення методики проведення експерименту виконано самостійно. Обговорення і тлумачення результатів дослідження відбувались за активної участі дисертанта.

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на українських та міжнародних конференціях і семінарах:

1. Mudry S.Temperature dependence of structure parameters in liquid metals and thermal expansion coefficient / S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // 6th International Conference physics of liquid matter: modern problems may 23-27, 2014 Kyiv, Ukraine. – P. 116.
2. Mudry S. Temperature dependence of eutectic melt structure / S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'15 6-12 September 2015, Zakyntos, Greece – P. 46.
3. Людкевич У. Структура та особливості теплового розширення легкоплавких рідких металів / Людкевич У., Штаблавий І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2015 Львів, 13-15 травня. – С. А26.
4. Mudry S. Structure and thermal expansion of liquid bismuth / S. Mudry, I. Shtablavyi, U. Liudkevych // The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14, 1-5 Sept. 2015, Camerino. Italy. – P. 102.
5. Mudry S. Structural transformation of BiIn melt induced by heating / Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U. // The XXth international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv, Ukraine, 12-15 September 2015. – P. 94.
6. Liudkevych U. Thermal expansion of liquid metals / U. Liudkevych, I. Shtablavyi, S. Mudry // Workshop on current problems in physics, Lviv, 5-8 July 2016. – P. 11.
7. Shtablavyi I. Short range order peculiarities and thermal expansion of liquid metals / I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Mudry // The 16th International

Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16) Bonn - Bad Godesberg, Germany, September 04-09, 2016. – P. 248.

8. Мудрий С., Людкевич У. Оцінка коефіцієнта термічного розширення рідких металів з неоднорідною структурою. // Науково – технічна конференція «Мікро-та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент » Interpor`15, 22-24 вересня, 2016, Львів, Україна. – С. 46.
9. Shtablavyi I. Thermal expansion of liquid indium-bismuth alloys: a free volume approach / I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Mudry // The 13th conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'16 26-30 September 2016, Swornegacie, Poland. – P. 98
10. Shtablavyi I., U. Liudkevych (Lviv, Ukraine) Atomic scale features of the free volume variations in liquid Sn, Bi, and Sn-Bi eutectic alloy by reverse Monte Carlo simulation // Ulam Computer Simulations Workshop, 21–24 June 2017, Lviv, Ukraine. – P.22.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 17 працях, у тому числі 7 статтях у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах, 10 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, методичного розділу, 3 розділів оригінальних досліджень, висновків і списку використаних літературних джерел. Робота містить 163 сторінки, 1 таблицю та 90 рисунка. Список використаних джерел складається із 154 посилань.

РОЗДІЛ 1. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ.

1.1 Структура рідких металів та їх температурна залежність

Структура рідких металів досліджується протягом тривалого часу різними авторами, а основні результати таких досліджень систематизовані і проаналізовані в таких роботах [7-9]. З них слідує, що рідкі метали виявляють широкий спектр структурних параметрів, які відображають різний тип ближнього порядку [7,8]. У більшості з них реалізується складна мікронеоднорідна будова, що характеризується наявністю областей з різним характером атомного впорядкування і різною міжчастинковою взаємодією. Найбільш імовірні конфігурації атомів у рідині визначено тепловим рухом і характером такої взаємодії. Різним металам відповідають різні типи ближнього порядку, які близькі до відповідних типів атомної упаковки у кристалічних матеріалах [9]. Метали, які мають у твердому стані щільну упаковку після плавлення, як правило, зберігають її. Метали з «рихлою» будовою у твердому стані (Bi, Ga, Ge) у разі плавлення змінюють тип упаковки з тенденцією до збільшення координаційного числа і переходу до більш щільного атомного розподілу

Значна кількість праць присвячена структурі подвійних розплавів, серед яких особливої уваги з точки зору практичного застосування заслуговують системи евтектичного типу. Відповідно до [10], за температури плавлення для більшості простих евтектик характеризуються наявністю мікрообластей зі структурою чистих компонентів. Натомість, складні евтектики в рідкому стані за температур близьких до температури плавлення складаються з мікрообластей на основі компонентів евтектики, тобто володіють квазіевтектичною структурою. У разі зростання температури така структура порушується і за подальшого нагрівання атоми різного сорту в рідких сплавах евтектичного складу намагаються розподілятись статистично по відношенню до сорту атома.

Відомо, що розподіл атомів у рідкому стані можна подати, використовуючи функцію радіального розподілу атомів g(r), котра зазвичай виражена як число атомів в одиниці об’єму на конкретно встановленій віддалі r від довільно взятого атома [11]. Тобто, g(r) – ймовірність знаходження будь – якої частинки в рідині в сферичному шарі товщиною dr на відстані r від деякої фіксованої частинки, центр якої вибраний за початок координат. В області, що є близькою до початку координат, ймовірність знаходження поблизу центральної частини інших частинок дорівнює нулю.

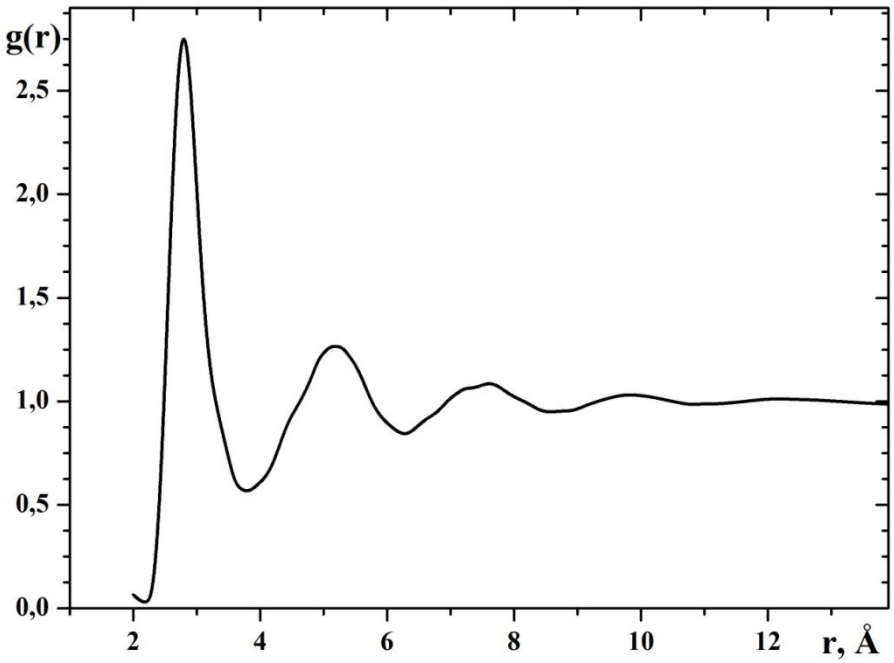


Рис.1.1. ПКФ Al за температури 945К.

Як видно з рис.1.1. функція g(r) осцилює навколо одиниці і володіє кількома сильно вираженими максимумами та мінімумами. Найбільш вираженим є перший максимум функції, а наступні є слабшими. Це означає, що ймовірність знаходження частинки на відстанях, котрі розміщені ближче до центрального атома, набагато більша, ніж ймовірність знаходження частинки на дальших відстанях. Така закономірність свідчить про існування певної впорядкованості в розміщенні атомів у рідині, тобто про наявність ближнього порядку. g(r) може бути отримана як Фур’є – перетворенням з

експериментально отриманого структурного фактору методами дифракції Х-променів, нейтронів чи електронів або розрахована з допомогою теоретичних наближень.

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_0 r} \int_0^\infty S\left[a(S) - 1\right] \sin Sr dS \qquad (1.1.1)$$

де a(S) – структурний фактор , який отримують зі співвідношень:

$$a(S) = \frac{I(S)}{Nf^2} \qquad (1.1.2)$$

$$a(S) = 1 + \frac{4\pi n_0}{S} \int_0^\infty r\left[g(r) - 1\right] \sin Sr dr \qquad (1.1.3)$$

Структурний фактор (СФ) – це величина, яка є відношенням кутової залежності інтенсивності розсіювання випромінювання рідиною до інтенсивності розсіювання від цієї ж групи атомів між якими відсутня будь – яка кореляція у атомному розподілі. СФ більшості простих рідких металів виявляють симетричний основний максимум, який свідчить про щільний атомний розподіл найближчих сусідів і металічний характер міжатомного зв’язку. Трансформація профілю СФ свідчить про зміну щільності атомного розподілу і характеру взаємодії між атомами. Зокрема, СФ більшості з досліджуваних нами рідких металів характеризується асиметричним першим максимумом і появою напливу зі сторони більших кутів дифракції, що в літературі пояснюється частковим збереженням ковалентних зв’язків у розплавах після плавлення. Аналогічні особливості характерні також і розплавленим напівпровідникам, як, наприклад германій, який після плавлення стає металом (рис. 1.2).

В рамках рівноважних теорій рідкого стану за допомогою функції g(r) можна отримувати безпосередньо інформацію про структуру і розподіл атомів у сплаві а також розраховувати різні структурно-чутливі властивості рідини Тому будь – яка теорія рідких металів і розплавів неможлива без опису функції g(r).

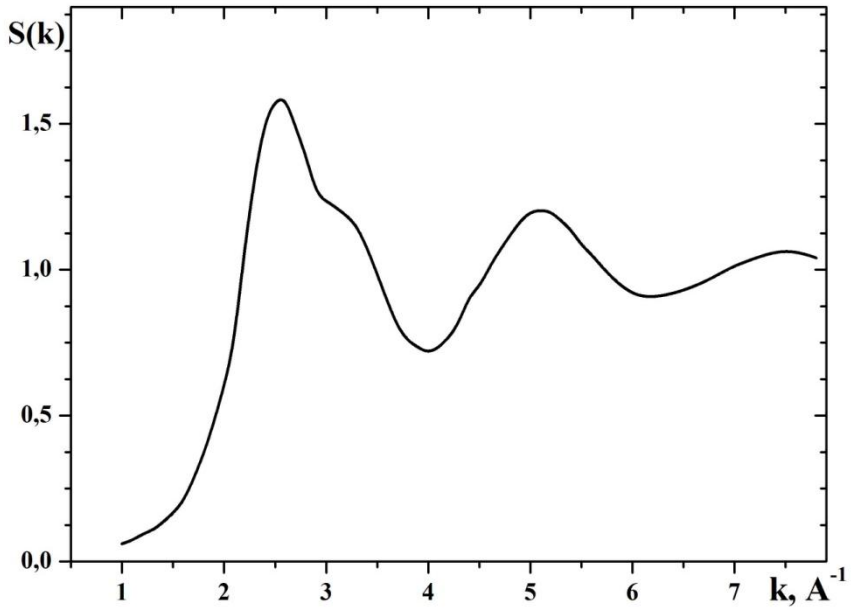


Рис. 1.2. СФ германію [12].

ПКФ дають змогу визначити середні міжатомних відстаней в рідині:

$$< r_1 >= \frac{\int_{r_0}^{r_{min}} rg(r)dr}{\int_{r_0}^{r_{min}} g(r)dr} \quad (1.1.4)$$

$$\sqrt{< r_1^2 >} = \sqrt{\frac{\int_{r_0}^{r_{min}} r^2 g(r)dr}{\int_{r_0}^{r_{min}} g(r)dr}} \quad (1.1.5)$$

де $<r_1>$ - середня міжатомна відстань, $\sqrt{< r_1^2 >}$ - середня квадратична міжатомна відстань, r_0 – найменша віддаль між двома центами сусідніх атомів, r_{min} – положення першого мінімуму між двома основними максимумами функції g(r), фізичний зміст якого розглядається як розмір першої координаційної сфери в рідині.

Залежності головних міжатомних відстаней від температури несуть інформацію про зміни структури розплаву. Наприклад, з результатів експериментальних досліджень рідкого галію випливає, що внаслідок руйнування ковалентних зв’язків за плавлення його атомна структура зазнає

суттєвих змін. Причому ці зв’язки руйнуються не повністю при плавленні, а безпосередньо поблизу точки плавлення існують залишки цих зв’язків, які зникають поступово з підвищенням температури. У роботі [13] методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру чистого Ga, в якій встановлено збільшення міжатомних відстаней зі зростанням температури. За даними цієї роботи у межах першої координаційної сфери встановлено значення коефіцієнта теплового розширення $\beta=4{,}8\cdot10^{-5}$ K^{-1}. Використовуючи термомеханічний аналіз [14], у діапазоні температур 300 – 530 К отримані значення коефіцієнта розширення, які добре узгоджуються з попередніми результатами ($\beta=4{,}5\cdot10^{-5}$ K^{-1}).

Структуру рідкого олова досліджено в роботі [15] в інтервалі температур 300°C–1700°C. Отримані результати свідчать про те, що ближній порядок в розплаві зберігається навіть при дуже високих перегрівах відносно температури плавлення. Порівняння структури рідкого олова з кристалічним, дає можливість стверджувати, що основні структурні параметри у рідкому стані є співмірними з параметрами високотемпературної модифікації кристалічного білого олова (β–Sn).

В роботі [16] був зроблений висновок, що структуру рідкого індію можна наближено описати моделлю твердих сфер зі щільністю упаковки 0,45. Ця щільність відповідає діаметру твердих сфер 2,86 Å. Також встановлено, що зі збільшенням температури зменшуються міжатомні відстані і координаційне число. Ці зміни, як і передбачалося, є наслідком утворення вільного флуктуаційного об'єму в розплаві. В останніх роботах [17, 18] був зроблений висновок, що зростання температури приводить до зменшення найбільш ймовірних міжатомних відстаней, що пояснюється збільшенням вільного об'єму в рідинах і утворенням щільно упакованих кластерів в межах першої координаційної сфери.

Інтерес до вивчення структури рідкого вісмуту останнім часом значно зріс у зв'язку з дослідженнями явища структурних перетворень металів і сплавів в рідкому стані [19,20].У твердому стані, вісмут має рихлу упаковку.

При плавленні існує певний температурний діапазон, в якому атомне впорядкування є щільнішим, ніж у твердому стані, що викликає аномальну зміну основних структурних параметрів. Така трансформація структури підтверджується незначним збільшенням густини рідкого вісмуту при температурах, близьких до точки плавлення.

Незважаючи на широкий спектр досліджень структури рідких металів, мало уваги зверталося на механізм їх термічного розширення на атомному рівні. Особливо це стосується розплавлених напівметалів, які виявляють вже вказані особливості структурних факторів. У більшості випадків коефіцієнт розширення визначали за температурними залежностями густини, що давало усереднене значення цієї величини, а не давало вияснити особливості теплового розширення в межах найближчих сусідів. Тому в даній роботі ми намагалися визначити температурний коефіцієнт об'ємного розширення за температурною залежністю основних структурних параметрів, що має не лише самостійний фундаментальний інтерес, а також дає змогу з'ясувати характер структурних перетворень досліджуваних металів, які мають місце не лише при плавленні, а й при подальшому нагріванні.

1.2 Структурно-чутливі фізичні властивості

Крім дифракційних експериментів важливу інформацію про структурні зміни в рідких металах та їх сплавах можна отримати з результатів вимірювання структурно-чутливих властивостей. Дослідження температурних залежностей таких фізичних характеристик як в'язкість, густина, електропровідність, теплопровідність, дифузія та інших дають змогу отримати додаткові дані, які полегшують інтерпретацію результатів дифракційних досліджень і роблять її більш однозначною. Це має не лише фундаментальне значення для фізики рідких металів, а пов'язане і з практичним використанням металевих розплавів. Наприклад для ливарних процесів важливо щоб коефіцієнт в'язкості приймав якомога менші значення.

Вперше **в'язкість** рідких металів за температури плавлення була оцінена ще у 30-их роках минулого століття англійським фізиком Е. Андраде. У роботі [21] розглянуто механізм, при якому передавання кількості руху від одного шару рідини до іншого відбувається за рахунок коливань атомів у напрямку, перпендикулярному до напряму руху цих шарів. Приймаючи частоту коливань атомів в рідині в околі температури плавлення рівною максимальній частоті коливань в твердому тілі при температурі плавлення, то в'язкість розплаву дорівнює:

$$\eta = AM^{1/2}T_m^{1/2}V^{-2/3} \qquad (1.2.3)$$

У виразі (1.2.3.) A =5,7·10^{-4}, M – атомна маса метала, V – атомний об'єм, T_m – температура плавлення. Для отримання даної формули використовувалися співвідношення Ліндемана [22].

Формула (1.2.3.) показує, що в'язкість повинна бути періодичною функцією атомного номеру, так як величини, котрі входять у цю формулу (M, T) є періодичними функціями атомного номеру елемента. Така залежність добре описує в'язкість чистих металів при температурі плавлення. Якщо розмістити метали у порядку зростання їхніх атомних номерів, то можна побачити, що в'язкість елементів змінюються по періодичному закону (рис. 1.3.), верхні значення яких мають перехідні метали, мінімальні – лужні метали, метали групи А розміщуються на підйомах періодичної кривої, а метали групи В – на її спусках [11]. Висока температура плавлення і малий атомний номер, а відповідно малий вільний об'єм характерні для металів з високою енергією сублімації, тобто для металів з високим значенням енергії зв'язку між атомами. Таким чином, в'язкість металів є функцією міцності міжатомних зв'язків.

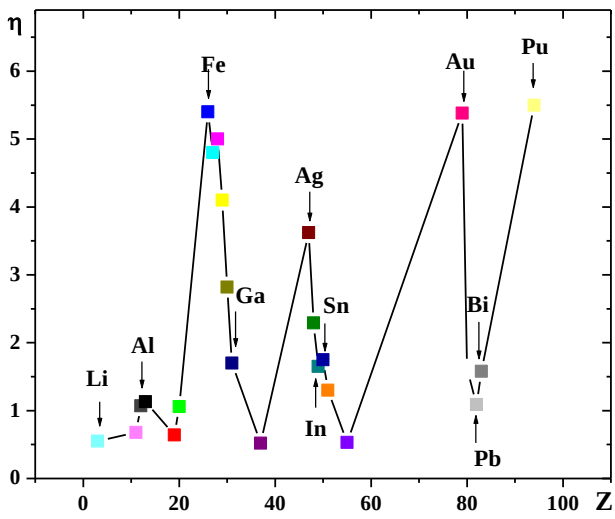


Рис. 1.3. Залежність в’язкості від порядкового номера елемента

У літературних даних [26] найбільш поширена залежність в’язкості від температури виражається формулою Арреніуса:

$$\nu = A\exp\left(E_f / RT\right) \qquad (1.2.4)$$

де E – енергія активації в’язкої течії, R – універсальна газова стала. Чітко видно, що температурна залежність для в’язкості має експоненціальний характер і визначається двома константами: передекспоненціальним множником A і енергією активації E_f . Експериментально виміряна енергія активації для чистих металів переважно є близькою до величини RT_m для температури плавлення і меншою за RT за більш високих температур. Це означає, що більшість атомів розплаву знаходиться в «активованому» стані і бере участь в розсіянні енергії при в’язкому русі. Як і для явища дифузії , мова йде не про одиничні скачки атомів з одного положення в інше, а про колективні процеси з участю цілого ансамблю атомів.

Вважається, що в’язкість безпосередньо залежить від вільного об’єму рідини, і тільки від нього [24]:

$$\eta = \frac{a}{(V-b)^n} \qquad (1.2.5.)$$

Причому a, b, n – константи для кожної заданої речовини. Для найпростішого випадку, а саме , n=1 отримаємо формулу Бачинського:

$$\eta = \frac{a}{V-b} \qquad (1.2.6.)$$

Таким чином, якщо ця формула є справедливою, то температура впливає на в'язкість тільки опосередковано, а саме – через об'єм рідини, чим також можна пояснити лінійну залежність текучості від густини розплаву:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\rho}{\eta} = \frac{M}{a} - \frac{b}{a} \qquad (1.2.7.)$$

В роботі [25] вважається, що формула Бачинського є доволі простим інтерполяційним співвідношенням для невеликих інтервалів температур, тому відхилення від цього співвідношення не повинні розглядатися як однозначний доказ структурних перетворень в металевих розплавах.

Згідно теорії абсолютно швидкісних реакцій завдяки температурній залежності в'язкості розплавів можна оцінити не тільки величину вільного флуктуаційного об'єму для однорідних на атомарному рівні систем, а й розміри неоднорідних утворень внаслідок зміни температури [26, 27]. Якщо d – ефективний діаметр частинки, котра рухається в деякому об'ємі υ, а відстань, на яку може вільно переміщуватися центральний атом вздовж кожної осі, дорівнює $(2\upsilon^{\frac{1}{3}} - 2d)$, то вільний об'єм рідини можна порахувати, використовуючи співвідношення:

$$\upsilon_f = 8(\upsilon^{\frac{1}{3}} - d)^3 \qquad (1.2.8.)$$

Для оцінки флуктуаційного вільного об'єму металічних рідин також використовують емпіричне рівняння Дулітла [28], в якому вільний об'єм

входить в показник експоненти, а зайнятий об'єм V_0 дорівнює об'єму рідини, екстрапольованого до абсолютного нуля:

$$\eta = A\exp\left(\frac{BV_0}{V_f}\right) \qquad (1.2.9.)$$

де $V_f = V - V_0$ - вільний об'єм. Якщо частку флуктуаційного вільного об'єму обчислити за формулою $f = \frac{V}{V_0}$, то співвідношення (1.2.9) набуде вигляду:

$$\eta = A\exp\left(\frac{B}{f}\right) \qquad (1.2.10.)$$

При використанні лінійної апроксимації $f(T)$ поблизу T_g рівняння Дулітла переходить в рівняння Вільямса – Ландела – Феррі, яке є еквівалентне рівнянню Фогеля – Фульгера – Таммана:

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right] \qquad (1.2.11.)$$

Причому $f_g = \frac{T - T_0}{B}$.

Отже, взявши до уваги вищезгадані теорії, можна вважати, що наявність вільного об'єму безпосередньо впливає в'язкість рідини.

- **Густина** відноситься чи не до одних з найважливіших структурно – чутливих характеристик рідких металів і сплавів. Об'ємні зміни при поліморфних перетвореннях, при плавленні та температурна залежність об'ємного розширення металічних рідин безпосередньо пов'язані зі змінами у структурі ближнього порядку. Зміна густини металів за плавлення приводить до зміни координаційного числа і міжатомних відстаней. У зв'язку з цим, дані про зміну густини при плавленні і коефіцієнт об'ємного розширення та їхній взаємозв'язок дозволяють отримати доволі цінну інформацію про особливості будови металевих розплавів.

Як відомо, в природі будь-яка матеріальна система спонтанно намагається досягти стану, що характеризується мінімальною потенціальною енергією, тобто стану максимальної стабільності. У вузлах кристалічної

ґратки металів знаходяться атоми, які мають від 1 до 3 електронів, що зумовлює невелику електронну густину на зовнішньому рівні. Тому в процесі кристалізації атоми легко зближуються і колективізують електрони. Обмін електронами надає остову атома позитивний потенціал, хоча він і відрізняється від йона. Наявність електронного газу пояснює добру тепло- і електропровідність металів. Крім електростатичної взаємодії (кулонівські сили), мають місце особливі обмінні та інші сили квантово-механічного походження. Особливість цих сил – їх ненапрямленість і ненасиченість, а для кристалічної структури – великі координаційні числа – 8 або 12, їм відповідає значна густина упакування, яка визначається тим, що йони металу вкладаються у просторі як кулі однакового розміру.

З точки зору електронної будови, згідно В. К. Григоровичу [29], метали, котрі володіють за високих температур ОЦК структурою (Z ≈ 8), зберігають її і у разі плавленні, оскільки не відбувається допоміжної іонізації атомів внаслідок високої стійкості p^6 і d^6 – оболонок і перекривання p - і d – орбіталей зберігається і в рідкому стані. Ближній порядок, який відповідає за ОЦК координації, зустрічається у розплавах лужних металів і повинен спостерігатися у всіх металів з ОЦК структурою поблизу температури плавлення, тобто у всіх лужноземельних і рідкісноземельних металів, актиноїдів, d – перехідних металів IV – VI груп.

Аналогічний характер зміни координаційного числа у разі плавлення повинен спостерігатися і у металів, котрі володіють в околі температури плавлення щільними кубічною або гексагональною упаковками атомів (Z ≈ 12). Такі метали зберігають щільну упаковку і в рідкому стані, а метали, які не володіють щільною упаковкою атомів в твердому стані (Hg, Ga, In, Sn, Ge) збільшують свої координаційні числа у разі плавлення.

Згідно роботи [30], усі металеві елементи, виходячи з відношення $\delta = \Delta S\left(\frac{V_{тв}}{\Delta V}\right)$, котре включає зміни об’єму у разі плавлення ΔV, поділяють на істинні метали (Li, K, Na, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Al, Co, Ni, Ti), метаметали (Zn,

Cd, Hg, In, Pb) і напівметали (Si, Ge, Sn, Sb, Bi, Te, Se, Ga). У напівметалах часто спостерігаються від'ємні зміни об'єму у разі плавлення і аномально висока ентропія плавлення. Також для них характерна велика частка гомеополярних зв'язків, принаймі у твердому стані. Приблизно така ж класифікація запропонована і в раніше згадуваній роботі [11], але вже на основі відношень коефіцієнтів розширення у твердому і рідкому станах. Значення цього відношення для чистих металів становить 0,75 – 0,1; для напівметалів - 0, 30 – 0, 45. У багатьох неметалічних елементах, у яких природа і величина зв'язку в твердому і рідкому станах однакова, це відношення є знову високим.

Що ж стосується загальних закономірностей вимірювання атомного об'єму рідких металів у точці плавлення, то він вимірюється подібно об'ємному коефіцієнту теплового розширення і адіабатичній стисливості зі змінами атомного числа таким самим чином, як і у твердому стані.

1.3. Термічне розширення рідких металів.

Теплові явища в рідких металах значно менше досліджені, ніж в твердих кристалічних тілах. Експериментальні результати не можуть бути ґрунтовно проінтерпретовані через відсутність теоретичних представлень. Теплове розширення – це особливість, яка характерна для всіх речовин і яка є важливим показником теплових властивостей матеріалів, в тому числі і рідин [31]. Відомості про КТР є потрібними і вкрай важливими у техніці, виробництві, електроніці тощо. Адже фізичні властивості матеріалів залежать в першу чергу від їхньої структури, а також від характеру поведінки внутрішньої будови від впливу зовнішніх чинників.

Для експериментального визначення КТР металевих розплавів найчастіше використовують дилатометричні методи [32]. Однак, з цих методів важко оцінити взаємозв'язок між особливостями структури і

термічними властивостями, як це зазвичай робиться у випадку кристалічних тіл. У кристалах існує прямий взаємозв'язок між зміною параметра кристалічної гратки і зміною макроскопічних розмірів кристала. Для рідин, на жаль, такого взаємозв'язку не існує.

Теплове розширення та його особливості у кристалічних тілах [33-35] є набагато детальніше та якісніше вивчені, ніж для аморфних речовин і рідин. Унаслідок зростання температури речовини мають властивість збільшувати свої розміри, що призводить до збільшення головних міжатомних відстаней а також до збільшення об'єму. Збільшення об'єму рідини при збільшенні температури у деяких роботах пояснюється двома причинами; перша з яких – це збільшення віддалі між атомами чи молекулами внаслідок ангармонічності їх коливань, а другою причиною є те, що при нагріванні рідини деякі частинки, з яких вона складається, можуть переходити з внутрішніх областей на поверхню, в результаті чого на їх місці утворяться дірки [13]. Якщо розглянути систему мікрочастинок, які здійснюють незначні коливання навколо положень рівноваги, то внаслідок ангармонічності цих коливань відстань між цими частинками буде збільшуватися пропорційно до збільшення температури [35]. Процес утворення дірок пов'язаний з подоланням частинками потенціального бар'єру. Зазвичай, справедливою є наступна залежність:

$$V = V_0(1 + \beta \Delta T) \qquad (1.3.1.)$$

де V – кінцевий об'єм, V_o – початковий об'єм, ΔT – зміна температури, β – коефіцієнт об'ємного теплового розширення.

Для кількісного опису таких змін вводять об'ємний коефіцієнт теплового розширення – β:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (1.3.2)$$

Одним з перших дослідників, котрі займалися теоретичним описом термічного розширення був Я. І. Френкель. У своїх роботах [3, 39] автор не

бачить суттєвої різниці у поведінці у разі нагрівання як металів, так і неметалевих тіл.

1.4. Теорії вільного об`єму у фізиці розплавів

1.4.1. Загальні положення теорії вільного обєму

Беручи до уваги відомості про вільний об’єм, можна більш детально описати і пояснити поведінку рідких металів за температур, вищих за температуру плавлення. Наявність вільного об’єму, який входить до складу атомних комплексів, визначає топологічні і композиційні характеристики рідкого й аморфного станів [36].

Під вільним об’ємом розуміють пустий простір між молекулами по Ван – дер – Ваальсу. Такий пустий простір між частинками може визначати з даних коефіцієнта упаковки молекул. Такий об’єм ще називають структурно – обумовленим, геометричним або загальним вільним об’ємом [37 - 38]. Він є основною складовою у формуванні структури та фізичних властивостей рідких металів та розплавів.

У дірковій теорії рідин вільний об’єм – це такий надлишковий об’єм, який дорівнює сумарному об’єму усіх дірок, що виникають у разі плавлення кристала [40]. При переході речовини з рідкого в твердий стан цей надлишковий об’єм зменшується до певної сталої величини, значення якої можна вирахувати. Така ідея є підтверджена відомими вченими, зокрема, Я. І. Френкелем, який у своїх працях [2, 3] показав, що і в аморфних тілах, і в рідких існує вільний об’єм, який за плавлення кристала має властивість збільшуватися. Цей результат також був підтверджений у роботах [37, 38]. У роботі [27] підтверджується домінуюча роль флуктуаційного вільного об’єму в молекулярно – кінетичних процесах, зокрема і його вплив на в’язкість рідини та забезпечення ним молекулярного руху.

Згідно численних досліджень , вільний об’єм – це сукупність дефектів у вигляді дірок мікроскопічних масштабів. Частка такого вільного

флуктуаційного об’єму V_f аморфних металевих сплавів, заморожених при температурі кристалізації є майже постійною величиною [28, 40].

$$V_f = V - V_0 \qquad (1.4.1)$$

де V_f - флуктуаційний вільний об’єм, V – загальний об’єм після плавлення, V_0 – початковий об’єм рідини (об’єм рідини за відсутності утворених дірок). Загальновідомо, що для більшості металів чи інших твердих тіл збільшення об’єму при плавленні становить 2 – 4 % .

$$V_f = V - V_0 = v_h N_h \qquad (1.4.2)$$

Де V_0 - об’єм рідини за відсутності додаткових дірок, тобто початковий об’єм рідини; v_h - об’єм дірки,що є спів мірним з розміром частинок, N_h – кількість надлишкових дірок. Об’ємну частку вільного об’єму можна розрахувати, обчисливши відношення флуктуаційного вільного об’єму до загального об’єму, отриманого після плавлення:

$$f = \frac{V_f}{V} \qquad (1.4.3)$$

Флуктуаційний вільний об’єм може співпадати з флуктуаційним об’ємом в моделі збудженого стану, якщо прийняти, що утворення флуктуаційної дірки відбувається за механізмом збудження кінетичної одиниці, тобто $\Delta V_e = V_f$, а елементарний об’єм збудження атома $\Delta v_e = v_h$ - співпадає з об’ємом флуктуаційної дірки. Об’єм дірки вважають співмірним з об’ємом атома ($v_h = v_o$). Причому в деяких роботах, а зокрема в [41], Δv_e в моделі збудженого стану розглядають як об’єм флуктуаційної дірки, в яку може вміститися атом.

Флуктуаційний об’єм може визначатися за формулою:

$$\Delta V_e = N_e \cdot \Delta v_e \qquad (1.4.4)$$

де N_e - кількість збуджених кінетичних одиниць, а Δv_e - елементарний флуктуаційний об’єм, який можна розрахувати, використовуючи співвідношення:

$$\Delta\nu_e=1/3\gamma^{-1}\pi d^2\cdot\Delta r_m \qquad (1.4.5)$$

У свою чергу, флуктуаційний вільний об’єм буде розраховуватися :

$$V_f= N_h \cdot \nu_h \qquad (1.4.6)$$

Де ν_h – об’єм дірки (порожнини), а N_h – їхня кількість.

Якщо є відомими такі величини, як середня міжатомна відстань і густина речовини, то частку вільного об’єму можна обчислити наступним чином:

$$f = 1 - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 \qquad (1.4.7)$$

$$\rho_0 = \frac{N_A d}{M 10^{24}} \qquad (1.4.8)$$

Де ρ_0 - густина зразка за певної температури ($Å^{-3}$), M – молярна маса (г/моль), d – густина ($г/см^3$), N_A – стала Авогадро ($моль^{-1}$) .

Також частка флуктуаційного вільного об’єму залежить не тільки від об’єму дірки, але і від кількості дірок в одиниці об’єму, що випливає з (1.4.6):

$$f = \frac{v_h N_h}{V} \qquad (1.4.9)$$

У відповідності до діркової теорії Френкеля [2] залежність вільного об’єму рідини від температури та тиску може бути виражена наступним чином:

$$V - V_0 = N\upsilon_0 e^{\frac{U}{kT}} \qquad (1.4.10)$$

де V_0 – мінімальний об’єм, υ_0 – розмір дірки, U – енергія утворення дірок, котра визначається формулою: $U = U_0 + P\upsilon_0$ (де U_0 – частина енергії утворення дірок, яка не залежить від тиску і температури).

Вираз для густини, виходячи з (1.4.10), матиме вигляд:

$$\rho = \rho_0 \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{U}{kT}\right)} \qquad (1.4.11)$$

Рівняння (1.4.5), згідно Френкеля, може описувати поведінку рідини тільки доти, поки ця рідина є дуже далека від критичної точки, тобто, коли

вона є близькою до точки кристалізації. З цього ж рівняння можна знайти коефіцієнт теплового розширення рідини, який є за своєю природою, структурно – чутливою характеристикою:

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{(V - V_0)}{V}\frac{U_0}{kT^2} \qquad (1.4.12)$$

Таким чином, використовуючи даний вираз, температурну залежність об’єму рідини можна виразити наступним чином:

$$V = V_0(1 + \alpha T) \qquad (1.4.13)$$

Також, існують твердження, згідно яких утворення дірок, тобто флуктуаційного вільного об’єму в рідинах зумовлено граничним середньоквадратичним зміщенням частинок, з яких складається рідина відносно положення рівноваги, що відповідає максимальній силі міжчастинкової взаємодії. Утворення такої дірки трактується як локальне коливання збудження структури, а кількість новоутворених дірок N_h – як кількість збуджених кінетичних одиниць, котрі відіграють першочергову роль у процесі кристалізації. Що ж стосується характеру поведінки цих кінетичних одиниць, то вони можуть бути згідно теорії Волькенштейна – Птицина, як у збудженому, так і в основному станах [42]. Внаслідок процесу кристалізації відбувається перехід з основного в збуджений стан. Використовуючи модель збудженого стану [43, 44], такі зміни пояснюються механізмом, згідно якого збудження кінетичної одиниці зводиться до її критичного зміщення, котре відповідає максимуму сили міжчастинкової взаємодії, що узгоджується з авторами [41, 45].

1.4.2. Температурна залежність в’язкості чистих металів

У рідких металах кожний атом здійснює теплові коливання відносно своїх сусідів, час від часу зв'язок між ними послаблюється, і вони переміщуються відносно один одного. Крім того, атом може переміщатися за

рахунок відносно поодиноких стрибків на одну міжатомну віддаль і, окрім цього, центр його коливань може безперервно дрейфувати внаслідок кооперативних перебудов рідкої структури. Існують відомості, отримані з безпосереднього експерименту [46], які підтверджують цю картину теплового руху атомів у рідині.

Існують декілька спроб отримати кількісний опис дифузії у рідких металах. До них відноситься так звана теорія вільного об'єму [41]. У цій теорії кожний атом рідини розглядається у вигляді твердої кульки, ніби поміщеної у тісне приміщення, сформоване його найближчими сусідами. Флуктуації густини, які струшують це приміщення, створюють у ньому проміжки, достатні, щоб виявилося можливим дифузне переміщення центрального атома. Такий механізм відрізняється від механізму активованого стрибка Я. І. Френкеля та Г. Ейрінга тим, що дифузія тут можлива і при ізоенергетичному розподілі вільного об'єму. Однак, тут же припускається, що дифузне переміщення можливе тільки при утворенні поруч з атомом, що дифундує порожнини об'ємом не менше критичного об'єму v^*, а це є аналогічне впровадженню поняття активованого об'єму, що завуальовано означає введення енергії активації. Отриманий вираз для коефіцієнта дифузії має наступний вигляд:

$$D = D_0 \exp\left(-\gamma \frac{v^*}{v_f}\right) \qquad (1.4.14)$$

де v_f – вільний об'єм рідини, який обчислюється як збільшення об'єму при плавленні плюс збільшення об'єму за рахунок розширення від температури плавлення до температури, що розглядається; D_0 і γ – постійні величини.

Приймаючи величину γ рівну одиниці і підставляючи експериментальні значення коефіцієнтів самодифузії рідких металів у вираз (1.4.14), отримаємо, що радіус критичної пустоти v^* рівний приблизно радіусу (а не діаметру, як у вакансій ній теорії) іону металу.

В роботі [4] запропонована формула для розрахунку коефіцієнта самодифузії в простих металічних рідинах по величині флуктуації першого

координаційного числа. Імовірно, що відносна середньоквадратична флуктуація першого координаційного числа рівна відносній середньоквадратичній флуктуації вільного об'єму всередині першої координаційної сфери V_1 довільно вибраного атома:

$$\sqrt{\overline{(\Delta V_f)^2}} \Big/ \overline{V_1} = \sqrt{\overline{(\Delta Z_1)^2}} \Big/ \overline{Z_1} \qquad (1.4.15)$$

Оскільки флуктуації вільного об'єму можуть мати з рівною імовірністю додатній чи від'ємний знак. В рідин з малою щільністю упаковки частинок слід очікувати перевагу від'ємних флуктуацій вільного об'єму і, навпаки, у рідин з великою щільністю упаковки слід очікувати перевагу додатних флуктуацій.

Питання щодо температурної залежності в'язкості розплавлених металів є аналогічним з такою ж залежністю коефіцієнта дифузії. В літературі зустрічаються різні вирази для коефіцієнта в'язкості.

Найбільше розповсюдження отримав вираз, як вже попередньо зазначалося, виведений в працях Я.І. Френкеля [33] і Г. Ейрінга [47] на основі структурної близькості рідини і твердого тіла і вакансійної моделі теплового руху атомів:

$$\eta = A_1 \exp\left(E_\eta \big/ RT \right) \qquad (1.4.16)$$

Також в літературі зустрічаються вирази, які в неявному виді містять ще і температурну залежність густини розплаву:

$$\nu = A_2 T \exp\left(E_\nu \big/ RT \right) \qquad (1.4.17)$$

$$\eta = A_3 \Big/ v^{-1/3} \exp\left(E_a \big/ vRT \right) \qquad (1.4.18)$$

У цих формулах E – енергія активації в'язкої течії , а v – питомий об'єм рідини.

З загально прийнятого виразу (1.4.17) випливає, що температурна поведінка кривої в'язкості повинна підлягати експоненціальному закону і

визначатися двома константами: перед експоненціальним множником A і енергією активації в'язкої течії E_η. В багатьох випадках експериментальні залежності достатньо добре вкладаються в лінійну залежність логарифма в'язкості від оберненої величини температури, але тільки для порівняно невеликого температурного інтервалу. Зокрема, для галію і олова, в'язкість яких виміряна у широкій області температур, спостерігалось відхилення графіки від прямої лінії.

Нелінійна залежність вказує на те, що енергія активації в'язкої течії сама міняється зі зміною температури. Експериментально виміряна величина енергії активації для чистих металів переважно близька до величини $RT_{пл}$ для температури плавлення і менше RT при більш високих температурах. Це означає, що більшість атомів розплаву знаходяться в «активованому» стані і приймають участь у розсіянні енергії при в'язкій течії. Очевидно, як і для явища дифузії, не доводиться говорити про поодинокі стрибки атомів з одного положення в інше, а потрібно розглядати кооперативні процеси з участю цілого ансамблю атомів.

1.4.3. Вільний об'єм і теплове розширення

З рівняння (1.4.12) достатньо точно описується температурна залежність об'єму рідких чистих металів, хоча були запропоновані інші рівняння, які точніше представляють експериментальні дані.

Так, наприклад, в роботах [48, 49] введено поняття ефективного коефіцієнту об'ємного розширення:

$$\alpha' = \left(1 \big/ V_{пл} \right) \left(\partial V_p \big/ \partial T \right)_p \qquad (1.4.20)$$

яке, як вважають, випливає з співвідношення:

$$V_p = V_{пл} \left[1 + \alpha' \left(T - T_{пл} \right) \right] \qquad (1.4.21)$$

Однак, як вказується в роботі [50], з рівняння (1.4.20) випливає, що

$$\left(\frac{\partial V_p}{\partial T}\right) = V_{пл}\left[\alpha' + \frac{\partial \alpha'}{\partial T}\left(T - T_{пл}\right)\right] \qquad (1.4.22)$$

а це відповідає виразу (1.4.20) лише при незначному перегріві металу над точкою плавлення и слабій температурній залежності коефіцієнта об'ємного розширення. На основі експериментальних даних густин розплавлених 3d-перехідних металів і їх сплавів в роботі [50] запропоновано наступне співвідношення для обрахунку густини:

$$\rho = \alpha' - b't = \rho_0\left(1 - bT\right) = \rho_{пл}\left[1 - x'\left(T - T_{пл}\right)\right] \qquad (1.4.23)$$

де α' і b'– - постійні, які визначаються природою розплаву; $\rho_{пл}$ – густина рідкого сплаву в точці плавлення; x' – ефективний температурний коефіцієнт густини, який не залежить від температури.

При невеликих перегрівах вище точки плавлення x' незначно відрізняються від істинного температурного коефіцієнта густини:

$$x = \left(1/\rho\right)\left(\partial\rho/\partial T\right)_p \qquad (1.4.24)$$

Ефективний температурний коефіцієнт густини зв'язаний з ефективним коефіцієнтом об'ємного розширення співвідношенням

$$\alpha' = x' / \left[1 - x'\left(T - T_{пл}\right)\right] \qquad (1.4.25)$$

в точці плавленні $\alpha_{пл}' = x'$ і α' зростають (на противагу температурно-незалежному x') із збільшенням температури по гіперболічному закону.
Зазвичай експериментальні дані густини узагальнюються у рівнянні:

$$\rho_t = \rho_0 - at, °C \qquad (1.4.26)$$

де ρ_0 і a – постійні, які залежать від природи металу.

Це рівняння є частковим випадком загальних виразів (1.4.10) і (1.4.11), причому воно тим більше точно відображає температурну залежність густини, ніж вже досліджуваний інтервал температур і чим ближче U до RT [51].

Експериментальні данні густини рідких металів показують, що для більшості металів, за рідкісним винятком, температурна залежність густини підлягає лінійному закону. Причому ця залежність для деяких металів

виявляється справедливою не тільки для порівняно вузького інтервалу температур, який перевищує температуру плавлення на 200 – 300°С, але також і для границі температур від точки плавлення до точки кипіння. Зазвичай температурний інтервал, для якого експериментально визначені значення густини, не перевищують $0,3-0,4\,{T}/{T_{кр}}$.

Для більшості металів встановлено постійність температурного коефіцієнта густини, але разом з тим для рідкого галію виявлено зміну величини температурного коефіцієнта. Перегини на температурній залежності густини були виявлені біля 550 і 1020 К, тобто далеко від $T_{кр}$, причому температурний коефіцієнт змінився приблизно на 20%. Подібного роду аномалії при цих температурах були також виявлені на кривих поверхневого натягу, в'язкості, електропровідності і теплопровідності рідкого галію.

Висновки до розділу 1

1. З аналізу літератури по температурній залежності структури металевих розплавів випливає, що незважаючи на широкий спектр досліджень структури рідких металів, дослідниками мало уваги зверталося на механізм їх термічного розширення на атомному рівні. Також мало уваги звернуто на вивчення температурних змін структури розплавлених напівметалів, СФ яких має перший максимум з напливом.
2. В більшості випадків коефіцієнт теплового розширення визначали за температурними залежностями густини, що давало усереднене значення цієї величини і недостатньо розкривало механізм цього явища. Також недостатньо вивчалась можливість використання моделі вільного об'єму до опису теплових властивостей.
3. Також методи комп'ютерного моделювання, які виявились ефективними до вивчення структури рідких металів та сплавів практично не застосовувались до вичення закономірностей температурних структурних змін.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Фізичні основи Х-променевого методу дослідження структури металічних розплавів

Експериментальне дослідження структури проводилося методом дифракції Х-променів. Дифрактограми рідин суттєво відрізняються від дифрактограм кристалічних речовин [52]. У даному випадку максимуми є значно ширшими і нижчими у порівнянні з піками для кристалів. Закономірність у кутовому розміщенні максимумів також є іншою і тому методи розрахунку структурних параметрів є іншими. Наприклад, замість значення першої координаційної сфери використовують поняття найбільш імовірної міжатомної відстані до найближчих атомів. З аналізу кривої розсіяння Х-променів для розплаву ми не можемо встановити елементарної комірки як це робиться для кристалічних фаз. З огляду на це рентгенографічне дослідження рідких металевих сплавів має деякі особливості, які необхідно враховувати при дослідженні температурних змін структури розплавів.

Експериментальні дані, що були отримані в процесі дослідження, оброблялися за допомогою ПЕОМ. Первинна обробка одержаних даних містила процедуру згладжування, яке проводилось методом Савітського-Голая [53] по двох точках зліва і двох точках справа з використанням полінома першого степеня і цей метод виявився одним з найефективніших для згладжування дифракційних максимумів.

Значення інтенсивності розсіяного випромінювання описується таким виразом:

$$I^{екс}(q) = PgA\left[I^{ког}(q) + I^{нек}(q)\right] \qquad (2.1.1)$$

де P і A – поправки на врахування поляризації та поглинання рентгенівських променів у зразку, відповідно; $I^{ког}$ та $I^{нек}$ – когерентна та некогерентна складові розсіяного випромінювання.

У випадку монохроматизації випромінювання методом відбиванням від монокристалу, поправка на поляризацію визначається [54]

$$P(\theta)=\frac{1+\cos^2(2\theta)\cos(2\varphi)}{2} \qquad (2.1.2)$$

де φ – кут відбивання від монокристалу. Для θ–θ - дифрактометрії поправка на поглинання в $I^{експ}(q)$ не вводиться, оскільки вона є сталою у всьому кутовому інтервалі.

Нормування експериментальної кривої інтенсивності до електронних одиниць проводять за законом збереження інтенсивності, згідно з яким коефіцієнт нормування знаходиться з виразу [55]:

$$K_H=\frac{\int_{S\min}^{S\max}\left[\frac{I^{нек}(q)}{F^2(q)}+1\right]q^2dq}{\int_{S\min}^{S\max}\frac{I^{експ}(q)}{P\cdot F^2(q)}q^2dq} \qquad (2.1.3)$$

де $F^2(q)$ – атомний фактор розсіювання, який враховує поправки на аномальну дисперсію та некогерентне розсіювання [56, 57]. Значення когерентної складової інтенсивності розсіяного випромінювання в електронних одиницях визначається рівнянням:

$$I^{eo}(q)=\frac{1}{P}K_H I^{експ}(q)-I^{нек}(q) \qquad (2.1.4)$$

Далі $I^{eo}(q)$ використовувалось для обчислень СФ та кривої радіального розподілу атомів у розплавах. Структурний фактор отримуємо із формули:

$$S(q)=\frac{I^{eo}(q)}{F^2(q)} \qquad (2.1.5)$$

2.1.1. Експериментальні особливості Х – променевого дифрактометр

На сьогодні промислове виробництво Х- променевих дифрактометрів для дослідження рідин і особливо рідких металів практично не налагоджене, тому експериментальні дослідження розплавів в різних лабораторіях світу проводяться на різних дифрактометрах. Кожний з яких має свої особливості. Тому важливо, щоб основні вимоги до фокусування апарата. підготовки його до роботи, точність отримання результатів відповідали міжнародним стандартам і давали змогу отримувати достовірні результати. Цілком можливо, що відхилення робочих параметрів у різних дифрактометрах є головною причиною розбіжностей в отриманих різними авторами структурних даних.

В першу чергу це стосується значень координаційних чисел. В наших дослідженнях було важливо отримано якомога точніші параметри для того, щоб адекватно відтворити температурні залежності структурних параметрів і виявити ділянки їхньої аномальної поведінки.

Розглянемо основні особливості будови одного з дифрактометрів, сконструйованих на кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка [58].

Основною частиною дифрактометра є високотемпературна камера. Для отримання малорозбіжного когерентного пучка променів використовувався кристал – монохроматор LiF. Метод відбивання від кристала – монохроматора дозволяє отримати високу роздільну здатність приладу і забезпечити високу чутливість до зміни параметрів кривої інтенсивності [59, 60].

Зразок поміщається у високотемпературну камеру, у якій максимальне значення температури може становити 1500 К у вакуумі та в захисній атмосфері інертного газу (в даному дослідженні гелію). Стабілізація температури – автоматична, точність підтримання якої становить $\pm$2К. Живлення рентгенівської трубки здійснюється за допомогою блоку високої напруги «ИРИС», а її максимальна потужність становить 2кВт, в той час, як

робоча потужність дорівнює 1,5 кВт. Дифрактометр працює у режимі «на відбивання» рентгенівських променів від поверхні зразка. Керування дифрактометром та вивід даних здійснюється автоматично за допомогою комп'ютера. Допустиме граничне значення вакууму в камері становить 10^{-2} мм. рт. ст., а граничні кути зйомки від 2° до 58° по θ.

Дифрактометр складається з: високовольтного джерела живлення рентгенівської трубки, детектора, гоніометра, захисного кожуха, блоку управління і збору даних.

Забезпечено високу ступінь надійності та безпеки експлуатації, простоту в обслуговуванні та відтворюваність експериментальних даних при повторних дослідженнях.

2.1.2. Аналіз похибок визначення структурних параметрів

Достовірність отриманих структурних параметрів, а саме, положення першого максимуму структурного фактору, найімовірнішої міжатомної віддалі та координаційного числа визначається похибками.

Точність визначення положення першого максимуму СФ та його висоту будуть визначати інструментальні похибки (геометричні особливості високотемпературного рідинного рентгенівського дифрактометра), флуктуації інтенсивності та точність визначення кута гоніометра.

Юстування системи рентгенівська трубка-зразок-детектор рентгенівських квантів передбачає встановлення горизонталі, і точність її встановлення визначатиметься обмежувальними щілинами. Які в нашому випадку становлять 0,2 і 0,3 мм. Отже, внаслідок неточного визначення "нуля" гоніометра буде вносити систематичну похибку визначення положення структурних максимумів. Точність визначення кута гоніометра становить $0{,}01^{0}$. Якщо перейти від геометричних розмірів та кутових величин до оберненого простору, то отримаємо похибку положення першого максимуму

СФ, який для більшості досліджуваних речовин знаходиться поблизу значення 2,5Å^{-1}, буде становити 0,01Å^{-1}, що становить 0,5%.

Відносна похибка значення інтенсивності отриманої на експерименті буде рівна згідно методики запропонованої у [61, 62]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{N\tau_0}{T}}} \qquad (2.1.6)$$

де N – значення інтенсивності, τ_0 – мертвий час лічильника, T – експозиція.

Якщо в області першого максимуму інтенсивність була порядку 5000, то ε не перевищує значення 1,5%; в області великих значень хвильового вектора інтенсивності коливалося біля 400, що відповідає відносній похибці 5%. Відповідну похибку буде містити і структурний фактор розрахований із кривих інтенсивності.

Достовірність парної кореляційної кривої, яка розраховується за формулою та найімовірнішої міжатомної віддалі визначеної із неї визначаються точністю визначення СФ та межами інтегрування. Дослідження впливу другого фактору добре досліджене. Згідно робіт [63, 64] встановлено, що помилкові осциляції, зумовлені “ефектом обриву”, розміщуються симетрично відносно реального максимуму на відстанях $\Delta r = (2n + 0.5)\pi / q_{\max}$ (де q_{max} – верхня межа інтегрування, n – порядок максимуму).

2.2. Моделювання структури методом оберненого Монте-Карло

Оцінка термічного розширення речовин з допомогою дифракційних методів стає більш обґрунтованою якщо провести порівняння отриманих результатів з даними, які дають інші методи. Одним з таких методів і найближчих до методу дифракції Х-променів є метод компюторного моделювання. В останні роки, один з них, метод Монте-Карло набув широкого використання у багатьох сферах науки, адже з його допомогою можна розв'язувати задачі з фізики, математики, хімії, геології, економіки та з

інших сфер. Це метод моделювання випадкових величин з метою визначення характеристик їхнього розподілу [65]. Проте, для дослідження невпорядкованих систем використовують обернений метод Монте – Карло, алгоритм якого вперше запропонували наприкінці 80-их років минулого століття [66-67]. Методика моделювання базується на процедурі, яку ввів Н. – К. Метрополіс [68]. В ОМК, на відміну від звичайного методу Монте-Карло, для моделювання замість потенціальної енергії використовується СФ або ФРРА. У звичайному методі Монте-Карло спочатку генерують модель, а вже потім порівнюють її з експериментальними даними. В оберненому методі отримують модель шляхом порівняння її з експериментальними даними.

На сьогоднішній день ОМК - метод є найбільш затребуваним і найменш витратним для моделювання структури НС з використанням дифракційних даних. Використовуючи його, можна успішно відтворити структуру рідких [7-9] і аморфних систем [10-12]. В якості вихідних даних використовувалися СФ і ПФРА, отримані і розраховані власноруч.

Для початку процесу моделювання береться комірка, розміри якої підбираються таким чином, щоб модельна атомна густина дорівнювала експериментальному значенню густини. Переважно обирають кубічну гратку, на яку накладають періодичні граничні умови. У цій комірці знаходяться N атомів. Основна задача полягає у тому, щоб розмістити атоми таким чином, щоб правильно описати експериментальні структурні характеристики НС, котра моделюється.

У дисертаційній роботі побудова ОМК проведено на базі експериментального структурного фактора $a^e(S)$. Під час моделювання припущено, що експериментально отриманий структурний фактор $a^e(S_i)$, де i=1,…,K; містить тільки статистичні помилки, котрі мають нормальний розподіл. Вводиться параметр $a^m(S_i)$ – порахований модельний структурний фактор. Тоді $\varepsilon_i = a^m(S_i) - a^e(S_i)$ – різниця модельного і експериментального структурних факторів у кожній точці . Ймовірність такої різниці має вигляд:

$$p(\varepsilon_i) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma(S_i)} \exp\left(\frac{\varepsilon_i^{\,2}}{2\sigma^2(S_i)} \right) \qquad (2.2.1)$$

де $\sigma^2(S_i)$ – середньоквадратичне відхилення для нормального розподілу, який характеризує розподіл помилок в $a^e(S_i)$. Повну ймовірність для $a^m(S_i)$ знаходять за формулою:

$$P = \prod_{i=1}^{K} p(\varepsilon_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi \langle \sigma \rangle} \right)^K \exp\left(-\sum_{i=1}^{K} \frac{\varepsilon_i^2}{2\sigma^2(S_i)} \right),$$

$$\langle \sigma \rangle = \left(\prod_{i=1}^{K} \sigma(S_i) \right)^{\frac{1}{K}} \qquad (2.2.2)$$

Якщо в (2.3.2) зробити підстановку:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{K} \frac{\left[a^m(S_i) - a^e(S_i) \right]^2}{\sigma^2(S_i)} \qquad (2.2.3)$$

то отримаємо:

$$P \infty \exp\left(-\frac{\chi^2}{2} \right). \qquad (2.2.4)$$

Далі метою комп’ютерного моделювання є пошук мінімуму виразу для повної ймовірності. Ця процедура виглядає наступним чином:

1. Процедура моделювання відбувається з початкової конфігурації з періодичними граничними умовами. Атоми в комірці можуть розміщуватися довільним чином.
2. Обчислюється ПФРА для тієї ж вже існуючої конфігурації:

$$g_0^m(r) = \frac{n_0^m}{4\pi r^2 \Delta r \rho_0} \qquad (2.2.5)$$

де : n_0 – кількість атомів, що знаходяться на відстані в інтервалі від r і r+Δr від центрального атома, тобто від атома, котрий взято за початок відліку , так як усереднення проводиться по всіх атомах системи.

3. Розраховується структурний фактор моделі шляхом перетворення ПФРА згідно виразу:

$$a_0^m(S) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{S} \int_0^{R_{\max}} r(g_0^m(r) - 1)\sin(Sr)dr \qquad (2.2.6)$$

де R_{max} – максимальна відстань для якої порахована ПФРА. Причому, $R_{max} < L/2$, де L – розмір комірки.

4. Обчислюється різниця між експериментальним і модельним структурними факторами:

$$\chi_0^2 = \sum_{i=1}^{K} \frac{\left[a_0^m(S_i) - a^e(S_i)\right]^2}{\sigma^2(S_i)} \qquad (2.2.7)$$

Дане сумування ведеться по точках для яких є відомий експериментальний СФ, а $\sigma(S_i)$ визначає помилку при визначенні $a^e(S_i)$.

5. Проводиться зміщення одного атома на заданий крок у довільному випадковому напрямі. Далі обчислюється нова ПФРА системи $g_n^e(r)$, котра в подальшому буде використовуватися для отримання нового СФ моделі $a_n^m(S)$. Наступним кроком є визначити нев'язку системи:

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^{K} \frac{\left[a_n^m(S_i) - a^e(S_i)\right]^2}{\sigma^2(S_i)} \qquad (2.2.8)$$

6. Якщо $\chi_n^2 < \chi_0^2$, то зміщення атома приймається і нова конфігурація стає основною при наступному розгляді. Якщо ж $\chi_n^2 > \chi_0^2$, то зміщення приймається з імовірністю $p_{no}=\exp(-(\chi_n^2 - \chi_0^2)/2T^*)$. Параметр T^* - відіграє роль ефективної температури, тобто визначає здатність процесу мінімізації долати локальні мінімуми. З допомогою генератора випадкових чисел отримується число $0<u_n<1$. Потім проводиться порівняння : для $p_{no} > u_n$ зміщення приймається, якщо ж $p_{no} < u_n$, то таке зміщення не приймається і залишається стара конфігурація. Далі проводиться циклічне повторення алгоритму, починаючи з п'ятого пункту.

У результаті багаторазових ітерацій етапів 3-5 отримується атомна конфігурація, структурний фактор якої знаходиться у відповідності до експериментального СФ в межах похибки вимірювання. Крок атомних зміщень і параметр T^* вибираються так, щоб зберігалася статистика - з п'яти переміщень атомів вибиралося тільки одне. Процедура ОМК продовжується доти, поки величина χ^2 не перестане зменшуватися і почне флуктувати

навколо певного фіксованого значення. Отримується і якісне, і кількісне узгодження моделі з експериментальними даними. Коли це настає, то вважається, що отримана модельна система має таку конфігурацію, котра є відповідною даному СФ. Після цього можна проводити аналіз і давати оцінку щодо характеру розподілу і розміщенню атомів у просторі. Така процедура з незначними змінами може бути придатна для моделювання і на базі експериментальної ПФРА.

Однак, попри всі переваги ОМК, є один суттєвий недолік цього методу – це мала швидкість збіжності при мінімізації виразу типу (2.3.3) в порівнянні з іншими методами, в котрих застосовуються більш ефективні процедури для вирішення тих же задач. Також метод ОМК для своєї реалізації потребує проведення дифракційного експерименту з максимально можливою точністю.

2.3. Методика розрахунку вільного об’єму

Однією з важливих структурних характеристик речовин рідкого стану є наявність ВО та флуктуаційного (надлишкового) об’єму, останній з яких може впливати на топологічні та іншого роду характеристики НС. Тому їх розрахунок є важливим етапом для пояснення загальної картини теплового розширення загалом та дослідження структури зокрема.

Вільний об’єм, як одна з характеристик термічного розширення рідини, може бути оцінений наступними способами:

1. На основі експериментальних даних з густини.

$$V_f = V - V_a \qquad (2.3.1)$$

де V_f - вільний об’єм, а V_a - об’єм, зайнятий усіма атомами (атомний об’єм) і може бути порахований за формулою:

$$V_a = \frac{4}{3}\pi N R_a^3 \qquad (2.3.2)$$

Повний об'єм розплаву визначається згідно співвідношення:

$$V = \frac{N}{\rho_0} \tag{2.3.3}$$

де $\rho_0 = \frac{N_A d}{\mu \cdot 10^{-24}}$ Å^{-3} – середня атомна густина.

Таким чином, підставляючи (2.3.2) і (2.3.3) в (2.3.1), отримаємо кінцеву формулу для визначення вільного об’єму, використовуючи значення густини, отриманої експериментальним методом:

$$V_f = N(\frac{1}{\rho_0} - \frac{4}{3}\pi R_a^3) \tag{2.3.4}$$

Якщо ж (2.3.2) поділити на (2.3.3), отримаємо частку об’єму, що займають атоми в рідині:

$$\frac{V_a}{V} = \frac{4}{3}\pi\rho_0 R_a^3 \tag{2.3.5}$$

Для того, щоб розрахувати частку вільного об’єму, потрібно від загального об’єму рідини відняти частку об’єму, який займають атоми, що в цій рідині знаходяться:

$$\frac{V_f}{V} = 1 - \frac{V_a}{V} \tag{2.3.6}$$

Враховуючи (2.3.5), отримаємо:

$$\frac{V_f}{V} = 1 - \frac{4}{3}\pi\rho_0 R_a^3 \tag{2.3.7}$$

V_f - вільний об’єм, тобто такий об’єм, що є незайнятий атомами [69].

2. За допомогою комп’ютерного моделювання

Дані, які отримані з дифракційного експерименту, дозволяють усереднено розраховувати потрібні величини. Для більш точного опису і уявлення спостережуваної картини, використовують методи комп’ютерного моделювання, завдяки якому це реально здійснити.

Використовуючи вихідні дані моделювання структури, можна порахувати сумарний об’єм усіх порожнин, які утворилися в системі. Цей

об'єм V_h^m - ще можна інтерпретувати як об'єм дірок/порожнин, котрі в свою чергу, можуть перекриватися (рис. 2.1). Як видно з рисунка, вписані пробні сфери в порожнини можуть перекриватися, тому сумарний об'єм вписаних сфер V_h^m у випадку наявності порожнин великих розмірів будуть перекриваютися, і тому вільний об'єм розрахований за формулою (2.3.9) буде більшим за дійсний вільний об'єм.

$$V_h^m = \sum_{i=1}^{n} \frac{4}{3} \pi R_i^3 \qquad (2.3.8)$$

де R_i – радіуси вписаних сфер порожнин, змодельовані програмою, а n – їхня кількість.

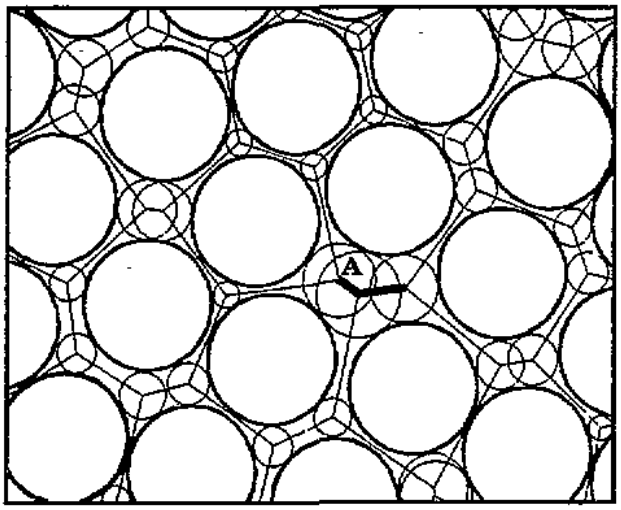


Рис. 2.1. Двовимірне зображення розміщення атомів і порожнин.

Ступінь перекриття вписаних в порожнини сфер можна оцінити використовуючи співвідношення:

$$V_f = V_c - \frac{4}{3} \pi N R_a^3 \qquad (2.3.9)$$

де V_c - об'єм комірки, в якій розміщується атоми з урахуванням атомного радіусу.

Висновки до розділу 2

1. Оскільки з дилатометричних методів складно оцінити взаємозв'язок між особливостями структури і термічними властивостями металевих розплавів, як це зазвичай робиться у випадку кристалічних тіл, тому було звернуто увагу на прецизійність експериментальних досліджень структури з малим кроком по температурі. Умови проведення експерименту та методи обробки отриманих експериментальних даних давали змогу отримувати середні міжатомні відстані з точністю $\Delta r = \pm 0{,}02$ Å.

2. В розділі обґрунтовано, що для детальнішої оцінки термічного розширення речовин, слід провести порівняння отриманих результатів дифракційних вимірювань з даними, які дає метод комп'ютерного моделювання, зокрема для дослідження НС було використано обернений метод Монте – Карло.

3. Відзначено, що однією з важливих структурних характеристик речовин рідкого стану є наявність ВО та флуктуаційного (надлишкового) об'єму, останній з яких може впливати на топологічні та іншого роду характеристики НС. Тому їх розрахунок є важливим етапом для пояснення загальної картини теплового розширення загалом та дослідження структури зокрема.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ РІДКИХ IN, SN, BI, GA МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ Х- ПРОМЕНІВ.

3.1. Результати досліджень рідкого індію

Індій знаходиться у третій групі періодичної таблиці елементів і володіє металічними властивостями. Однак, якщо характеризувати його структуру та властивості загалом, то можна відзначити, що в нього вже проявляються передумови до погіршення металічних властивостей. Зокрема, СФ хоч і не виявляє побічних максимумів, і напротивагу СФ міді, алюмінію чи інших щільноупакованих металів все таки виявляє деяку асиметрію. Також слід відзначити, що індій є єдиним із металів, що у кристалічному стані володіє ГЦК- граткою Інакше кажучи, можна стверджувати, що в цьому металі вже починають виявлятися перші ознаки переходу до напівметалічного стану.

Структура рідкого індію досліджувалась багатьма дослідниками, проте повного розуміння структурних змін, які відбуваються за зміни температури на сьогодні ще не існує. У ранніх дослідженнях було встановлено, що поблизу точки плавлення найбільш імовірна міжатомна відстань знаходиться в межах між 3,13 Å і 3,30 Å. [70 - 73]. У роботі [72] було зроблено висновок про те, що розподіл атомів у рідкому індію можна описати моделюю твердих сфер зі щільністю упаковки 0,45; що є значно менше в порівнянні з твердою фазою, для якої цей параметр становить 0,74. Така щільність відповідає твердій сфері діаметром D=2.86 Å. Слід відзначити, що така висока щільність не може існувати в рідкому стані для будь-якого типу рідин, включаючи і переохолоджені розплави. Видно, що найбільш імовірна відстань між атомами r_1 і координаційне число зменшуються з підвищенням температури. Ці зміни, як і передбачалося, є наслідком появи надлишкового або вільного об’єму, що утворюється у рідині.

У недавніх роботах [74, 75] був також зроблений висновок про те, що збільшення температури призводить до зменшення найбільш імовірної

міжатомної відстані для таких металів, як індій, олово, цинк та алюміній; тобто виявляється аномальна поведінка Така закономірність пояснена збільшенням вільного об’єму в рідині і перебудовою кластерів з великим координаційним числом і з більшими відстанями між атомами у першій координаційній сфері у кластери з малим координаційним числом і малими міжатомними відстанями, що в свою чергу, збільшує вільний об’єм у розплаві. Аналогічні результати описано і в роботі [76] для рідкого олова, у якій теплове розширення рідкого олова пояснено в основному за рахунок збільшення вільного об’єму порожнин без збільшення атомних відстаней.

Таким чином до сьогоднішнього часу ще немає чіткого розуміння співвідношення між результатом теплового розширення і спостережуваними змінами параметрів структури з температурою, як це має місце для кристалічних тіл. З цієї причини проведено дослідження взаємозв’язку структурних змін рідкого індію, спричинених нагріванням і на основі цього знайти підстави для пояснення механізму теплового розширення. Дані про поведінку закономірності теплового розширення дадуть додаткову інформацію про характер температурних змін атомної структури.

На рис. 3.1. показані структурні фактори рідкого індію за різних температур. Для дослідження були обрані температури в межах від 440К до 940К, причому температура змінювалася з кроком 20К - 60К. Видно, що зміна температури призводить головним чином до зміни висоти першого піку СФ і майже не впливає на його положення. Це свідчить про те, що в першу чергу відбувається топологічне розупорядкування структури без істотних змін міжатомних відстаней.

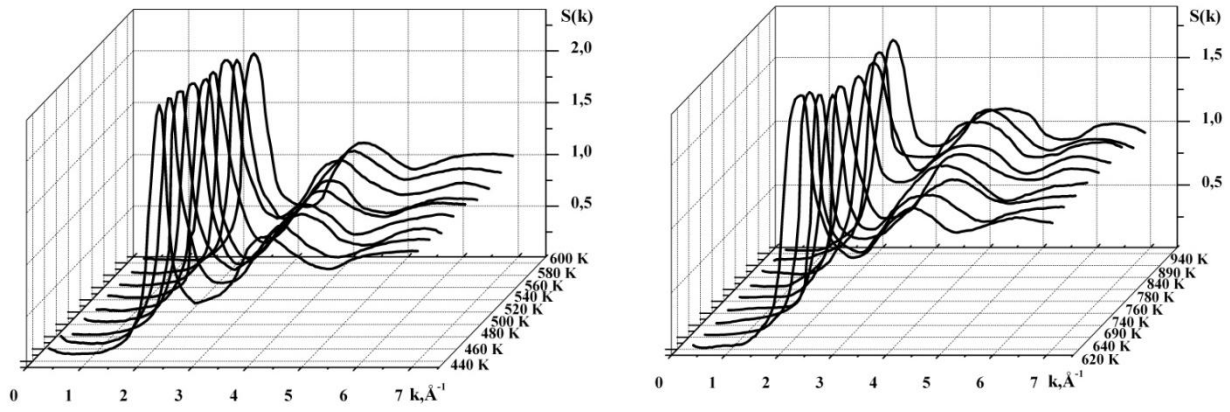


Рис.3.1. Структурні фактори рідкого індію за різних температур.

Зокрема, у температурному інтервалі 440-700 К спостерігається значне зменшення висоти першого максимуму (рис. 3.2.), а за температур, вищих за 700К, його висота практично вже не змінюється.

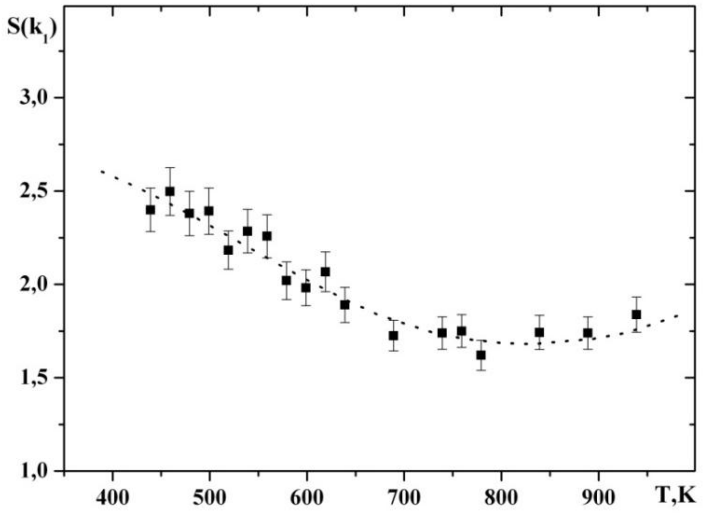


Рис. 3.2. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого індію.

У рамках моделі твердих сфер такі зміни висоти першого максимуму СФ можна пояснити за рахунок зменшення щільності упаковки і збільшення міжатомних відстаней, але такого збільшення нами не виявлено [77].

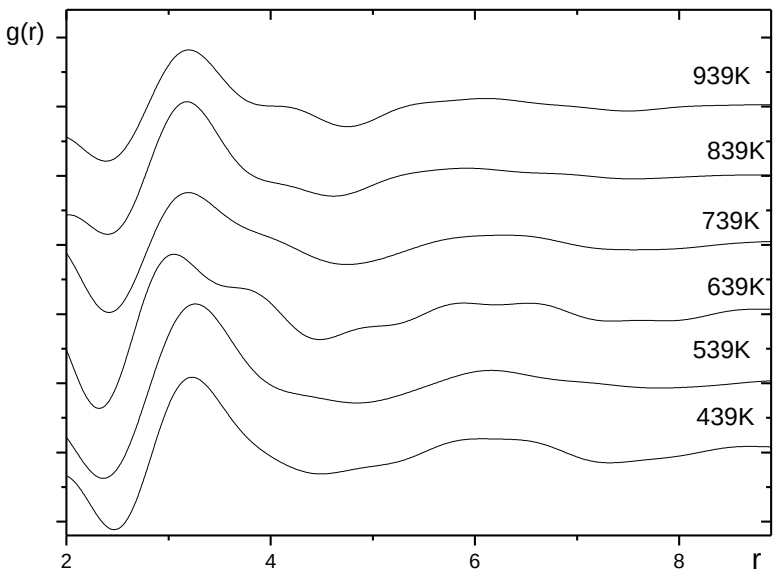


Рис. 3.3. ПКФ рідкого індію при різних температурах

Температурні зміни спостерігаються і на парних кореляційних функціях (рис. 3.3). Видно, що положення головного максимуму змінюється дуже мало, але профіль його є сильно чутливий до температури, а особливо права вітка цього максимуму. Суттєва відмінність профілю головного максимуму від кривої Гауса не дає змоги використовувати лише зміну положення піка для оцінки термічних характеристик. Тому поряд з аналізом найбільш імовірних відстаней використовувались середньоарифметичні і середньоквадратичні віддалі. Як видно з рис. 3.4., ці структурні параметри неоднаково змінюються у досліджуваному інтервалі температур. Зокрема, при температурах, нижчих за 650К спостерігається зменшення найбільш імовірних і середніх міжатомних відстаней. При вищих температурах ці параметри зростають. Однак, спостережувані закономірності не є чітко вираженими і зміни цих параметрів дуже близькі до інтервалів достовірності експериментальних вимірювань.

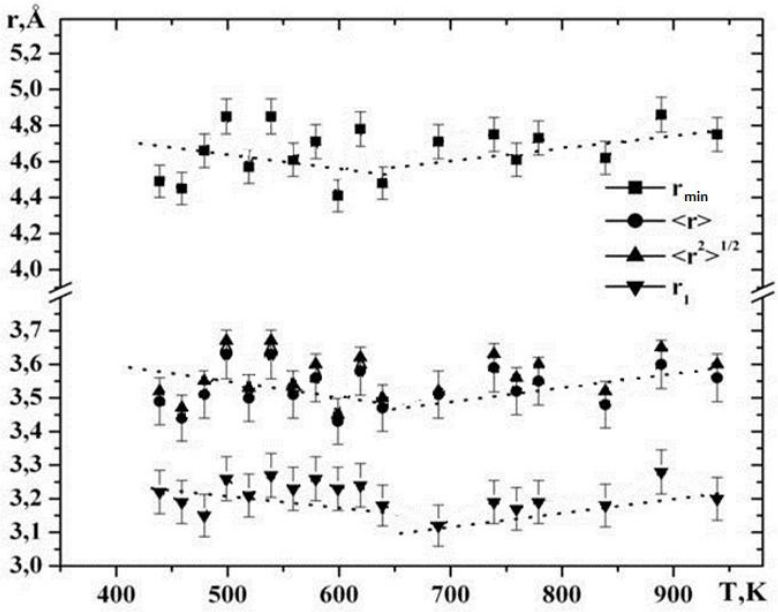


Рис. 3.4. Температурна залежність міжатомних відстаней.

Зменшення міжатомних відстаней одночасно зі зменшенням густини можливе у разі збільшення вільного об’єму в рідині.

Для детальнішого дослідження спостережуваних змін структурних параметрів рідкого індію розраховувались коефіцієнти теплового розширення з використанням раніше розглянутих співвідношень.

Як видно з рис. 3.5., КТР розрахований з температурної залежності міжатомних відстаней (локальний коефіцієнт теплового розширення) змінює свій знак з негативного на позитивний. У той же час макроскопічний КТР, який розрахований на основі температурної залежності густини позитивний у всьому діапазоні температур. Зазначена температурна залежність міжатомних відстаней і КТР дозволяють зробити припущення щодо структурних перетворень у рідкому індію, що викликані зміною температури. На основі отриманих результатів можна сказати, що ці зміни відбуваються в межах першої координаційної сфери і не можуть вважатися фазовим переходом. Однак, є зрозумілим, що зміни в ближньому оточенні зумовлюють перетворення в атомному розподілі та на більших віддалях.

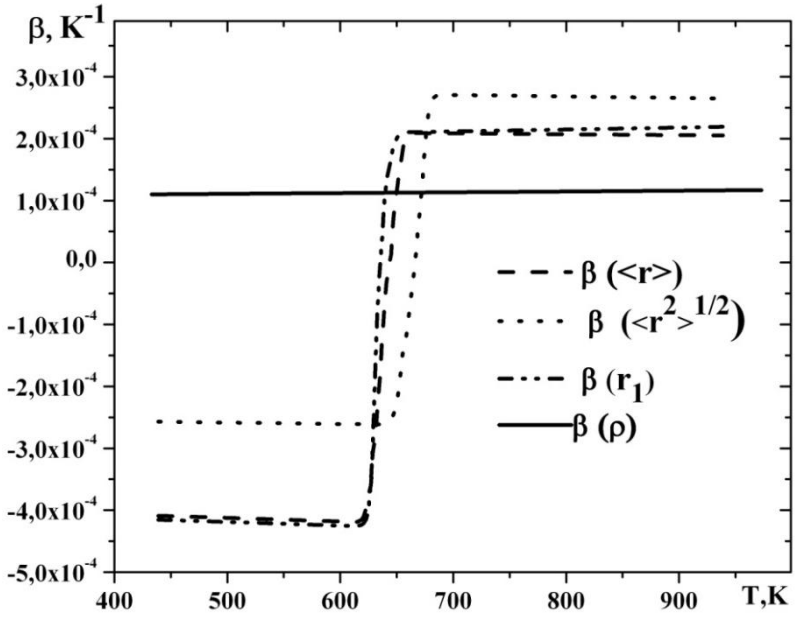


Рис. 3.5. Температурна залежність коефіцієнта теплового розширення рідкого індію.

3.2. Температурна залежність структури рідкого олова

Олово знаходиться у четвертій групі періодичної таблиці елементів і є сусідом індію.Таке положення цього хімічного елемента вказує на те, що його металічні властивості повинні бути менш виражені, ніж у індію. При температурах, близьких до температури плавлення олово володіє ОЦТ – граткою, щільність упаковки якої є меншою, ніж у індію. У рідкому стані олово має подібну структуру, як і у кристалічному стані за високого тиску. При збільшенні тиску збільшується частка металічних зв'язків, що приводить до переходу від 6 до 8 атомів у першій координаційній сфері. Також наявні змішані іонно – ковалентні зв'язки, за допомогою яких формуються утворення подібні тетраедру $(Sn^4)^{4-}$ [63]. Таким чином високотемпературна модифікація структури олова передбачає зміну типу атомного розподілу після переходу у рідкий стан.

У роботі [64] було проведено рентгеноструктурний аналіз Sn у широкому температурному діапазоні – від 300 до 1700^0 С, який показав, що ближнє атомне упорядкування у розплаві зберігається навіть при дуже великих

перегрівах, а дифракційні ефекти чітко проявляються до великих векторів розсіяння (~130 нм$^{-1}$). Перший пік СФ рідкого Sn характеризується сильно вираженою асиметрією, котра не зникає навіть за високих температур. Збереження при високих температурах двох піків ФРРА і низькі значення координаційних чисел свідчать про напрямлений характер міжатомної взаємодії у рідкому олові. Аналіз інших робіт зі структури рідкого олова вказує, що структура цього елемента в рідкому стані відрізняється від щільно упакованого атомного розподілу, характерного для типових металів і мікронеоднорідність ближнього порядку є досить стабільною у широкому інтервалі температур завдяки збереженню ковалентних зв'язків [78, 79].

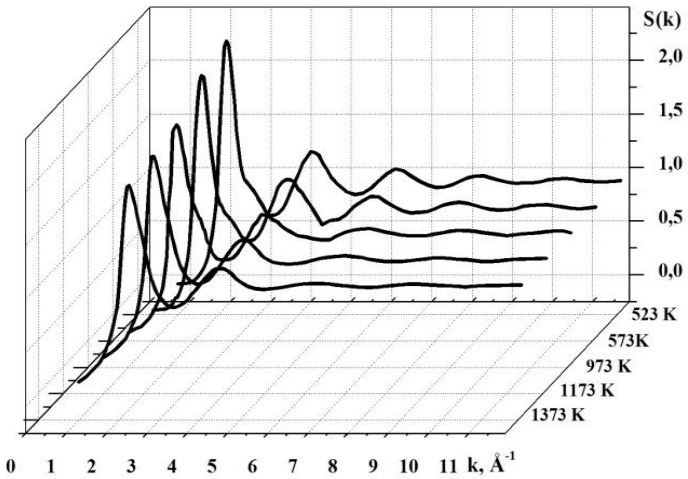


Рис. 3.6. Структурні фактори рідкого Sn при різних температурах.

Також можна стверджувати про деяку розбіжність у структурних параметрах, отриманих різними авторами і найбільше у значеннях координаційних чисел. Розглядаючи широкий інтервал структурних досліджень автори звертають мало уваги на динаміку зміни структурних параметрів і аналізуються в основному зміни максимумів функцій атомного розподілу і площ під ними, тоді як зміна ступеня асиметрії головного максимуму СФ, середньоарифметичних і середньоквадратичних відстаней не розглядаються взагалі, або розглядаються дуже мало.

Отримані нами СФ розплавленого олова показані на рис.3.6., і виявляють кінетику температурних змін. Найбільш чутливим до температури виявились

висота першого максимуму і профіль правої вітки, на якій замість асиметрії, характерної рідкому індію, зявляється побічний максимум у вигляді напливу. Саме цей наплив свідчить про неповну перебудову структури після плавлення, а зменшення висоти першого максимуму (рис. 3.7.) вказує на термічне розупорядкування, яке може бути пов'язане зі зменшенням розмірів кластерів (рис. 3.8), зростанням віддалі між атомами за рахунок теплового розширення і збільшенням частки вільного об'єму. Важливо зазначити, що значний вплив на ці процеси мають залишкові ковалентні зв'язки.

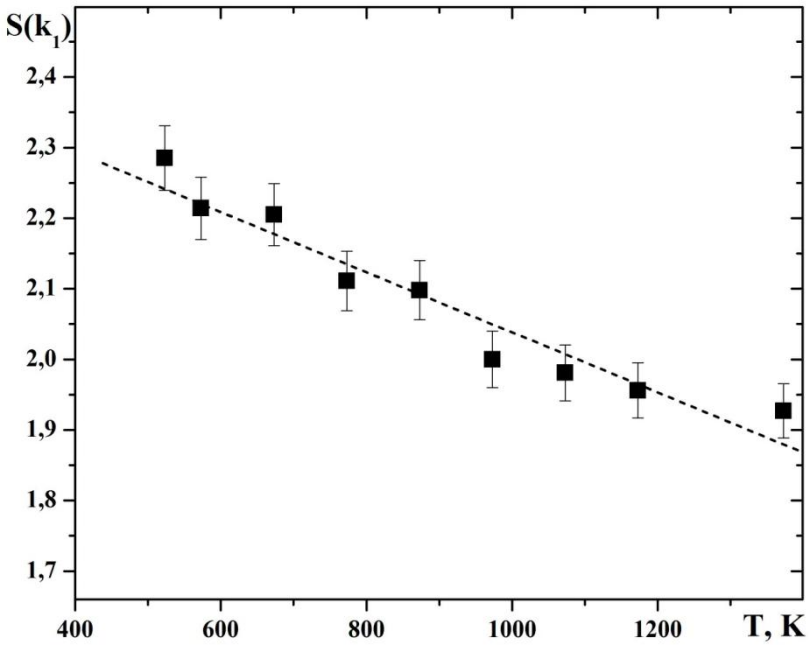


Рис. 3.7. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого олова.

Важливо відзначити, що представлені графічно температурні залежності основних структурних параметрів виявляють не однотипний характер температурних змін, а декілька. Наприклад, на першому після плавлення інтервалі розмір кластера зменшується різко, а на другому виявляє значно менші зміни (рис. 3.8). Якісно аналогічні залежності спостерігаються і на температурних залежностях інших параметрів (рис. 3.9; 3.10), крім висоти першого максимуму.

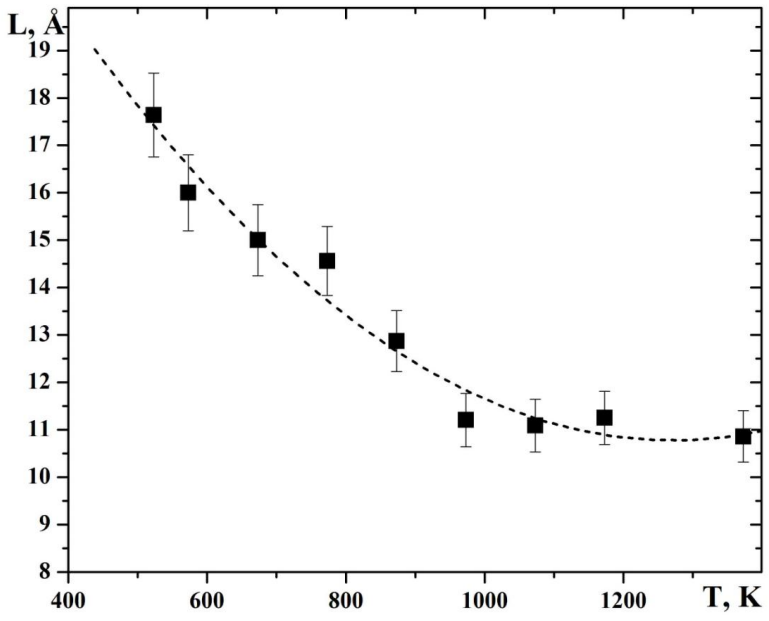


Рис. 3.8. Температурна залежність розміру кластера рідкого Sn

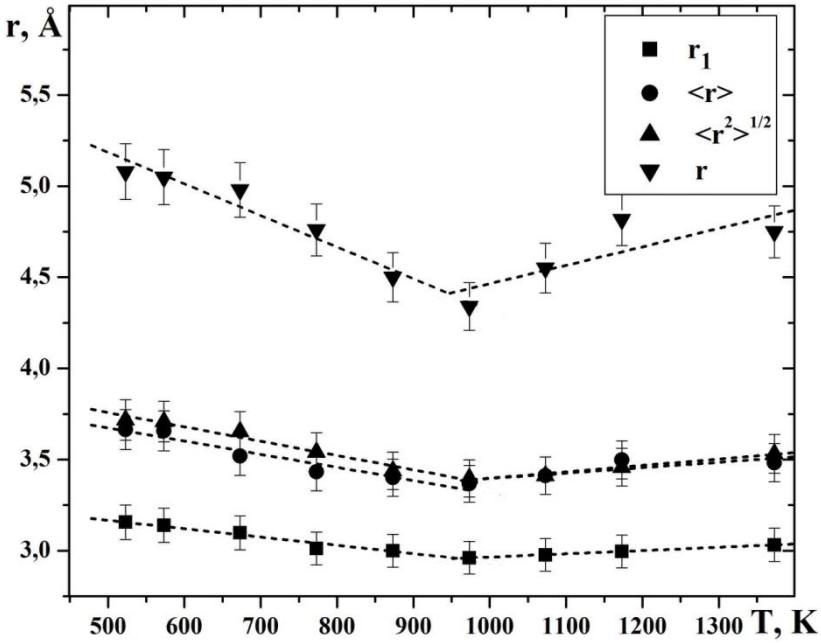


Рис. 3.9. Температурна залежність головних міжатомних відстаней рідкого Sn

Аналізуючи температурну залежність головних міжатомних відстаней та розрахованих їх середніх значень для рідкого олова можна зауважити, що зі збільшенням температури після точки плавлення до 900 К значення цих віддалей і радіуса першої координаційної сфери зменшуються. При цьому також зменшується і розмір кластера. Це дозволяє припустити, що при

зменшенні розмірів кластерів внаслідок температурного розу порядкування зростають сили міжатомного зв'язку, що і призводить до зменшення відстаней до найближчих сусідів і до від'ємного КТР розплаву в межах першої координаційної сфери (рис. 3.9). При зменшенні розмірів кластерів може зростати вільний об'єм, а при ущільненні атомного розподілу внаслідок поступового руйнування залишкових направлених зв'язків він зменшуватиметься. Ці дві тенденції конкурують і суттєво впливають на значення КРТ.

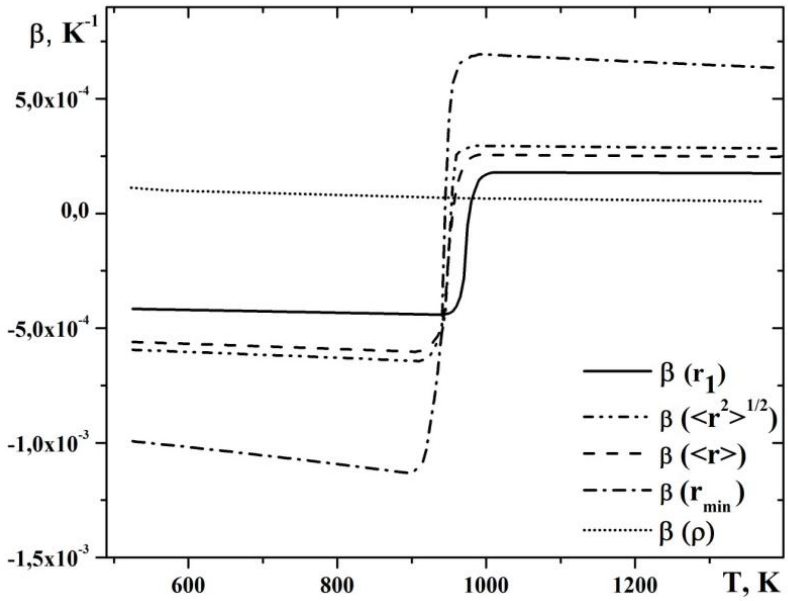


Рис. 3.10. Температурні залежності КТР рідкого Sn

При температурах, вище за 900 К частка залишкових ковалентних зв'язків стає малою і вони не можуть забезпечити процес подальшого дроблення кластерів. За таких умов теплова енергія, яку отримує розплав при зростанні температури вже призводить до зростання основних міжатомних відстаней у кластерах, що і відображається на отриманих експериментальних залежностях. Результатом таких змін на рівні ближнього порядку є зміна знаку КТР з негативного на позитивний (рис. 3.10).

3.3. Результати досліджень структури та механізму теплового розширення рідкого галію

Ступінь металічності галію зменшується порівняно з індієм і оловом, а його СФ характеризується напливом на праві вітці головного максимуму, як і для олова. Встановлено, що після плавлення у значному інтервалі температури існують молекули Ga_2 , які значним чином впливають на структуру розплаву не лише після плавлення, а також і при вищих температурах [80]. Слід відзначити, що після плавлення густина галію зростає, що не є типовим явищем для більшості металів.

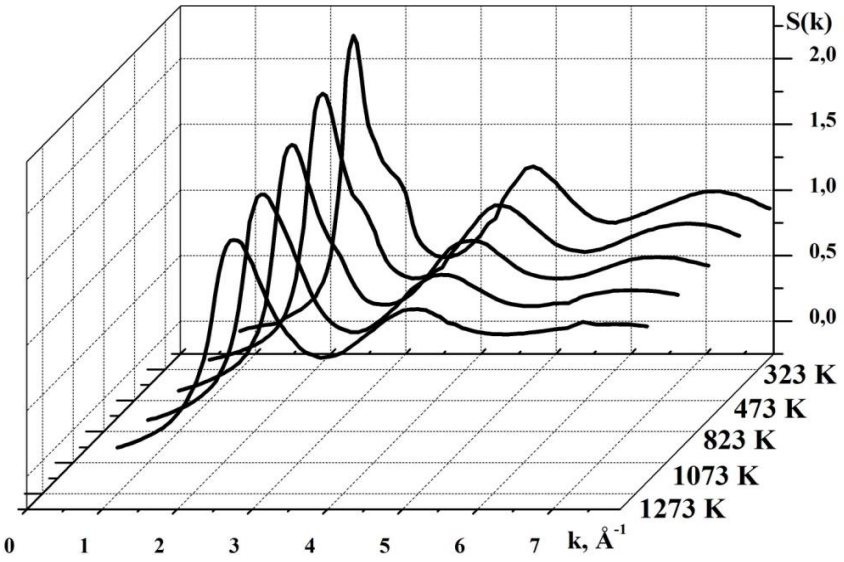


Рис.3.11. СФ рідкого Ga за різних температур.

На рис.3.11. наведено СФ галію за різних температур, які відображають вже відзначені особливості, а саме присутність побічного максимуму на правій вітці головного максимуму СФ. Також видно, що висота першого максимуму є чутливою до температурних змін. При зростанні температури вона монотонно зменшується у всьому температурному інтервалі (рис. 3. 12).

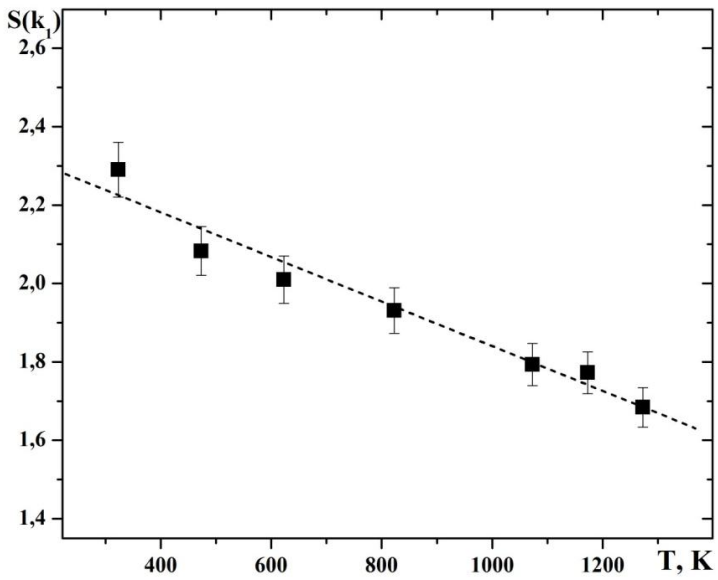


Рис.3.12. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого галію

Зменшення висоти першого максимуму СФ (рис. 3.12.) може свідчити про зменшення щільності упаковки атомів або така залежність пов'язана зі зростанням частки вільного об'єму без зміни щільності атомного розподілу на рівні найближчих сусідів. Температурна залежність верхньої межі першої координаційної сфери є практично паралельною до осі абсцис лінією і таким чином передбачає існування невеликого значення КТР (рис. 3.13).

Інший структурний параметр – відстань до найближчих сусідів показує незначне лінійне зростання і не заперечує існування позитивного КТР. Але, враховуючи те, що форма головного максимуму ПКФ виявляє досить складний профіль, то необхідно врахувати також і температурну залежність інших міжатомних віддалей. Додатковою причиною цього також є те, що особливості концентраційної залежності положення першого максимуму ПКФ у даному випадку сильно залежить від точності визначення цього параметра.

Як видно з рис.3.13, значення середньоквадратичної і середньоарифметичної відстаней є близькими і виявляють спочатку зростання, а після температури 825 К зменшення. Координаційне число з температурою зменшується, то з урахуванням залежностей середньої та

середньоквадратичної віддалей можна стверджувати, що на першому температурному інтервалі має місце зростання вільного об’єму, тоді як на другому інтервалі він зменшується.

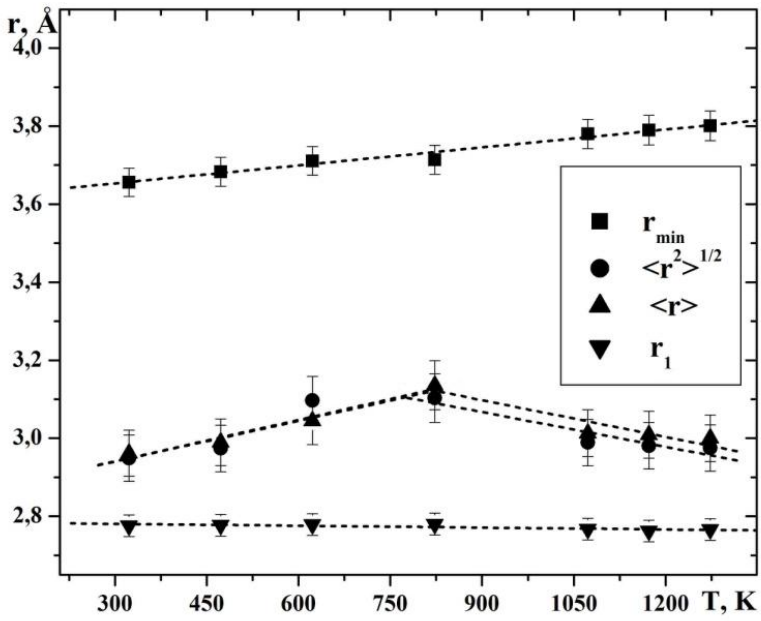


Рис.3.13. Температурні залежності головних міжатомних відстаней рідкого Ga.

Розмір кластера, так само як і у випадку інших рідких металів лінійно зменшується (рис. 3.14) і свідчить про топологічне розупорядкування структури. При такому зменшенні розміру кластера зростають сили міжатомної взаємодії завдяки більшому впливу ефективних сил поверхневого натягу кластера, які при зменшенні розмірів кластерів зростають, але зростання температури безпосередньо призводить до збільшення міжатомних відстаней. Таким чином, маємо два конкуруючі фактори, які визначатимуть поведінку КТР. Крім того, зменшення розміру кластера також впливатиме і на значення вільного об’єму.

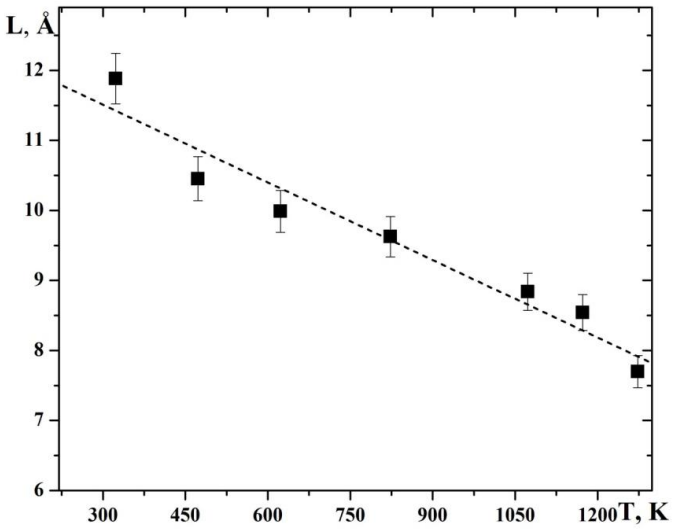


Рис. 3.14. Залежність розміру кластера від температури для рідкого Ga.

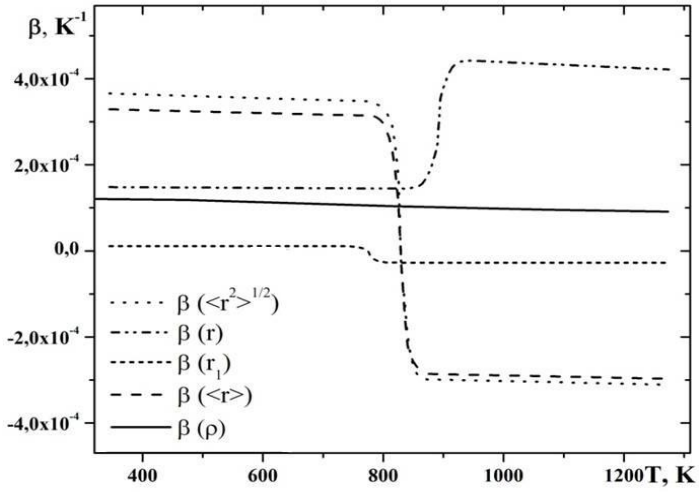


Рис. 3.15. Температурна залежність КТР рідкого Ga

У роботі [81] методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру чистого Ga, в якій виявлено збільшення міжатомних відстаней зі зростанням температури. За даними цієї роботи у межах першої координаційної сфери значення КТР $\beta=4{,}8\cdot10^{-5}K^{-1}$. Використовуючи термомеханічний аналіз [82], у діапазоні температур 300 – 530 К отримані значення КТР, які співмірні з попередніми результатами ($\beta=4{,}5\cdot10^{-5}$ K^{-1}).

Загалом, з отриманих даних випливає, що КТР рідкого галію є додатнім у інтервалі температур до 825 К, а при вищих температурах стає негативним. Ця закономірність відображає той факт, що при певній температурі завершується руйнування напрамлених зв’язків між деякою частиною атомів галію, тому розплав починає зменшувати свій об’єм.

3.4. Структура і теплове розширення рідкого Bi

Вісмут належить до елементів, металічні властивості яких дещо менше виражені ніж у таких типових металів таких як Al, Ni, Cu та інші. Серед досліджуваних нами однокомпонентних розплавів Bi володіє найменш вираженими металічними властивостями. У твердому стані він має рихлу упаковку (структура ромбоедрів з віссю симетрії третього порядку). Структура складається з двох взаємопроникних гранецентрованих підграток, одна з яких зміщена на невелику величину від положення рівноваги [83]. У разі плавлення є певний діапазон температур, коли розташування атомів в рідкому Bi намагається бути більш щільно упакованим, ніж в твердому стані, що є причиною аномальної зміни параметрів структури. Ця трансформація структури супроводжується невеликим збільшенням густини рідкого вісмуту за температур, близьких до точки плавлення.

Структура рідкого Bi добре вивчена, і більшість дослідників [84, 85] вказують, що цей елемент має іншу структуру, ніж щільно упаковані метали. Основна відмінність полягає в наявності плеча на правій стороні структурного фактора і меншого числа найближчих сусідів, що за результатами різних авторів знаходиться в межах діапазону 7,5-9,0 за температур, які є близькими до температури плавлення. Існує кілька моделей, які описують структуру рідкого Bi, а також інших напівметалевих сполук з урахуванням подвійної [86, 87], спотвореної [88-90] і квазікристалічної структури [91]. Поки що не є повністю зрозумілим, яка з них краще описує реальну структуру рідкого Bi і здатна пояснити поведінку теплового розширення.

У роботах [92, 93] зміна структури Bi протягом процесу переходу рідина – переохолоджена рідина – твердий стан була вивчена в інтервалі температур 520-510 К за допомогою методу енергетичного сканування X - променями. Було запропоновано припущення, що існує деякий передкристалічний стан зі структурою ромбоедрів, але не такий, як був перед переходом до кристалічної фази. Результати дослідження структури

знаходяться у відповідності з результатами вимірювань фізичних властивостей і в першу чергу з температурною залежністю густини, яка зменшується на 3,35% при плавленні. В іншому дослідженні показано [94], що у вищому температурному діапазоні (548-528K) немає будь – яких структурних змін, які б вказували на підготовку до кристалізації. У зв'язку з цим виникає потреба у детальному вивченні структури рідкого вісмуту, а особливо його температурної залежності.

Експериментальні результати (рис. 3.16, 3.17) виявляють значну чутливість до температури у температурному діапазоні (573-1223 K) і в діапазоні існування переохолодженої рідини (522-512 K). Причому, найбільшу чутливість до температури виявляють висоти СФ і ПКФ, а також їхні побічні максимуми (рис. 3.18). Менш чутливою до температури є найбільш імовірна міжатомна відстань r_1, яка має тенденцію до зменшення з ростом температури, тобто спостерігається залежність, яка є протилежною до відповідної залежності у твердому стані.

Інші особливості спостерігаються для переохолодженого рідкого вісмуту (рис. 3.17.(б)), який був детально вивчений у [92] за допомогою методу сканування енергодисперсної дифракції рентгенівських променів. Перший максимум має два плеча, зокрема, які трансформуються за зміни температури. А саме: перший з них зростає, а другий зменшується.

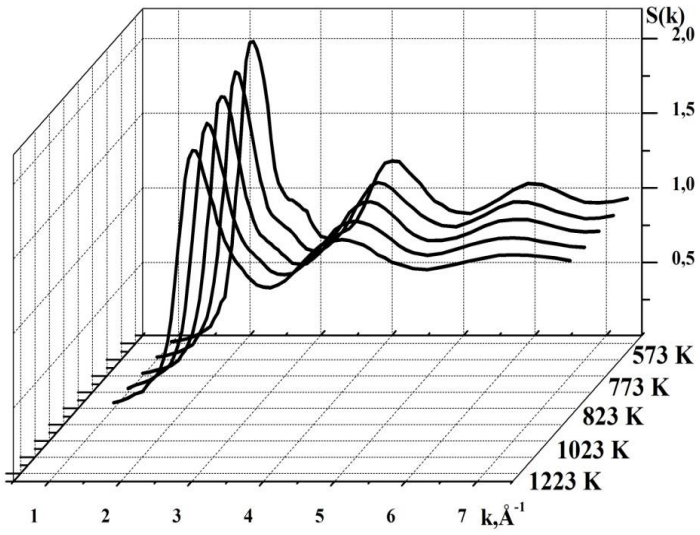
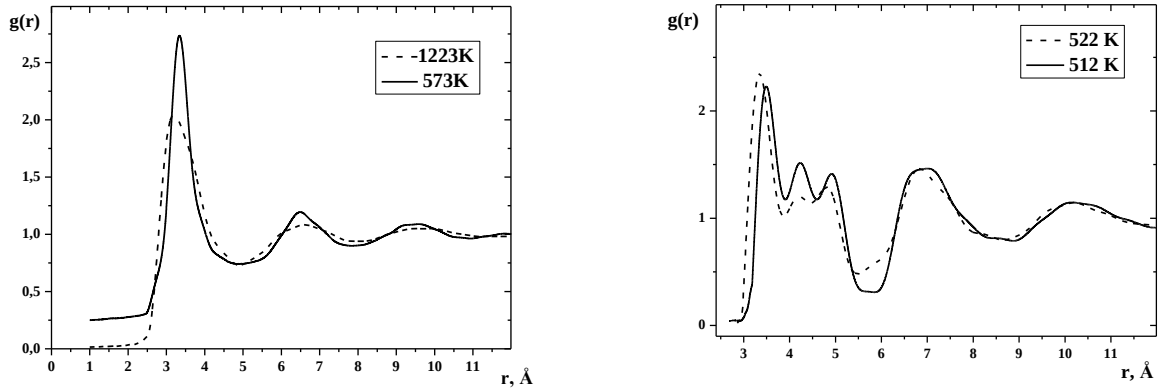


Рис. 3.16. СФ рідкого вісмуту за різних температур



а б

Рис. 3.17. Вплив нагрівання(а) і переохолодження (б) на атомний розподіл рідкого Bi.

Головний максимум плавно зменшує свою висоту і зміщується в сторону більших відстаней. Тому у випадку з переохолодженим станом спостерігається аналогічна поведінка, як і для рівноважної рідини.

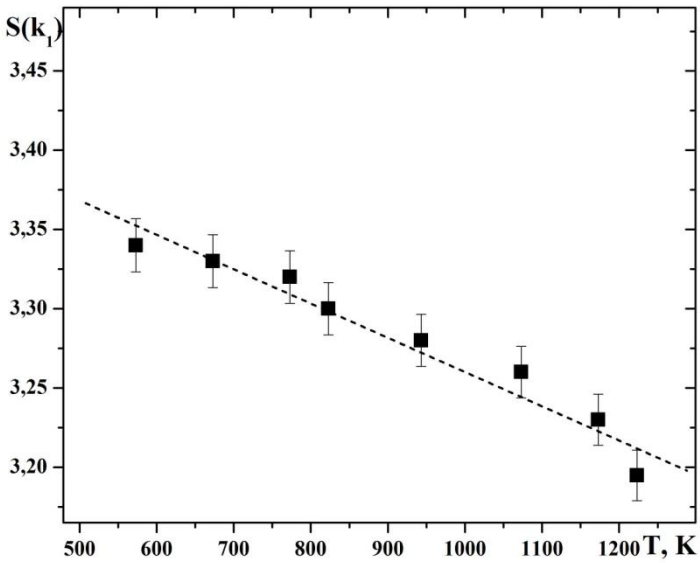


Рис.3.18. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого вісмуту.

Висота першого максимуму СФ повільно знижується і вказує на те, що щільність атомної упаковки не так швидко зменшується, як для перед тим розглянутих рідких металів.

Залежність параметра r_1 від температури виявляє незначне лінійне зменшення у широкому діапазоні температур (рис. 3.19). Аналогічна залежність спостерігається і для переохолодженого розплаву. Верхня межа першої координаційної сфери також практично не змінюється у всьому інтервалі температур. Зокрема, цей параметр спочатку виявляє деякий ріст, а при вищих температурах починає спадати. Це дає можливість стверджувати, що структура ближнього порядку рідкого вісмуту є відносно стабільною у широкому інтервалі температур.

Не набагато відрізняються від вже відзначених температурних залежностей також і залежності віддалей $<r_1>$ і $\sqrt{<r_1^2>}$ від температури.

Для цих структурних параметрів також за більш високих температур спостерігається незначне зниження. Таким чином, при плавленні і подальшому нагріванні структура вісмуту зазнає певних перетворень.

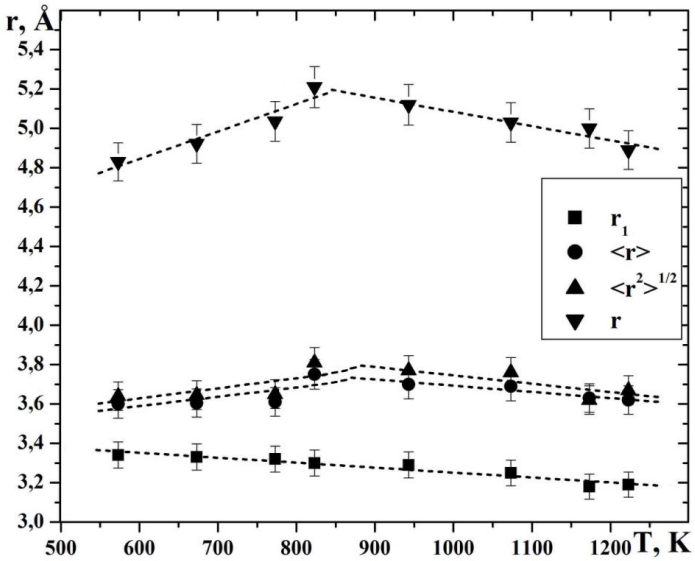


Рис. 3.19. Температурна залежність міжатомних відстаней рідкого вісмуту.

Наші дані, а також результати досліджень інших авторів дають змогу вважати, що спостерігається ущільнення атомного розподілу завдяки розриву напрамлених зв'язків, які ще існують після плавленя у певному інтервалі температур. У процесі переходу з твердого стану в рідкий перебудова ближнього порядку є значною і пов'язана зі зменшенням частки вільного об'єму. Після досягнення цієї точки середня міжатомна відстань та радіус першої координаційної сфери зменшуються, що свідчить про іншу теплову поведінку структури розплавленого металу. Аналогічна залежність спостерігається і для координаційних чисел.

Отримані результати дозволили нам вважати відстані $<r_1>$ і середньоквадратичні міжатомні відстані $\sqrt{<r_1^2>}$ як чутливіші характеристики змін структури у разі плавленні вісмуту порівняно з найбільш імовірними міжатомними відстанями. Більш ясно це випливає з аналізу коефіцієнта об'ємного теплового розширення.(рис. 3.20.)

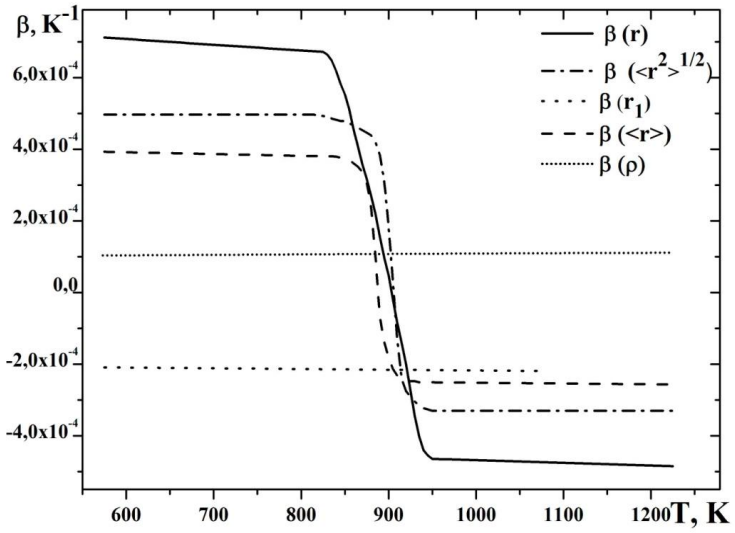


Рис. 3.20. Температурна залежність коефіцієнта теплового розширення рідкого Bi.

Як видно на рис. 3.20. КТР, розрахований з температурної залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней $\beta(r_1)$, є негативним у всьому інтервалі температур. Отримані результати узгоджується з даними роботи

[95], у якій автори відзначили, що рідкі метали мають негативний КТР у широкому температурному інтервалі і теплове розширення рідин можна пояснити збільшенням вільного об’єму на межі першої та другої координаційної сфер.

КТР розплавленого вісмуту виявляє позитивне значення в певному температурному інтервалі після плавлення, якщо замість температурної залежності r_1 використовували середньоарифметичну і середньоквадратичну відстані. В цьому температурному інтервалі розплав володіє структурою, яка до деякої міри відносно термічного розширення поводить себе близько кристалічнх тіл. Цілком іморно, що причиною цього є наявність значної частини мікрообластей з направленим зв’язком, які в структурному відношенні є близькі до кристалічних тіл. Стабільність такої структури є досить великою і частка вільного об’єму за рахунок ущільнення атомного розподілу ще є не настільки великою, щоб він забезпечував від’ємне значення КТР. Після того, як відносна кількість таких структурних одиниць зростає і вони вже не можуть визначати температурну поведінку розплавів, відбувається скачко подібний перехід до іншого структурного стану, для якого КТР стає негативним. Збільшення міжатомних відстаней компенсується зменшенням вільного об’єму, що визначає КТР та його температурну залежність.

На відміну від рівноважного розплаву, теплове розширення для переохолодженого Bi не виявляє області з позитивним значенням коефіцієнта теплового розширення. У разі охолодження середня міжатомна відстань зменшується за рахунок утворення метастабільних кластерів з більш упорядкованим розподілом атомів.

3.5. Порівняльні характеристики In, Sn, Ga та Bi.

Досліджувані нами об’єкти виявляють менше металічні властивості, ніж типові метали. Про це свідчать основні характеристики, які визначають ступінь металічності – потенціал іонізації, питома електропровідність, висота першого максимуму СФ, його асиметричність та інші (табл.3.1). Не дивлячись на те, що ці елементи знаходяться поруч у періодичній таблиці елементів і їхня структура у кристалічному стані не є щільно упакованою, як у металів з ГЦК, ГЩУ та ОЦК-гратками, а КЧ є менше, ніж 12, між ними існують і деякі відмінності [96]. Зокрема, подвійні діаграми стану систем, утворених цими напівметалами, не виявляють значних інтервалів розчинності у твердому стані, а утворюють евтектики, інтерметаліди і навіть з інтервалом незмішування компонент у рідкому стані. З таблиці 1 видно, що ступінь металічності є найвищим у індію і зменшується при переході до галію, олова та вісмуту. Результати досліджень у рідкому стані вказують, що ступінь топологічної впорядкованості у розподілі атомів є нижчим, ніж у типових металах, таких як наприклад, Al, Cu, Pb та інші [97]. Проявом цього є наплив на правій вітці першого максимуму СФ, який пов’язують з існуванням залишкових напрямлених зв’язків у деякому температурному інтервалі після плавлення [98]. Ці елементи, на відміну від щільноупакованих металів, крім індію, не можуть бути задовільно описані моделлю твердих сфер, яку вважають ідеальною моделлю рідкого стану. Враховуючи те, що дані елементи завдяки своїй рихлій структурі в твердому стані володіють дещо більшим вільним об’ємом, ніж типові метали, то можна очікувати, що після плавлення цей об’єм буде певним чином впливати на температурну залежність структурних параметрів і на КТР. Як видно з отриманих нами результатів структурних досліджень такі зміни спостерігаються для головних структурних параметрів і КТР.

Таблиця 3.1. Структурні параметри і властивості досліджуваних металів

	d, *г*/см^3	**U_{ion}, eV**	**ρ, nOm·m**	**КЧ**	**$\Delta\beta\cdot10^{-4}$, K^{-1}**	**ΔV/V**	**ΔV/V-1, %**	**$S(k_1)$**	**$\Delta S_1/\Delta S_2$**
In	7,28	5,76	331	11,6	6,2	0,27	3,0	2,52	1,48
Ga	6,59	5,97	258	10,4	0,3	0,53	-3,5	2,28	3,45
Sn	7,26	7,33	480	10,9	6,2	0,35	3,5	2,30	1,68
Bi	9,82	7,0	1280	8,8	0,05	0,42	-3,0	2,03	1,94

Слід відзначити також, що у разі плавлення спостерігається зростання атомного об’єму для індію та олова і зменшення для вісмуту та галію[98].

Для індію, як в найбільшій мірі металевого розплаву, температурна залежність найбільш імовірної та середніх міжатомних відстаней змінюється незначно. З іншого боку, КТР залишається практично незмінним і негативним у температурному інтервалі від температури плавлення і до 630 К, а потім стрибкоподібно змінюється до позитивного значення, яке стає близьким до середнього значення КТР, отриманого з даних по густині, але все таки дещо його перевищує.

Структурні параметри рідкого олова змінюються у різній мірі. Найменші зміни характерні для найбільш імовірних міжатомних областей, а найбільш суттєві зміни середнім міжатомним відстаням та КЧ. КТР, отриманий з температурної залежності найбільш імовірних відстаней, виявляє перехід з від’ємних до додатніх значень при Т= 950 К. Найбільшого стрибка зазнає КТР, розрахований по значеннях межі першої координаційної сфери, який вказує на значну трансформацію атомного розподілу в околі найближчих сусідів.

Температурні залежності міжатомних відстаней галію є дещо іншими. Найбільш імовірна міжатомна відстань неперервно зростає. Тоді як середньоарифметична та середньоквадратична віддалі виявляють спочатку зростання до Т=800К, а потім починають зменшуватися. Розмір кластера, так

само, як і для олова зменшується з ростом температури. Суттєво відрізняється температурна залежність КТР. У даному випадку цей параметр, розрахований з r_1, є майже незмінним і виявляє незначний скачок з переходом від негативних до позитивних значень. Значення КТР, пораховані з середнім та середніх квадратичних міжатомних відстаней, за нижчих температур володіють сталим позитивним значенням до T=850 K, а потім стрибкоподібно набувають від'ємних значень.

Найбільш нетиповою поведінкою, є температурна залежність структурних параметрів у рідкому вісмуті. Особливо це проявляється на поведінці КТР. Тут перехід від позитивних до негативних значень відбувається не так різко, як у інших досліджуваних елементах, а виявляє деякий температурний інтервал такої зміни.

Як видно з таблиці 1 найменший вільний об'єм у кристалічному стані характерний рідкому індію, а надалі він зменшується для рідкого олова, вісмуту і галію. Якщо проаналізувати зміну густини досліджуваних розплавів при плавленні, то зміна питомого об'єму галію і вісмуту становить – 3,5 і – 3 %. Індій та олово навпаки збільшують питомий об'єм на 3 і 3,5 % відповідно. Таким чином зменшення питомого об'єму є досить відчутним для металів і більшим воно є лише для напівпровідникових елементів (Ge, Si) [99]. Якщо врахувати те, що серед досліджуваних елементів лише In має малий вільний атомний об'єм, то можна припустити, що після переходу в рідкий стан цей об'єм буде зростати. Подібним чином можна охарактеризувати і змінну тенденцію у зміні вільного об'єму після переходу в рідкий стан для олова.

Спостерігається також особливість поведінки у температурній залежності коефіцієнта теплового розширення. Для рідкого In та Sn коефіцієнт термічного розширення виявляє перехід від відємних значень до позитивних. Це свідчить про те, що в межах ближнього порядку після плавлення відбувається зменшення частки вільного об'єму у межах найближчих сусідів, а після досягнення певної температури вплив вільного об'єму стає не таким визначальним і термічне розширення в межах першої

координаційної сфери наближається до відповідного середнього значення, оціненого з температурної залежності густини.

Абсолютно інша залежність коефіцієнта термічного розширення спостерігається для рідких Ga і Bi. Ці елементи після переходу з твердого стану у рідкий виявляють за нижчих температур додатнє значення коефіцієнта термічного розширення, а після скачко подібної зміни цей параметр стає відємним. Величина скачка коефіцієнта термічного розширення найбільшою є у вісмута, що вказує на значні зміни енергії активації. У випадку цих двох елементів вплив вільного об'єму на механізм термічного розширення більше виявляється при вищих температурах.

Нами також розраховувалися значення вільного об'єму на основі результатів структурних досліджень. В межах першої координаційної сфери з функції розподілу атомної густини визначалася загальна кількість атомів:

$$Z = \int_{R_0}^{R_{\min}} 4\pi\rho_{am} R^2 dR \qquad (3.5.1)$$

Перемножуючи цю величину на об'єм атома знаходимо загальний об'єм всіх атомів, які знаходяться у першій координаційній сфері:

$$V_a = v \int_{R_0}^{R_{\min}} 4\pi\rho_{am} R^2 dR \qquad (3.5.2)$$

Поділивши цей об'єм на повний об'єм координаційної сфери знаходимо щільність упаковки в межах найближчих сусідів:

$$\frac{V_a}{V_n} = \gamma \qquad (3.5.3)$$

Віднявши від одиниці цю величину знаходимо частку вільного об'єму при різних температурах:

$$1 - \gamma = \varepsilon \qquad (3.5.4)$$

На рис. 3.21 зображено розраховані нами значення частки вільного об'єму для досліджуваних розплавів.

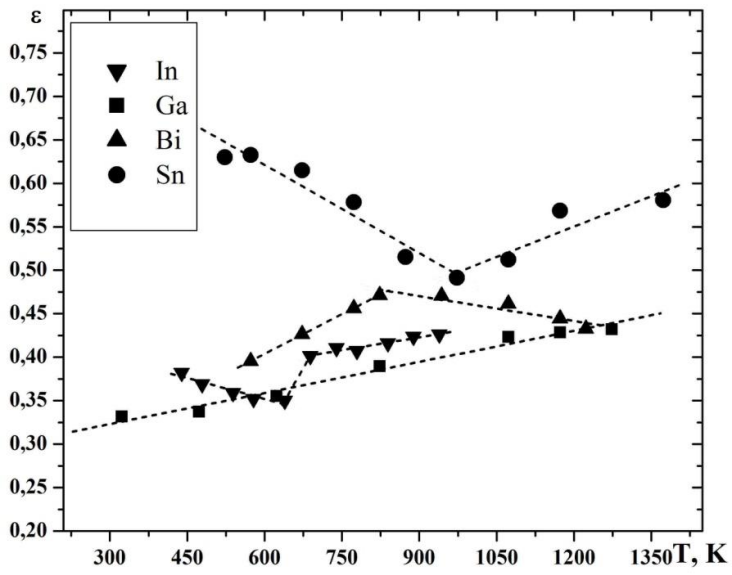


Рис. 3.21. Вільний об’єм у межах першої координаційної сфери для рідких In, Sn, Ga та Bi при різних температурах.

Видно, що для рідкого індію вільний об’єм приймає значення приблизно 0,35; яке є дещо менше, ніж аналогічне значення для моделі твердих кульок. Воно практично не змінюється до температури 650 К, а після цього незначно зростає. Ця температура практично співпадає з температурою, при якій має місце стрибкоподібна зміна КТР. Незначне зростання вільного об’єму можна пояснити топологічним розу порядкуванням в межах першої координаційної сфери, атомний розподіл у межах якої є досить високої щільності.

Для рідкого олова розраховані значення вільного об’єму дещо перевищують відповідні значення для рідкого індію,але з підвищенням температури вільний об’єм в межах першої координаційної сфери зменшується до температури приблизно 950 К, а потім починає до деякої міри зростати. У даному випадку ця температура також співпадає з температурою при якій спостерігається стрибкоподібна зміна КТР. Можна вважати що на ділянці зменшення вільного об’єму відбувається ущільнення атомного розподілу, а на ділянці його зростання спостерігається топологічне розпорядкування структури. Слід відзначити, що значення вільного об’єму не

набагато відрізняються аналогічного значення за умови існування ковалентних атомних радіусів замість металічних (особливо для нижчих температур). Це свідчить про те що при нижчих температурах значна кількість атомів розплаву ще зберігає ковалентний зв'язок.

Рідкий галій характеризується значеннями вільного об’єму, які значно менші ніж для моделі твердих кульок. Це відображає і той факт що описати структуру рідкого галію цією моделлю досить важко. Значення вільно об’єму досить плавно зростають при підвищенні температури і не виявляють будь-яких локальних максимумів чи мінімумів. Значне зменшення вільного об’єму, яке відбівається при плавленні переходить у плавне його зростання вже після переходу з твердого стану у рідкий.

Для рідкого вісмута значення вільного об’єму є близьким до відповідного значення розплавленого олова і дещо нижчі ніж ті що передбачає модель твердих кульок. У даному випадку вільний змінюється не набагато, виявляючи незначне зростання прни вищих температурах Можна припустити, що така стабільність вільного об’єму у широкому інтервалі температур зумовлена конкуренцією двох протилежних факторів:ущільнення атомного розподілу завдяки руйнуванню залишкових направлених зв’язків, які майже компенсують один одного. Цілком зрозуміло, що при вищих температурах процес руйнування ковалентних зв’язків стає завершуватися, а топологічне розпорядкування стає у більшій мірі визначальним і тому при вищих температурах вільний об’єм дещо зростає.

Слід відзначити що майже плавне зростання вільного об’єму для першої координаційної сфери для рідких Ga та Bi узгоджується зі значним його зменшенням при плаленні і невеликим стрибком КТР при певних температурах. Також спільним для цих двох розплавів є те, що для них КТР при нижчих температурах є додатній, а потім стає відємний, тоді як у рідких індія та олова спостерігається протилежна картина. Особливістю цих двох елементів також є те що у них ступінь металічності у рідкому стані також є меншою порівняно з оловом і особливо з індієм. Однак для більш повного

виявлення вказаних особливостей результати дифракційних досліджень необхідно доповнити даними комп'ютерного моделювання.

Висновки до розділу 3

1. Дослідження структури рідкого індію у широкому інтервалі температур дозволяє визначити аномальні зміни головних структурних параметрів. Зокрема, коли температура зростає до 640 К, спостерігається зменшення міжатомних відстаней і координаційних чисел, в той час, як подальше зростання температури призводить до збільшення цих параметрів. Відповідно спостерігаються немонотонні зміни основних структурних параметрів аналогічні змінам КТР. Зазначені структурні перетворення можуть бути спричинені збільшенням вільного об'єму в розплаві при нагріванні до температури 640 К, а також структурними змінами, які викликають руйнування кластерної структури рідкого індію при більш при більш високих температурах.
2. Для рідкого Sn коефіцієнт термічного розширення виявляє перехід від від'ємних значень до позитивних. Це свідчить про те, що в межах ближнього порядку після плавлення відбувається зменшення частки вільного об'єму у межах найближчих сусідів, а після досягнення певної температури вплив вільного об'єму стає не таким визначальним і термічне розширення в межах першої координаційної сфери наближається до відповідного середнього значення, оціненого з температурної залежності густини.
3. Галій після переходу з твердого стану у рідкий виявляє за нижчих температур додатнє значення коефіцієнта термічного розширення, а після стрибкоподібної зміни цей параметр стає від'ємним. Величина скачка коефіцієнта термічного розширення є меншою, ніж у вісмута, що вказує на значні зміни енергії активації. У випадку цих двох елементів вплив

вільного об’єму на механізм термічного розширення більше виявляється при вищих температурах.

4. Температурна залежність парних кореляційних функцій за різних температур була використана для оцінки коефіцієнта теплового розширення рідкого Bi, як у переохолодженому, так і в перегрітому станах. Було встановлено, що для рівноважної рідини існує два температурні діапазони з різним знаком цього параметру. За плавлення в обмеженому температурному діапазоні КРТ є позитивним, а при більш вищих температурах стає негативним. Перегрітий Bi володіє тільки негативним тепловим розширенням. Причинами такої поведінки є перебудова ближнього порядку при плавленні в більш щільне упакування атомів і збільшення атомного впорядкування в метастабільних кластерах, що утворилися в перегрітому стані.

РОЗДІЛ 4. ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ СПЛАВІВ (INBI, SN-BI, GA-BI) З РІЗНИМ ТИПОМ ДІАГРАМ СТАНУ.

4.1. Структура і механізм теплового розширення сполуки InBi

Кристалічна структура сполуки InBi відноситься до тетрагональної сингонії з шарами індію і вісмуту, які розташовані в площинах, перпендикулярних осі с (С) [100]. Шари вісмуту розділені шарами індію між якими зв'язок, як і передбачалося, є слабким, що відповідає за легке розщеплювання [100, 101]. У результаті таких особливостей спостерігається висока ступінь анізотропії фізичних властивостей у взаємно перпендикулярних напрямках, виміряна при низьких і кімнатних температурах [102, 103]. Зокрема, було встановлено, що коефіцієнт теплового розширення виявляє анізотропію і є позитивним $\alpha_{\perp}$, і негативним α_{P}. Тому є цікаво, якими будуть зміни структури при переході з твердого стану в рідкий і які зміни термічних властивостей будуть ними зумовлені [104, 105]. Також цікаво чи особливості температурних змін ближнього порядку і термічних властивостей для чистих індію ті вісмуту «запам'ятаються», коли вони існуватимуть як атоми складові інтерметаліду InBi або чи будуть іншими.

Відомо, що тип атомного впорядкування частково може зберігатися в процесі плавлення. Особливо це відноситься до сполук, де спостерігаються напрямлені міжатомні зв'язки. Таким чином, були проведені дослідження структури сплавів індій - вісмут [106, 107], які показали, що на діаграмі стану існують декілька інтерметалічних сполук. У більш ранніх дослідженнях було встановлено, що структура рідких сплавів Bi-In дещо відрізняється від бінарної суміші з випадковим розподілом атомів [106]. Слід зазначити, що не вказано ніяких доказів тенденції до утворення сполуки в рідких сплавах In_2Bi чи InBi. Проте, інші дослідження підтвердили, що концентраційні залежності координаційних чисел та найбільш імовірних міжатомних відстаней

призводять до висновку, що рідкий BiIn належить до типових розплавів де формуються хімічні сполуки [108], а також було виявлено пари Bi – In на поверхні розплаву [109]. Варто зазначити, що в попередніх наших дослідженнях структури і в'язкості біляевтектичних сплавів було відзначено наявність мікронеоднорідних атомних розподілів, де хімічно упорядковані кластери Bi_n розташовані в матриці на основі атомів індію [110]. Наявність мікрогетерогенної структури в розплаві підтверджується також результатами досліджень фізичних властивостей. Зокрема, було встановлено, що магнітна сприятливість і термо ЕРС рідкого InBi припускають існування невеликої кількості кластерів [111]. Відповідно до результатів досліджень електропровідності передбачається існування в сплавах Bi – In впорядкованих областей [112] і вміст цих областей може досягати до 20% складу еквіатомного сплаву [107].

На відміну від простих евтектичних сплавів, які використовують у якості припоїв, для бінарних евтектик, одним із компонент яких є інтерметалеві фази, існує можливість отримати бажані властивості шляхом варіації складу сплаву.

З урахуванням вищезазначеного, детальне вивчення структури розплавів, діаграми стану яких виявляють хімічні сполуки і структурних змін, викликаних зміною температури є передумовою для розуміння і пояснення фізичних процесів, які відбуваються при зміні температури та інших термодинамічних параметрів [113, 114].

Як видно з рис. 4.1., головною особливістю СФ рідкої сполуки InBi є плече першого максимуму, якt добре видно за температур, що є близькими до температури плавлення. За вищих температур розплаву це плече стає менш вираженим. Наявність такого плеча вказує на існування ковалентних зв’язків у розплаві, що є типовим не лише для певної групи елементів, а також і для багатьох розплавлених інтерметалідів.

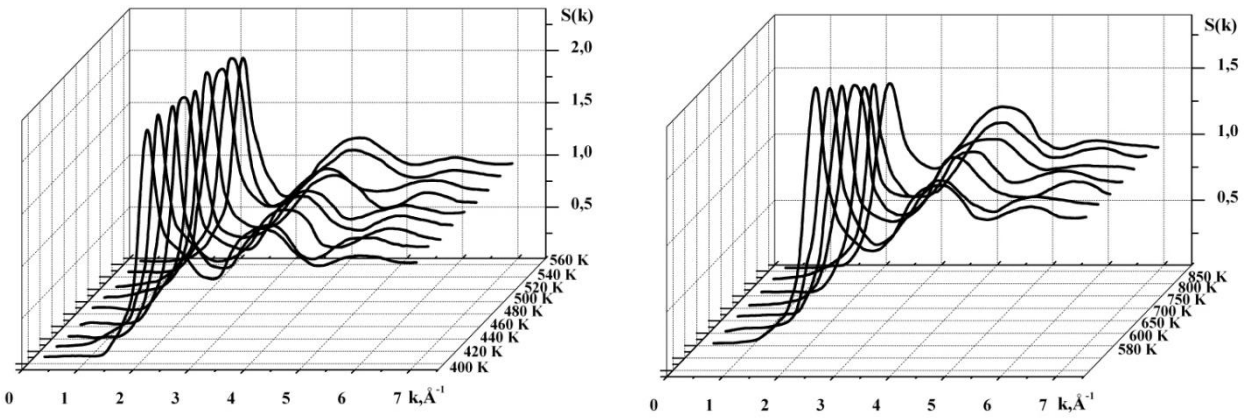


Рис. 4.1. Структурні фактори рідкого InBi при різних температурах

З огляду на кристалічну структуру сполуки InBi, в якій існують шари атомів вісмуту, можна припустити, що після плавлення деяка частина атомів вісмуту утворює кластери, які статистично розподілені в матриці рідкого In. З іншого боку також є можливим існування хімічно впорядкованих кластерів InBi, у яких атоми зв’язані ковалентним зв’язком. Звичайно, що хімічна впорядкованість досліджуваного розплаву не обов’язково передбачає такий самий тип ближнього порядку, як у вказаних кристалічних сполуках і строго таке стехіометричне співвідношення компонент. У даному випадку хімічний ближній порядок передбачає можливість деякого відхилення концентрації і співвідношення компонент від того, яке характерне твердій фазі.

Зрозуміло, що формування кластерної структури розплаву має супроводжуватися зменшенням щільності упаковки. Якраз таке зменшення підтверджується температурною залежністю висоти першого максимуму СФ (рис. 4.2).

Як бачимо з рис. 4.2., висота першого максимуму зменшується лінійно з температурою, хоча в інтервалі температур 500 – 550 К спостерігається слабке відхилення. Однією з причин такого відхилення від лінійності можуть бути структурні перетворення в рідкому стані в зазначеному діапазоні температур, але вони не є настільки значними, щоб зумовити більші зміни структурних параметрів або завуальовуються іншими процесами.

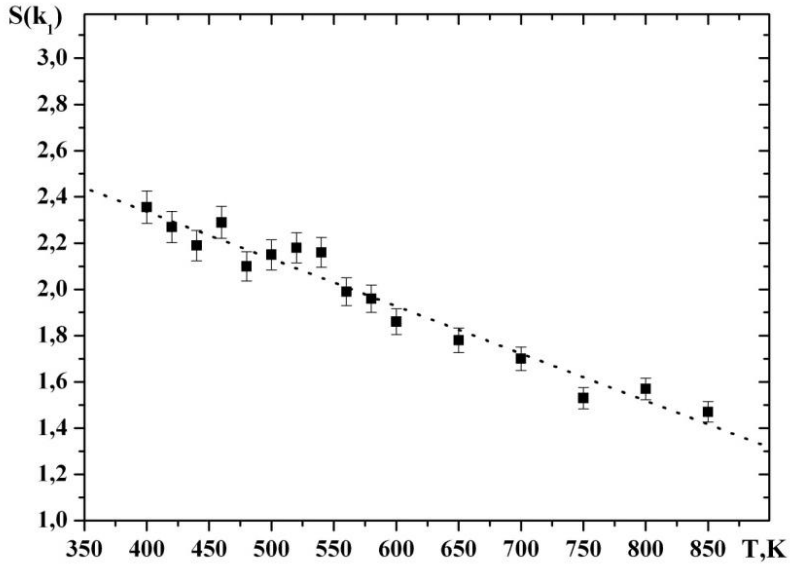


Рис. 4.2. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого InBi.

Додаткову інформацію про структурні перетворення можна також отримати з аналізу основних структурних параметрів, зокрема, міжатомних відстаней і координаційних чисел. Як видно з рис. 4.3 і 4.4, найбільш імовірні міжатомні відстані між атомами і координаційні числа для даного розплаву зменшуються з ростом температури.

Тільки середньоарифметичні і середньоквадратичні відстані між атомами показують незначні відхилення від лінійності в околі температур 600 – 650 К, хоча це відхилення знаходиться у межах похибки експерименту і загалом можна вважати, що всі міжатомні відстані мають практично постійні значення у всьому інтервалі температур.

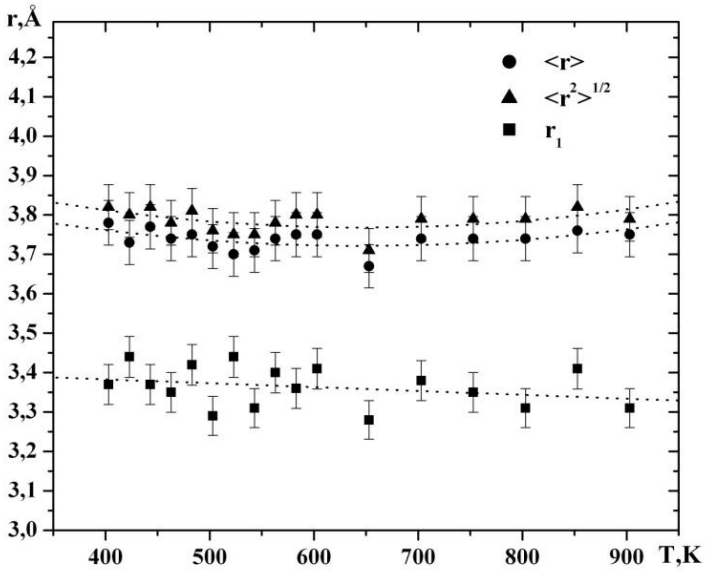


Рис. 4.3. Температурна залежність головних міжатомних відстаней рідкого InBi.

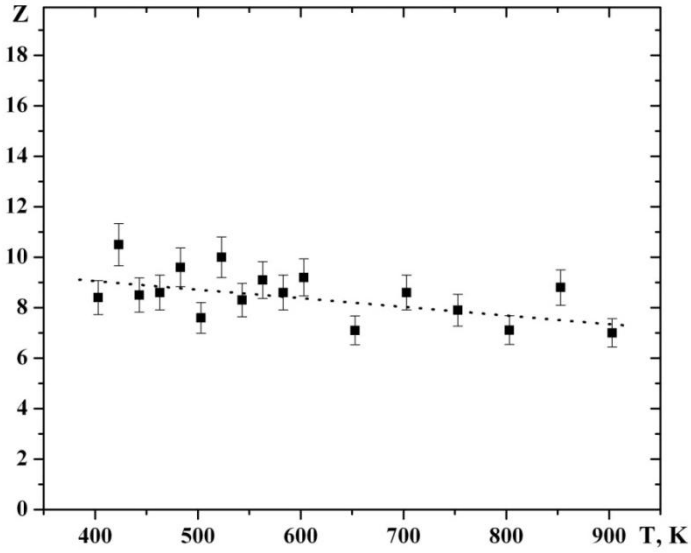


Рис. 4.4. Температурна залежність координаційного числа рідкого InBi.

Середня кількість найближчих сусідів (рис.4.4) дуже мало залежить від температури і лише виявляє незначні флуктуації, починаючи від температури плавлення і до температури приблизно 600 К. Загалом спостерігається незначне лінійне зменшення середнього координаційного числа. Отримані температурні зміни основних параметрів структури пояснено значною температурною стабільністю хімічно впорядкованих кластерів Bi_n. Зі зростанням температури частина таких кластерів буде розпадатися і в

розплаві змінюватиметься ступінь структурної мікронеоднорідності. Після руйнування кластерів Bi_n атоми вісмуту намагатимуться взаємодіяти з атомами індію, утворюючи інші хімічно впорядковані кластери типу InBi та In_2Bi. Спостережувані структурні перетворення рідкої сполуки InBi при нагріванні узгоджуються з висновками, зробленими на основі даних термодинамічних досліджень [115-116]. Зокрема, у цих дослідженнях прийшли до висновку про існування кластерів стехіометричного складу, відповідно сполук InBi та In_2Bi, які співіснують у розплаві тільки за плавлення. Підвищення температури веде до руйнування кластерів і формування більш гомогенного структурного і фазового стану розплаву.

Структурні зміни, що супроводжують процес плавлення і нагрівання, впливають на теплові властивості розширення рідкої сполуки InBi. Як можна побачити на рисунку 4.5., коефіцієнт теплового розширення, розрахований на основі температурної залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней, який розглянуто, як локальний коефіцієнт теплового розширення щодо сусідніх атомів [117 - 118], є негативним; в той час, як значення, розраховані на основі середніх міжатомних відстаней і середньоквадратичних відстаней між атомами, близькі до нуля, що свідчить про збільшення щільності упаковки в межах першої координаційної сфери.

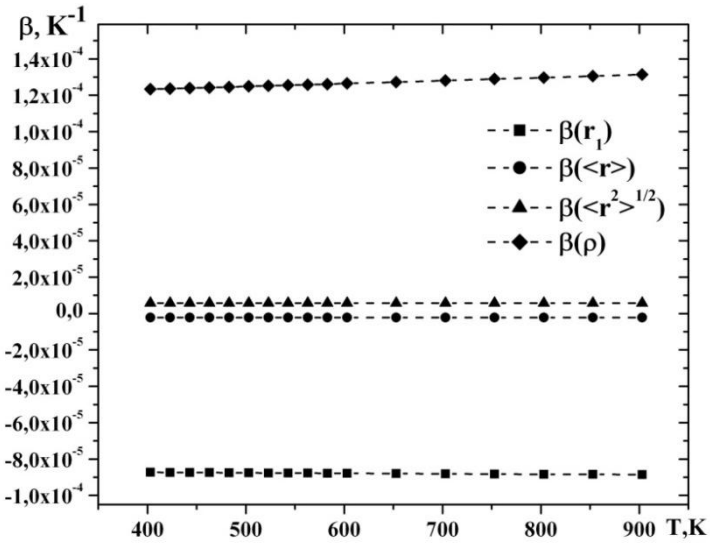


Рис. 4.5. Температурна залежність КТР для сплаву InBi.

У той же час, КТР, розрахований з використанням температурної залежності густини розплаву, є позитивний. Таким чином, можна припускати, що скорочення міжатомних відстаней після розплаву і розширення розплаву можна розглядати як результат збільшення вільного об'єму в розплаві. Наше припущення узгоджується з «дірковою» теорією рідин Френкеля [119], і з теорією вільного об'єму рідин, запропонованих Ейрінгом [47] і Дуліттлом [120]. Згідно з ідеями Френкеля, тепловий механізм розширення може бути пояснений як збільшення вільного об'єму «дірок», але без суттєвих змін міжатомних відстаней.

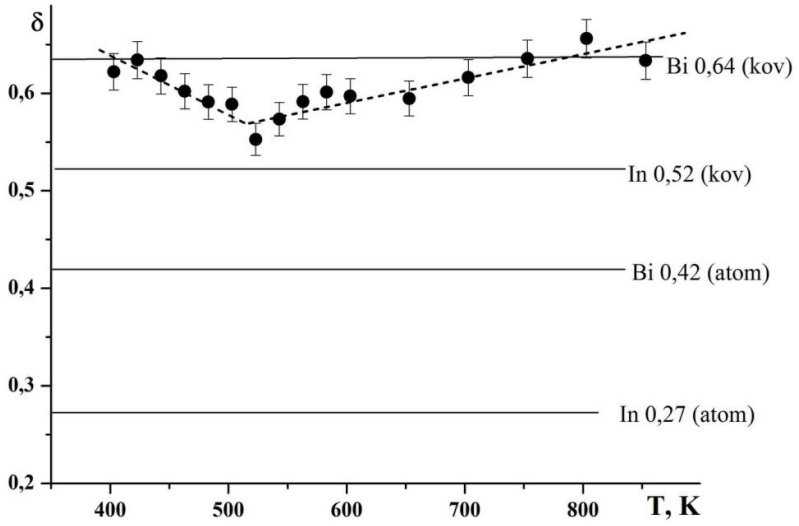


Рис. 4.6. Температурна залежність відносного вільного об'єму в розплаві InBi.

Результати розрахунку вільного об'єму в межах першої координаційної сфери для розплаву InBi (рис. 4.6) вказують на достатньо високе його значення і яке є вище ніж відповідні значення для компонент сплаву-In та Bi. Простежується деяке зниження вільного об'єму при невеликому зростанні температури, а при вищих температурах вільний об'єм на рівні найближчих сусідів дещо зростає. Такому зростанню сприяє також і те, що у даному випадку за умови формування хімічно впорядкованих кластерів може зростати частка вільного об'єму у міжкластерному просторі.Слід відзначити що при цьому також можлива і трансформація вільного об'єму з рівня

найближчих сусідів на рівень кількох координаційних сфер. Однак для перевірки цього припущення необхідно провести додаткові дослідження і зокрема комп'ютерне моделювання.

4.2. Трансформація структури при нагріванні та механізм термічного розширення евтектики Sn-Bi

Олово та вісмут утворюють систему з обмеженою розчинністю компонент і виявляють існування сплаву з евтектичною точкою. Сплав евтектичної концентрації є надзвичайно цікавий, оскільки містить кристалічні зерна, у яких переважає вміст кожного з компонент залежно від ступеня розчинності. Розмір цих зерен, а також їх склад визначають властивості евтектчного сплаву. Тому цікаво чи проявляться індивідуальні термічні властивості компонент на термічних властивостях рідкої евтектики. Це важливо також і тому що евтектики широко застосовують в процесах паяння [121]. Використання припоїв на основі евтектики Sn-Pb на даний час заборонене в країнах Європейського Союзу та інших, у зв'язку з токсичністю свинцю, незважаючи на їхні оптимальні властивості та ступінь досконалості технологій паяння. Зважаючи на це, ведеться інтенсивний пошук безсвинцевих припоїв, властивості яких були б максимально близькими до властивостей припоїв Sn-Pb [122-124]. Серед найважливіших вимог до паяних з'єднань відносять добру змочуваність паяної основи припоєм, низьку температуру плавлення припою (~180 °C), добрі механічні властивості, протидія надмірному росту ниткоподібних кристалів олова, швидке утворення тонкого шару інтерметалічних фаз на межі з'єднання та ін [125-127]. Останні два фактори відіграють чи не найважливішу роль в процесі формування насамперед механічних властивостей паяних з'єднань [128]. На формування фаз в кристалічному стані великий вплив має як склад та концентрація припоїв, так і температурні режими процесу паяння. У зв'язку з цим, на

сьогодні залишаються актуальними роботи з дослідження та оптимізації процесів паяння та припоїв, які для цього використовують.

Серед всієї різноманітності припоїв особливої уваги заслуговують сплави системи Sn-Bi. Додавання 43 ат.% вісмуту до олова веде до формування евтектики з температурою плавлення 139 °C. Іншою перевагою сплавів цієї системи є те, що тут не формуються сполуки, які могли б негативно впливати на механічні властивості паяних з'єднань, ці припої є дешевими, а їхні властивості є добре вивченими [129].

Як свідчить низка досліджень, при взаємодії припоїв на основі Sn-Bi з мідною підкладкою, спочатку відбувається формування сполуки Cu_6Sn_5 з подальшим утворенням Cu_3Sn яка формується в процесі старіння [130]. В системі Bi-Cu інтерметалічні сполуки не утворюються [131]. При формуванні паяних з'єднань на нікелевій основі в основному спостерігається формування сполуки Ni_3Sn_4. Сполука $NiBi_3$ формується лише тоді, коли вміст вісмуту сягає 98 % [132]. Встановлено, що на формування шару інтерметаліду на межі з'єднання значний вплив має легування припою деякими елементами, а також термо-часові режими паяння. Щодо останнього, необхідно зазначити, що досить значний масив досліджень впливу температури та часу на процес паяння не дає однозначних відповідей на питання про кінетику формування інтерметалічних фаз, а також не дає змоги сформулювати технологічних рекомендацій щодо режимів паяння [133, 134]. Вказані недоліки можна усунути лише всестороннім вивченням факторів, які можуть мати вплив на процеси дифузії та фазоутворення на межі рідкий припій-підкладка. Одним з таких факторів є атомна структура рідкого припою та її трансформація зі зміною температури.

Увага до розплавів системи Sn-Bi привертається давно і в літературі представлені результати досліджень структури та структурно чутливих властивостей сплавів цієї системи в широкому концентраційному інтервалі [135-138]. За результатами цих робіт можна стверджувати про існування переважаючої взаємодії між атомами різного сорту, що веде до формування

димерів [135], а також кластерів які є стабільними в широкому температурному інтервалі. Аналіз структури розплавів системи Sn-Bi в концентраційному інтервалі 25–60 ат% Bi дав змогу встановити наявність кількох типів кластерів ($Sn_{75}Bi_{25}$, $Sn_{64}Bi_{36}$, $Sn_{53}Bi_{47}$ (евтектична концентрація) та $Sn_{40}Bi_{60}$), які є стабільними при температурах, котрі близькі до температури плавлення [136]. Підвищення температури, за даними роботи [137] веде до перебудови кластерів евтектичного сплаву без суттєвих змін основних структурних параметрів, таких як найбільш імовірні міжатомні відстані та координаційні числа. В роботі [138], за результатами дослідження температурних залежностей питомого опору, вказується на можливість значних структурних перетворень в інтервалі температур 700-800°C шляхом кооперативних переміщень атомів.

Як випливає зі сказаного, процес плавлення та подальшого нагрівання розплавів системи Sn-Bi супроводжується структурними перетвореннями, протікання яких має значний вплив на процеси змочування, дифузії, формування фаз та кристалізацію сплавів цієї системи. Однак на сьогодні немає повного розуміння поведінки різних характеристик, пов’язаних з експлуатацією евтектик тому важливо встановити їх залежність від температурних змін [139]. Зважаючи на це, в даній роботі проведено детальні дослідження структури рідкого евтектичного сплаву $Sn_{57}Bi_{43}$ в температурному інтервалі 420-1120 К.

На рис. 4.7. наведено СФ для рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ для деяких температур.

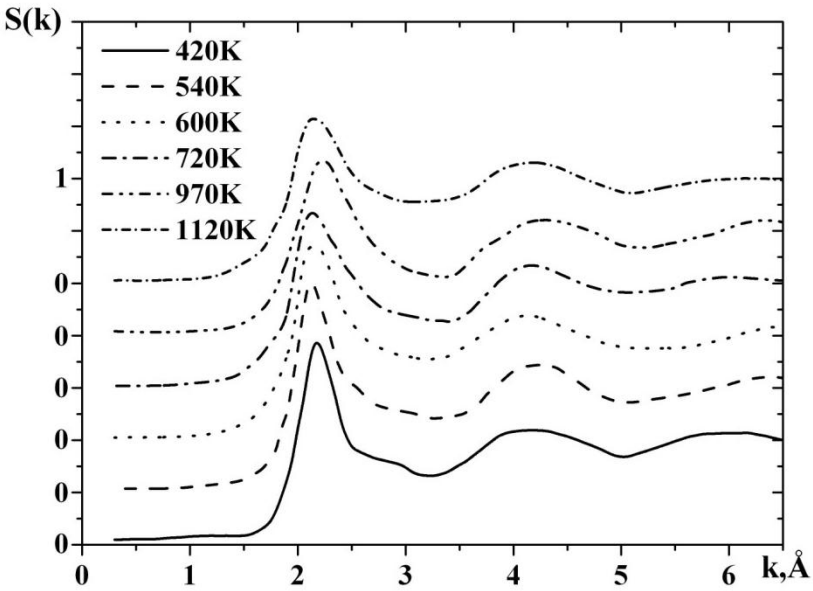


Рис. 4.7. СФ евтектичного розплаву $Sn_{57}Bi_{43}$ при різних температурах.

Наявність на правій вітці максимумів СФ напливу у вигляді плеча, особливо за температур, близьких до температури плавлення, вказує на наявність груп атомів відстані між якими є меншими за найбільш імовірні. Як було зазначено в роботі [135], в сплавах на основі Bi та Sn можлива наявність димерів на основі атомів одного типу, або пар різносортних атомів. Структуру таких сплавів неможливо описати в рамках простої моделі твердих сфер, але можливо це зробити шляхом введення додаткового відштовхувального параметра на відстанях $\sigma<r<\lambda\sigma$ [140, 141]. Відповідно до цієї моделі, зміна висоти першого максимуму СФ зумовлена аналогічною зміною середньої атомної густини ρ_0.

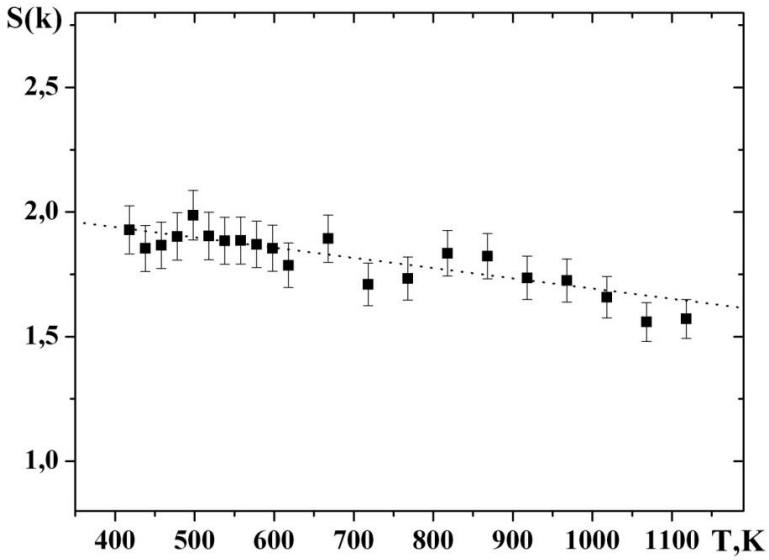


Рис. 4.8. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

Як видно з рис.4.8., висота першого максимуму СФ лінійно зменшується з підвищенням температури. Така поведінка даного параметру є типовою для більшості розплавів та вказує на зменшення середньої кількості атомів в одиниці об’єму розплаву. Зважаючи на значні взаємодії між атомами які формують димери, зменшення середньої атомної густини за температур, які близькі до температури плавлення, не може бути викликане збільшенням міжатомних відстаней.

Дійсно, як бачимо з рис. 4.9, підвищення температури в інтервалі 420-950 К веде навіть до незначного зменшення відстаней, і лише за температур вищих 950 К спостерігаємо збільшення міжатомних відстаней. Така поведінка стосується не лише найбільш імовірних міжатомних відстаней, але і середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, які враховують асиметрію розподілу міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери по відношенню до положення першого максимуму ПКФ.

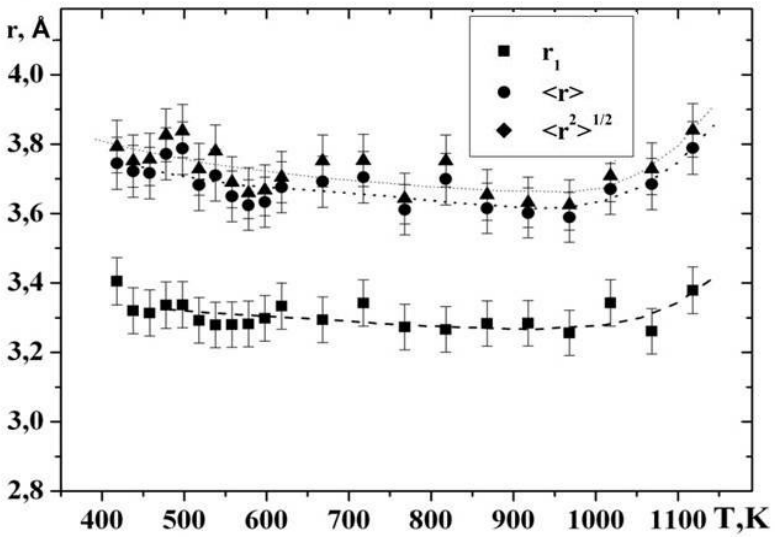


Рис.4.9. Температурна залежність міжатомних відстаней рідкої евтектики

Незначне зменшення міжатомних відстаней відповідно супроводжується зменшенням координаційного числа (рис. 4.10.), що веде до деякої трансформації структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери. Але, слід відзначити , що після того як міжатомні відстані дещо зменшились подальше нагрівання супроводжується незначним зростанням координаційного числа. Це зростання завершується при температурі, дещо вищій за 600 К. а потім виявляє повільне спадання у доволі широкому температурному інтервалі.

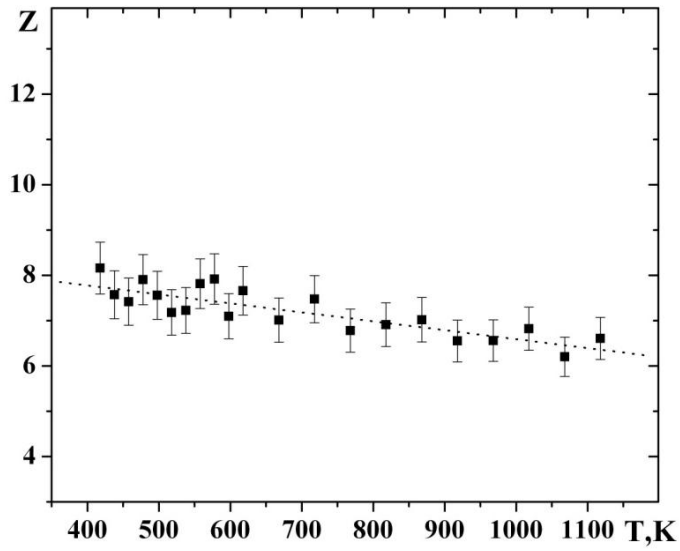


Рис. 4.10. Залежність координаційного числа від температури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$

При температурах вищих ніж 1000 К середні міжатомні відстані починають швидко зростати. Таким чином, можна стверджувати, що температурні залежноситі структурних параметрі не є однаковими для всього інтервалу температур, а виявляють різні ділянки. На першій з них відбувається ущільнення атомного розподілу і зменшення вільного об'єму (рис. 4.11). На другій - віддалі практично залишаються сталими (рис. 4.12), а в рідкому стані відбуваються два процеси: топологічне розпорядкування яке призводить до зростання вільного об'єму і деяке ущільнення атомного розподілу внаслідок розриву залишкових направлених зв'язків. Перший з цих процесівпри підвищенні температури стає більше домінувати, а другий послаблюється.

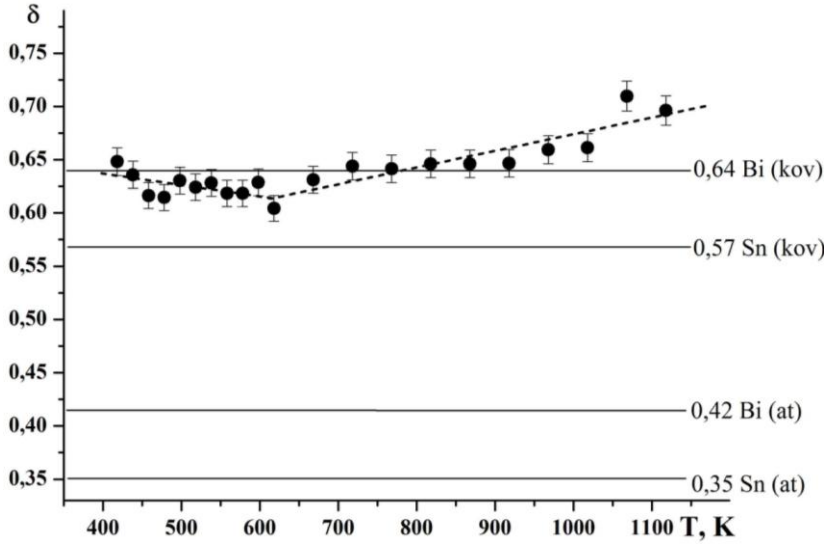


Рис. 4.11. Температурна залежність відносного вільного об'єму рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

Температурні залежності міжатомних відстаней дало можливість обчислити коефіцієнт термічного розширення досліджуваної евтектики в межах першої координаційної сфери (локальний коефіцієнт) та порівняти з коефіцієнтом розширення обчисленим з температурної залежності густини (рис. 4.12).

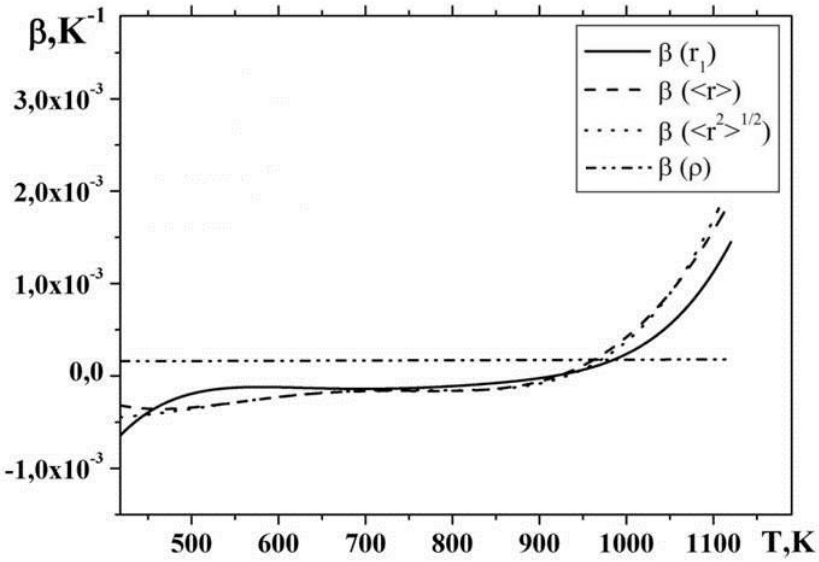


Рис. 4.12. Температурна залежність КТР рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

Як бачимо, в температурному інтервалі 420-950К локальний коефіцієнт термічного розширення є негативним, в той час як об'ємний КТР, обчислений відповідно до температурної залежності густини, є додатнім у всьому інтервалі температур. Знакозмінна поведінка температурної залежності коефіцієнту термічного розширення вказує на ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об'єму рідини в результаті термічного розширення. Видно, що при температурах, вищих за 1000К, КТР швидко зростає і підтверджує зроблені нами вище припущення, які враховують трансформацію вільного об'єму в розплаві.

4.3. Структурні зміни і теплове розширення сплаву Ga- Bi з не змішуванням у рідкому стані

Тенденція до взаємодії атомів одного сорту, яка виявляється у розглянутому нами евтектичному сплаві $Sn_{57}Bi_{43}$ ще більше розвинута у сплавах системи Ga-Bi, яка належить до систем з незмішуванням у рідкому стані. Дослідження структури та фізичних властивостей таких систем у рідкому стані дали змогу виявити цікаві особливості поведінки багатьох

фізичних параметрів в околі критичної точки розшарування [142]. Підвищення температури двохфазного розплаву супроводжується не раптовим переходом до стану середньостатистичного атомного розчину, а виявляє певний концентраційно- температурний інтервал існування мікронеоднорідної рідини з різним розміром структурних одиниць.

Система Bi-Ga належить до типових систем з незмішуванням компонент. У рідкому стані спостерігається розшарування, критична точка на кривій розшарування відповідає 262°C. При температурі монотектики 222 °C двохфазний стан рідини зберігається при вмісті від 8,5 до 61,5ат. % Bi. При температурі 29,48°C і концентрації 0,22% ат. Bi в системі кристалізується евтектика. Взаємна розчинність компонентів практично відсутня[143]. В даній роботі проведено дослідження сплаву з вмістом 30 % ат. Bi.

На рис. 4.13 зображно СФ розплаву системи Ga-Bi. Перший максимум кривих СФ має широкий асиметричний профіль, що можна пояснити незалежним накладанням дифракційних максимумів чистих компонент, положення яких знаходяться при 2,2 $Å^{-1}$ для Bi та 2,5 $Å^{-1}$ для Ga. На правій вітці головного максимуму, навіть при перегріві зразка на 250К від точки плавлення зберігається побічний наплив, який відповідає положенню аналогічного напливу СФ розплаву чистого Ga. Такий вигляд СФ є результатом адитивного накладання СФ чистих компонент.

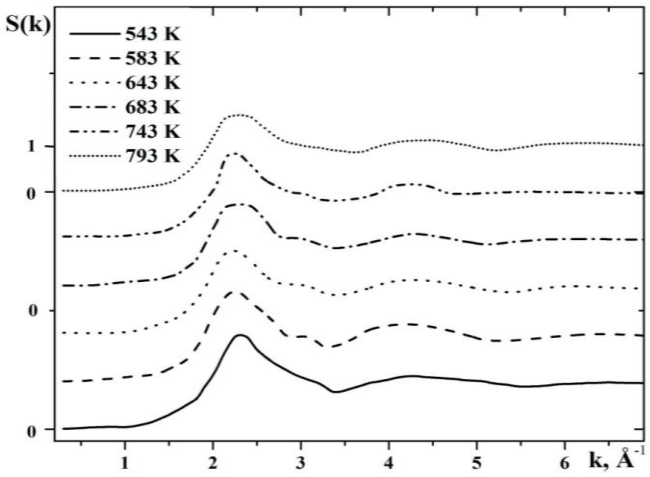


Рис. 4.13. СФ розплавів $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$при різних температурах.

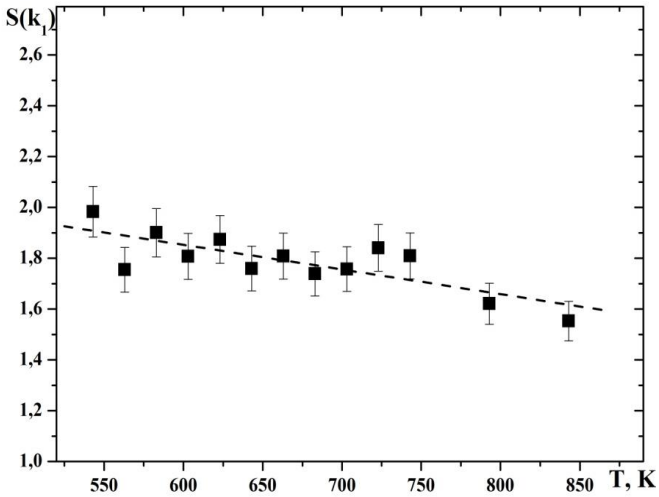


Рис. 4.14. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ сплавів $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Підвищення температури веде до деякого згладження особливостей кривої СФ і зменшення висоти першого піку (рис. 4.14), що безумовно вказує на зменшення середньої атомної густини за рахунок теплового розширення і до зростання частки мікрообластей зі статистичним розподілом атомів.

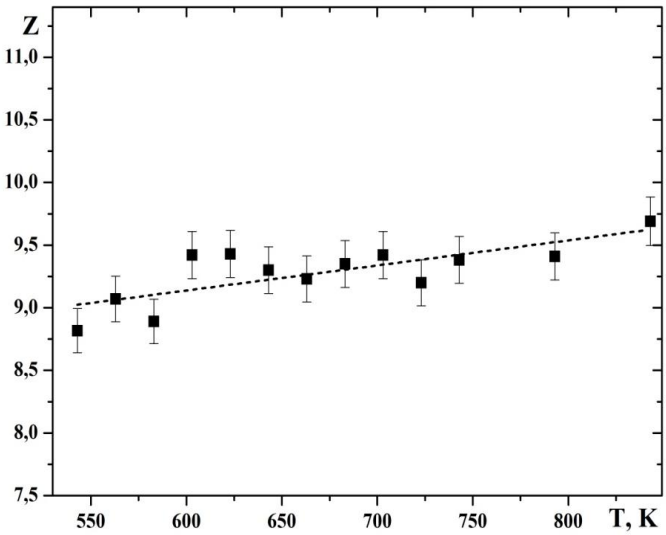


Рис. 4.15. Температурна залежність КЧ розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3.}$

Найбільш імовірні міжатомні відстані даного розплаву зростають з ростом температури (рис. 4.16) на відміну від температурної залежності цього параметра для чистих компонент, що можна пояснити утворенням вільного об’єму між значних розмірів (100 нм і більше) мікрообластями на основі

односортних атомамів. Температурна залежність величини середніх міжатомних відстаней має інший характер. Вони зростають після нагрівання вище точки плавлення до температури 620 К, а після цього їх величина зменшується. Таку аномальну залежність можна пояснити, руйнуванням направлених зв'язків пар атомів обидвох чистих компонент і ущільненням атомного розташуванням у розплаві при подальшому нагріванні. Можна припустити, що вплив вільного об'єму, який утворюється в процесі нагрівання, на процеси термічного розширення в даному розплаві є більшим, ніж у розплавах чистих компонентах Ga - Bi.

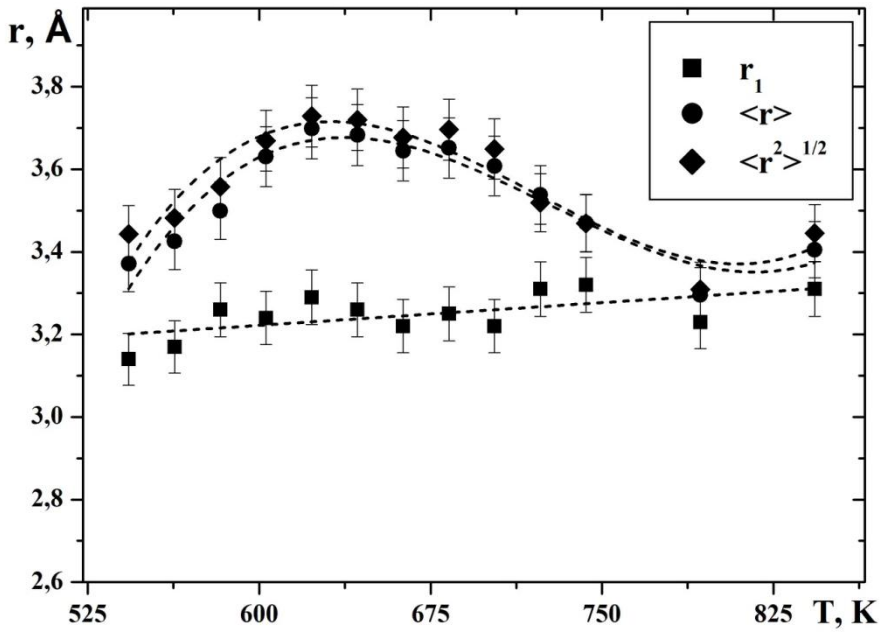


Рис. 4.16. Температурна залежність міжатомних відстаней сплаву системи $Ga_{0,7}Bi_{0,3.}$

Таке припущення підтверджується температурними залежностями обчислених КТР данного сплаву (рис. 4.17). Об'ємний коефіцієнт термічного розширення обчислений відповідно до температурної залежності густини є додатнім у всьому інтервалі температур, але він за абсолютною величиною значно менший від локального коефіцієнта термічного розширення порахованого зі значень найбільш імовірної відстані. КТР отримані з середніх значень міжатомних віддалей набувають від'ємних значень за вищих температур від 620 К. Така особливість температурної залежності коефіцієнту

термічного розширення свідчить про ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об'єму рідини в результаті термічного розширення. Такі зміни є можливими лише у випадку трансформації вільного об'єму в розплаві в межах найближчих сусідів.

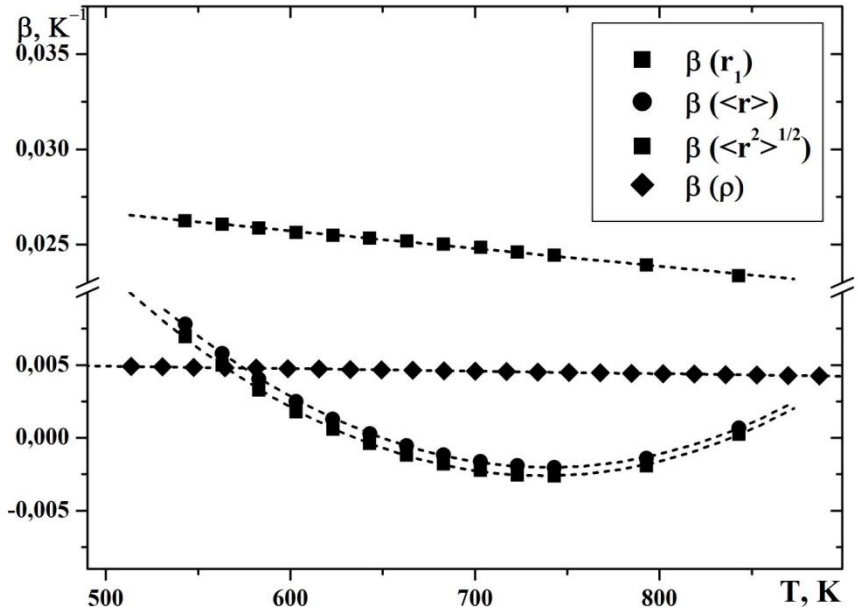


Рис. 4.17. Температурна залежність коефіцієнта теплового розширення сплаву системи Ga-Bi.

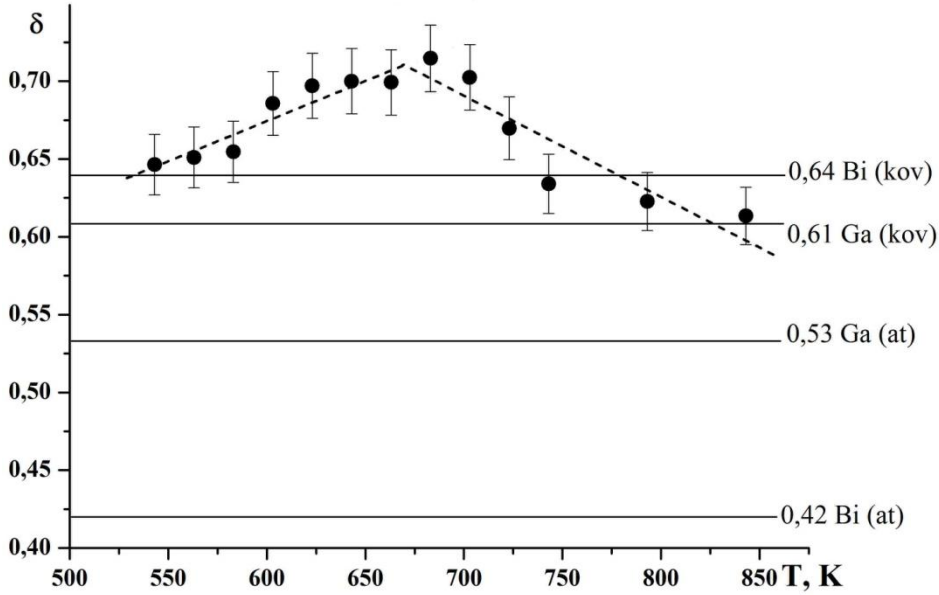


Рис. 4.18. Температурна залежність вільного об'єму в $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Як видно з рис. 4.18, температурна залежність вільного об'єму виявляє інтервал температур, у межах якого вільний об'єм приймає великі значення.

Температурна ділянка цих значень співпадає з температурним інтервалом структурних перетворень вище критичної лінії розшарування на діаграмі стану Ga-Bi. Таким чином, перехід з двофазної зони в однофазну супроводжується змінами ближнього порядку, які пов'язані з трансформацією вільного об'єму в межах найближчих сусідів.

Таким чином бачимо, що у випадку тенденції до утворення структурних одиниць на основі чистих компонент у подвійних сплавах з не змішуванням, температурні залежності структурних параметрів і КТР, розраховані з цих параметрів не відтворюють відповідні залежності для цих компонент, а виявляють свою індивідуальність, пов'язану зі ступенем топологічної впорядкованості і характером хімічного ближнього порядку.

Висновки до розділу 4

1. У результаті дослідження структури рідкої сполуки InBi в широкому діапазоні температур, виявлено структурне перетворення і встановлено його механізм. Показано, що у разі плавлення і подальшому нагріванні до температури приблизно 525К існують кластери з переважаючою взаємодією атомів одного сорту. Підвищення температури приводить до складних структурних перетворень, які сприяють утворенню структурних одиниць InBi та In_2Bi, які змінюють одне одного в атомній координації. Причиною описаних структурних змін, як і передбачалося, викликане наявністю шаруватої структури сполуки в кристалічному стані.

2. В результаті дослідження структури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ в широкому інтервалі температур (420-1120 К) встановлено немонотонну зміну значень міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери. Виявлено, що в околі температур 800-900 К відбувається зміна знаку температурної залежності як міжатомних відстаней, так і величин пов'язаних з ними – об'ємного коефіцієнта термічного розширення та вільного об'єму. Від'ємні значення локального коефіцієнта термічного розширення вказують на

ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери, в результаті чого відбувається збільшення вільного об’єму. При досягненні температури 800 К відбуваються структурні перетворення пов’язані з переходом від мікронеоднорідної будови розплаву до статистичного розподілу атомів в результаті чого міжатомні відстані в межах першої координаційної сфери зростають, а швидкість збільшення вільного об’єму зменшується. Вказаний температурний інтервал структурних перетворень узгоджується з температурним інтервалом зміни в’язкості та електропровідності сплавів системи Sn-Bi.

3. Вплив вільного об’єму, який утворюється в процесі нагрівання, на процеси термічного розширення в розплаві Ga - Bi є більшим, ніж у розплавах чистих компонент, що підтверджується температурними залежностями обчислених КТР данного сплаву. КТР отримані з середніх значень міжатомних віддалей набувають від’ємних значень за вищих температур від 620 К. Така особливість температурної залежності коефіцієнту термічного розширення свідчить про ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об’єму рідини в результаті термічного розширення. Такі зміни є можливими лише у випадку трансформації вільного об’єму в розплаві в межах найближчих сусідів.

РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ МЕХАНІЗМУ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ РЕЗУЛЬТАТАМИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

5.1. Моделювання структури ближнього порядку In, Sn, Ga та Bi.

Оскільки експериментальні методи дослідження структури невпорядкованих систем дають тільки середні значення структурних параметрів, на основі яких можна робити висновки лише про топологічний ближній порядок, то така методика досліджень обмежує можливість повної інтерпретації та більш глибокого розуміння структурних даних. Детальніша інформація про структуру невпорядкованих систем отримана шляхом поєднання дифракційних експериментів та методів комп'ютерного моделювання, які дають можливість поглибити знання про локальну структуру рідин [145-147].

В дисертаційній роботі використано обернений метод Монте-Карло (ОМК) для дослідження структури рідких систем. В процесі моделювання початкова кубічна комірка була заповнена 5000 атомами стехіометричного складу, що відповідає складу розплаву. Розміри модельного куба оцінені з урахуванням значень густини розплаву за температури експерименту. Мінімальна відстань між атомами r_{ij} була взята як точка перетину лівої вітки першого максимуму експериментальної кривої ПКФ з віссю абсцис.

5.1.1. Моделювання структури рідкого індію

Структура рідкого індію в розплавленому стані була досліджена неодноразово [144], проте, внаслідок того, що він знаходиться в періодичній системі елементів в області, яка межує з металами та напівметалами немає однозначної відповіді на питання про структурні зміни що відбуваються у разі плавлення та подальшому нагріванні. Немає також однозначної відповіді на

питання про електронну структуру індію в кристалічному та рідкому станах. Згідно результатів роботи [3-5] в кристалі індій втрачає лише один з валентних електронів, а саме *p*-електрон, який переходить в електронний газ. В роботі [110] вказується, що атоми індію усуспільнюють три зовнішні $5s^2 5p^1$ електрони. Утворені таким чином іони In^{1+} або In^{3+} формують гранецентровану тетрагональну гратку з відношенням *c/a*=1,02 з чотирма сусідами на відстані 3,24 Å та вісьмома – на відстані 3,37 Å, або в середньому дванадцятьма найближчими сусідами на відстані 3,3 Å. Як бачимо, в кристалічному стані для індію характерна структура близька до найщільнішої, що безпосередньо впливає на структуру індію в рідкому стані.

Аналіз літературних даних показує, що координаційне число при температурі плавлення може набувати значень в межах від 11, що відповідає щільно упакованим структурам, до 8,5, яке є близьким до координаційного числа елементів, які утворюють примітивну кубічну елементарну комірку. Що стосується найбільш імовірних міжатомних відстаней, то майже у всіх роботах наводять дані про те, що за плавлення найбільш імовірні міжатомні відстані майже не змінюються і дорівнюють 3,3 Å.

Оскільки в розплаві ми можемо говорити лише про середнє значення координаційного числа, тоді як кожен окремий атом може мати різну кількість найближчих сусідів, що зумовлено мікронеоднорідною будовою рідин, то є сенс обчислити розподіл координаційних чисел за всіма атомами (рис.5.1.), а також температурну залежність найбільш імовірних координаційних чисел (рис.5.2). Як бачимо, при низьких температурах координаційне число набуває значень близьких до 11, що узгоджується з експериментально визначеними значеннями координаційних чисел. Проте, крива розподілу координаційних чисел за температури 440 К має легко виражену асиметрію лівої вітки, що вказує на тенденцію до існування деякої кількості атомів з меншим координаційним числом, а відповідно і меншою щільністю упаковки атомів.

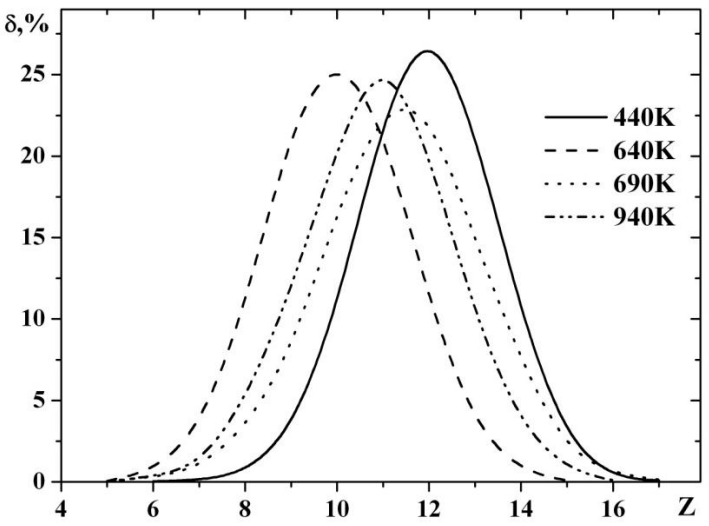


Рис. 5.1. Розподіл координаційних чисел у межах першої координаційної сфери рідкого In.

Як випливає з результатів моделювання, значення найбільш імовірних координаційних чисел змінюється стрибкоподібно в області температур, що відповідає немонотонним змінам міжатомних відстаней та КТР рідкого індію, вказуючи цим самим на структурну перебудову розплаву.

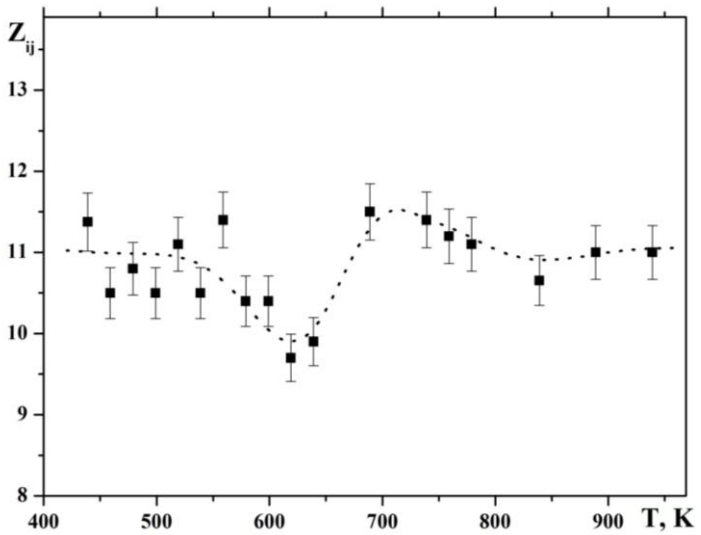


Рис. 5.2. Температурна залежність найбільш імовірних координаційних чисел рідкого In

Зменшення КЧ в діапазоні температур 440-640 К може бути пояснено збільшенням середньої густини атомів в межах першої координаційної сфери

та утворенням низькокоординованих багатогранників замість висококоординованих з одночасним зменшенням міжатомних відстаней. При підвищенні температури одночасно зі зростанням міжатомних відстаней спостерігається збільшення КЧ. Такі структурні зміни не є дивними, оскільки сфера більшого радіусу може містити в собі більше атомів [115].

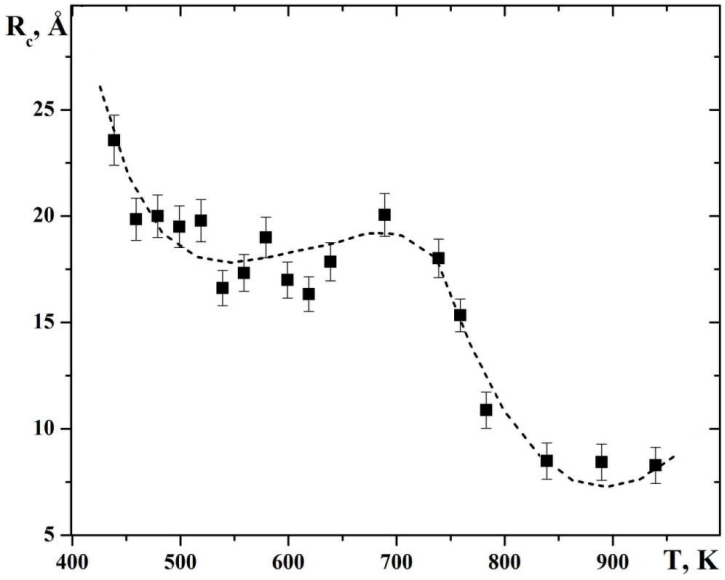


Рис. 5.3. Температурна залежність розміру кластера рідкого In

Попередні наші припущення щодо структурних змін у рідкому стані при температурі близько 640 К узгоджуються з результатами іншої роботи [118, 148], в якій досліджувалася в'язкість деяких рідких металів та сплавів. Згідно цієї роботи, рідкий метал складається з рідких кластерів, вакантних кластерів та рідинного середовища. В результаті нагрівання існує можливість руйнування такої структури, що призведе до змін структурних параметрів. Підтвердженням такого припущення є температурна залежність розміру кластера рідкого індію [115]. Як ми бачимо з рис.5.3., при температурі, що є близькою до точки структурного перетворення, спостерігається різке зменшення розміру кластера R_c.

Таким чином, дослідження структури рідкого індію в широкому температурному інтервалі дозволило визначити аномальну зміну структури. Зокрема, при підвищенні температури до 640 К, спостерігається зменшення

міжатомних відстаней та координаційних чисел, а подальше її підвищення веде до збільшення цих параметрів. Відповідно до немонотонної зміни основних структурних параметрів спостерігаються аналогічні зміни коефіцієнтів теплового розширення. Згадані структурні перетворення можуть бути викликані збільшенням вільного об'єму в розплаві при нагріванні до 640 К та структурних змін, що викликають руйнування кластерної структури рідкого індію при більш високих температурах. Виявлені особливості структурних перетворень слід враховувати при виборі умов обробки сплавів на основі індію.

Для вивчення температурної залежності вільного об’єму рідкого індію використали метод поміщення пробної вписаної сфери в порожнини атомної комірки, яку отримували методом комп’ютерного моделювання структури рідини. Відповідно до описаної методики, радіус сфери в порожнині збільшується до тих пір, доки вона не торкнеться чотирьох найближчих атомів, які у випадку щільної упаковки атомів сформували б тетраедр. У зв’язку з тим, що в невпорядкованих системах існує надлишковий вільний об’єм, з розміром порожнин який є співмірний чи більший за розмір атома, то в таку порожнину може поміститися кілька пробних сфер, які будуть перекриватися. Сума об’ємів цих вписаних сфер буде більшою за об’єм порожнини, проте можна порахувати ступінь перекриття сфер, який буде вказувати на відносну кількість великих порожнин в розплаві. Вільний об’єм, який відповідає великим порожнинам, радіус яких близький до радіуса атома даного металу чи сплаву ($r=0,75r_a$) прийнято називати флуктуаційним вільним об’ємом.

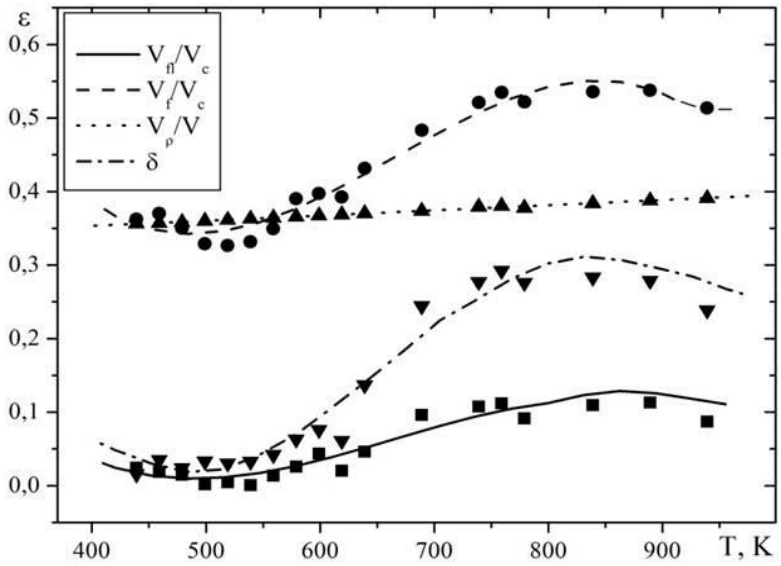


Рис. 5.4. Температурні залежності відносних об’ємів та ступеня перекриття вписаних сфер рідкого In

Результати розрахунку вільного об’єму наведено на рис. 5.4., на якому бачимо температурну залежність відносного вільного об’єму, флуктуаційного вільного об’єму, вільного об’єму розрахованого з температурної залежності густини, а також ступінь перекриття вписаних в порожнини сфер.

При температурах близьких до температури плавлення і приблизно до температури 550К відносний флуктуаційний вільний об’єм складає близько 3%, що відповідає розрахованому «класичному »вільному об’єму, який виникає при плавленні щільно упакованих металів. Крім того до температури 550К повний відносний вільний об’єм, (який ще інколи називають Ван-дер-Ваальсовим об’ємом) розрахований з результатів комп’ютерного моделювання співпадає з вільним об’ємом, розрахованим з температурної залежності густини. Це свідчить про те, що порожнини в рідині при цих температурах мають невеликий об’єм, в який може поміститися лише одна вписана сфера. При підвищенні температури відносний вільний об’єм розрахований з комп’ютерних моделей збільшується швидше ніж об’єм розрахований за значеннями густини. Це свідчить про утворення великих

порожнин при нагріванні, в які можна вписати більше однієї сфери, які перекриваються. Ступінь перекриття в цьому випадку може досягати 25%.

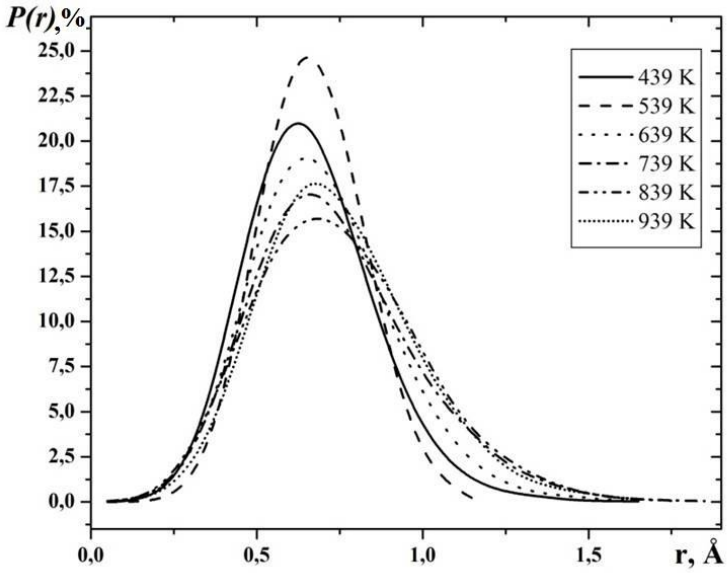


Рис. 5.5. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого In

Аналіз відносного вільного об’єму дає змогу робити висновки про середній вільний об’єм по об’ємі сплаву. Проте, такий метод аналізу не дає можливості прослідкувати за температурними залежностями радіуса окремих порожнин. Для такого налізу ми розраховували функцію розподілу кількості порожнин за радіусами (рис. 5.5.), які задають частку порожнин з радіусами, які знаходяться в інтервалі від r до r+dr. Як бачимо з цього рисунка, максимум цього розподілу знаходиться в області 0.6 Å. При підвищенні температури радіус найбільш імовірних порожнин лінійно росте (рис. 5.6.), а їхня частка зменшується. Крім того, бачимо збільшення ступеня асиметрії розподілу при підвищенні температури, що свідчить про зростання кількості великих порожнин, що підтверджується результатами 3D конфігурації розміщення атомів у шарі модельованої комірки (рис. 5.7).

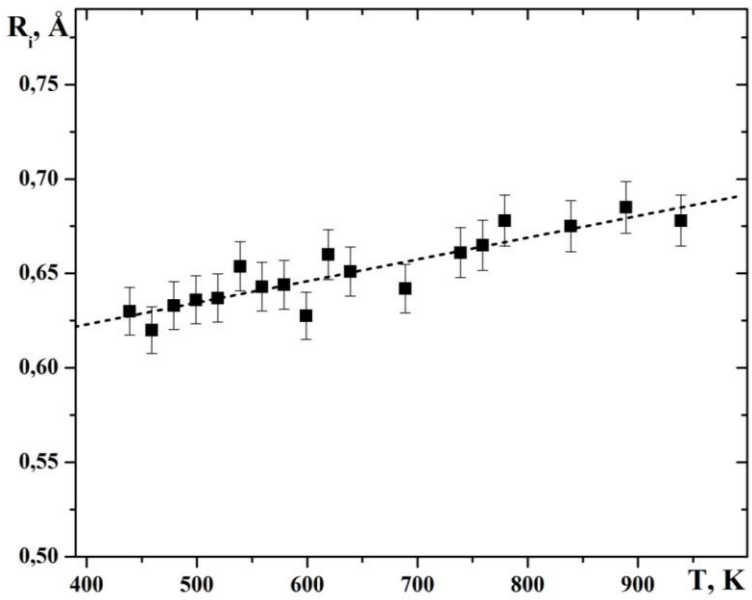
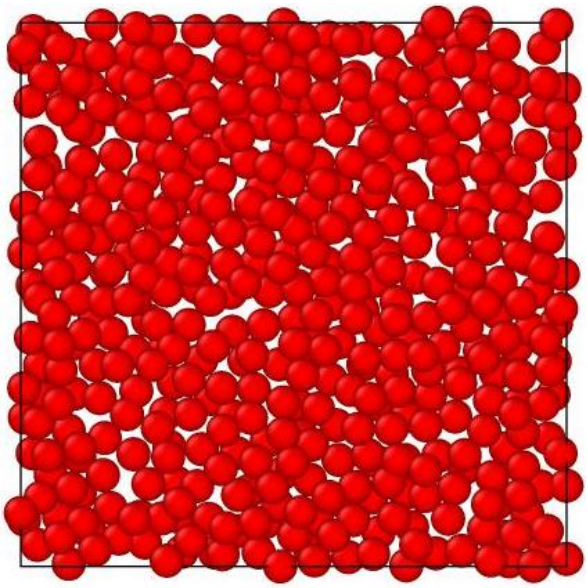
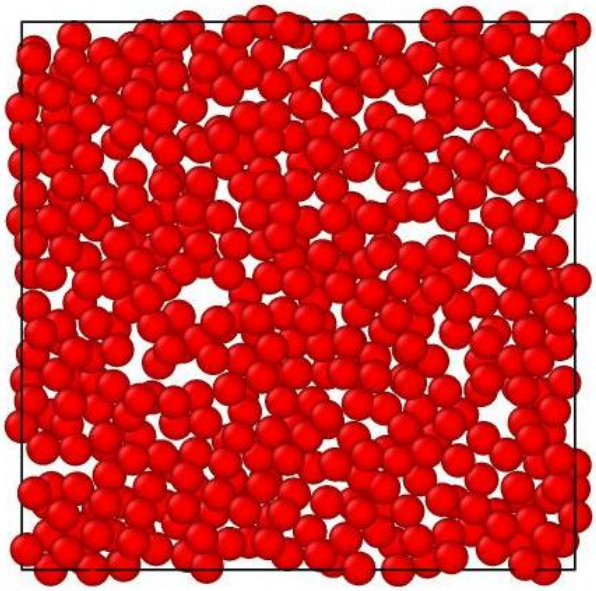


Рис. 5.6. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого In

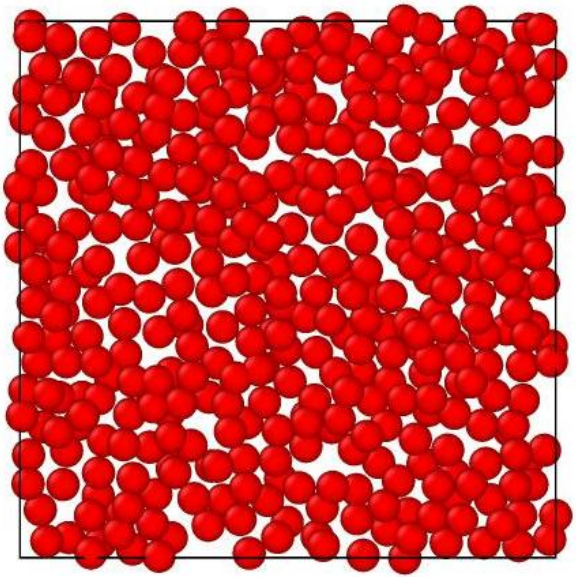
З аналізу температурних змін вільного об’єму можемо стверджувати те, що при температурах від плавлення до 550К зберігається щільно упакована структура індію, і лише при температурах вищих за 550К збільшується частка великих порожнин, існування яких пояснює температурні залежності основних структурних параметрів, а також механізм теплового розширення рідкого індію. Відповідну поведінку рідкого металу можна спостерігати з результатів ОМК, що видно з рис.5.7., де чітко видно, що зі зростанням температури збільшується кількість великих порожнин.



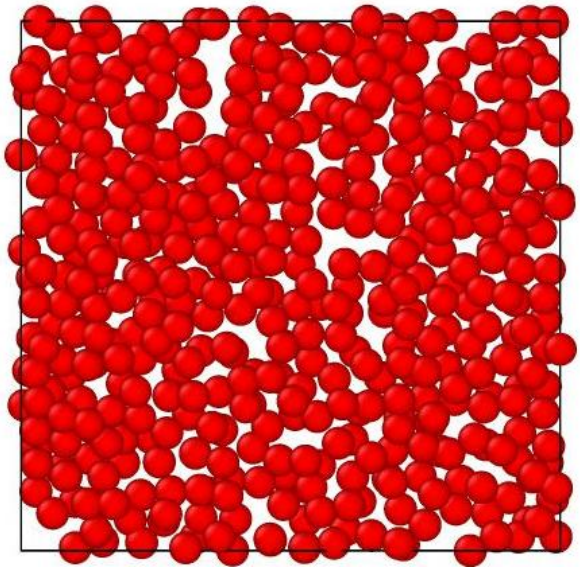
539 K



619 K



639 K



939 K

Рис. 5.7. 3D конфігурація атомів рідкого In при різних температурах.

5.1.2. Дослідження структури та вільного об’єму рідкого олова

Олово, на відміну від індію, може перебувати в кількох модифікаціях. Атоми α-олова мають електрону структуру аналогічну як в кремнію та германію. При температурах вищих 13°С олово переходить в тетрагональну β-модифікацію з параметрами кристалічної гратки а=5,83Å та с=3,81Å та координаційним числом 10. При плавленні відбувається колективізація $5s^2 5p^2$ електронів що веде до металізації хімічних зв’язків і відповідно до ущільнення структури ближнього порядку. Зокрема, як було зазначено в розділі 3, відбувається зменшення міжатомних відстаней в інтервалі температур від плавлення до 1000К та збільшення координаційного числа. При вищих температурах спостерігається протилежна температурна залежність структурних параметрів.

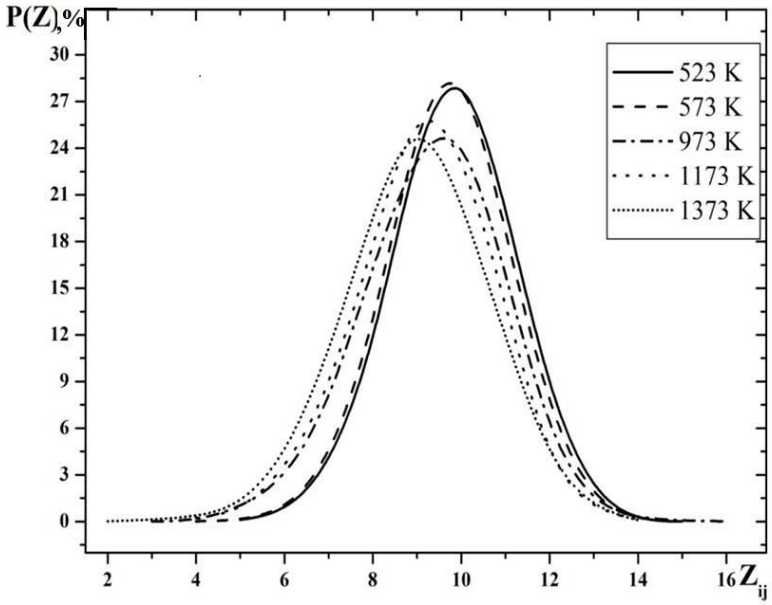


Рис. 5.8. Розподіл координаційних чисел у межах першої координаційної сфери рідкого Sn

З результатів моделювання структури нам вдалося отримати додаткову інформацію про структуру рідкого олова на основі аналізу розподілу атомів в модельній комірці. Зокрема було обчислено функції розподілу координаційних чисел (рис. 5.8.), з аналізу яких бачимо, що профіль функції розподілу є майже симетричним як і у випадку рідкого індію. Проте, на

відміну від індію, найбільш імовірні координаційні числа лінійно зменшуються з підвищенням температури (рис. 5.9). Цей факт разом зі зменшенням міжатомних відстаней може вказувати на ущільнення структури в межах першої координаційної сфери. Більш детальні висновки у цьому випадку можемо зробити з аналізу розподілу вільного об’єму в розплаві. Для цього було пораховано відносні вільні об’єми (рис. 5.10.) та функції розподілу кількості порожнин за розмірами (рис. 5.11).

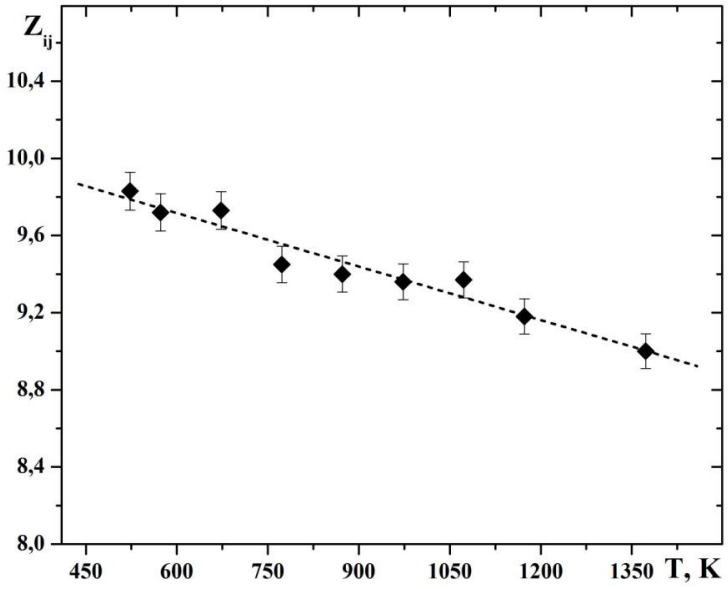


Рис. 5.9. Температурна залежність найбільш імовірних координаційних чисел рідкого олова

Аналіз температурних залежностей відносних вільних об’ємів вказує на те, що відразу після плавлення відбувається різке збільшення як загального вільного об’єму так і флуктуаційного. Зважаючи також на аналогічне зростання ступеня перекриття вписаних в порожнину сфер, можемо стверджувати, що основний механізм процесу теплового розширення для рідкого олова пов'язаний зі збільшенням вільного об’єму, а насамперед з появою великих порожнин співмірних з розміром атома. Зроблений висновок узгоджується з температурними змінами основних міжатомних відстаней та координаційних чисел.

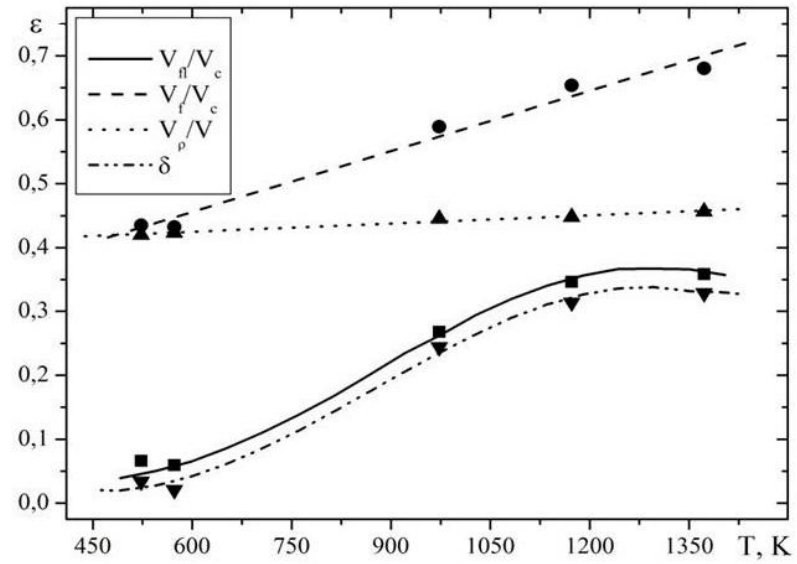


Рис. 5.10. Температурні залежності відносних вільних об’ємів і ступеня перекриття рідкого Sn

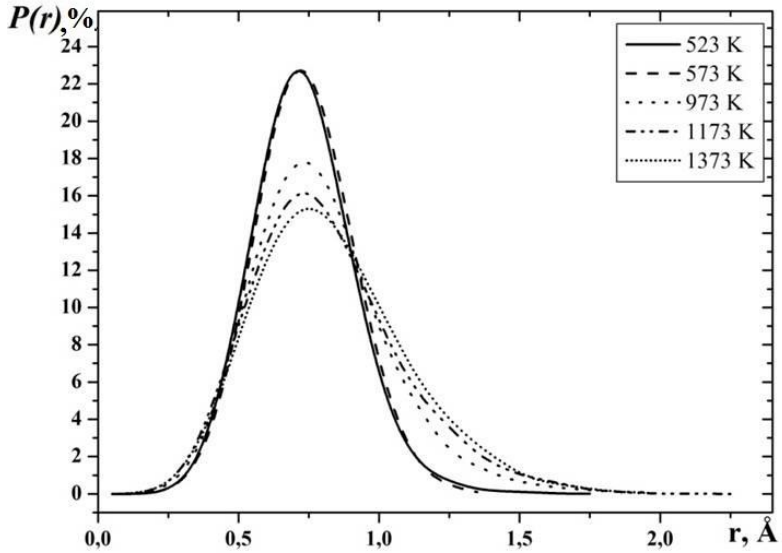


Рис. 5.11. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Sn

З аналізу функції розподілу порожнин за радіусами (рис. 5.11.) бачимо, що значення радіуса найбільш імовірних порожнин складає близько 0,72 Å при найнижчій з досліджуваних температур, що є значно більшим за аналогічний параметр для індію. Це свідчить про те, що вже при температурі плавлення відбуваються структурні перетворення пов’язані з утворенням «вакансій» в розплаві досить великого розміру. Крім того, при температурах більших за 973К, функція розподілу порожнин за радіусами має явно

виражену асиметрію з правого боку, що вказує на зростання кількості порожнин з радіусами співмірними з радіусом атома при високих температурах.

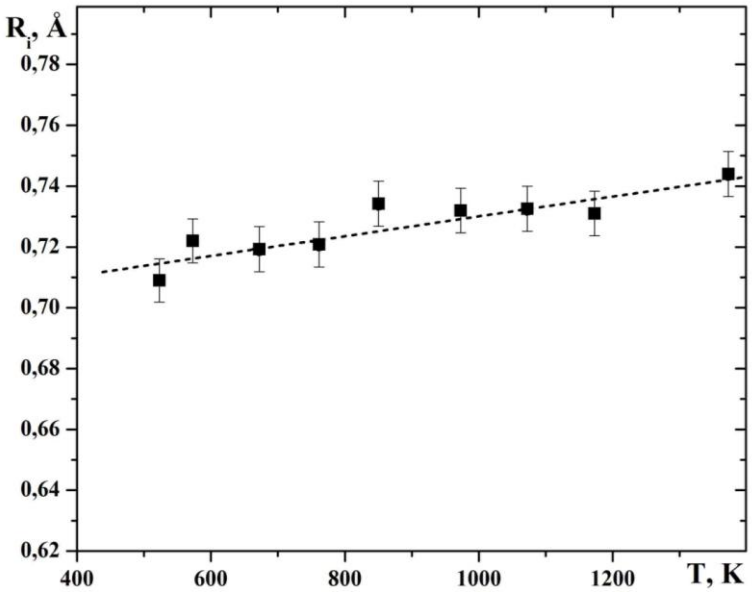


Рис. 5.12. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого Sn

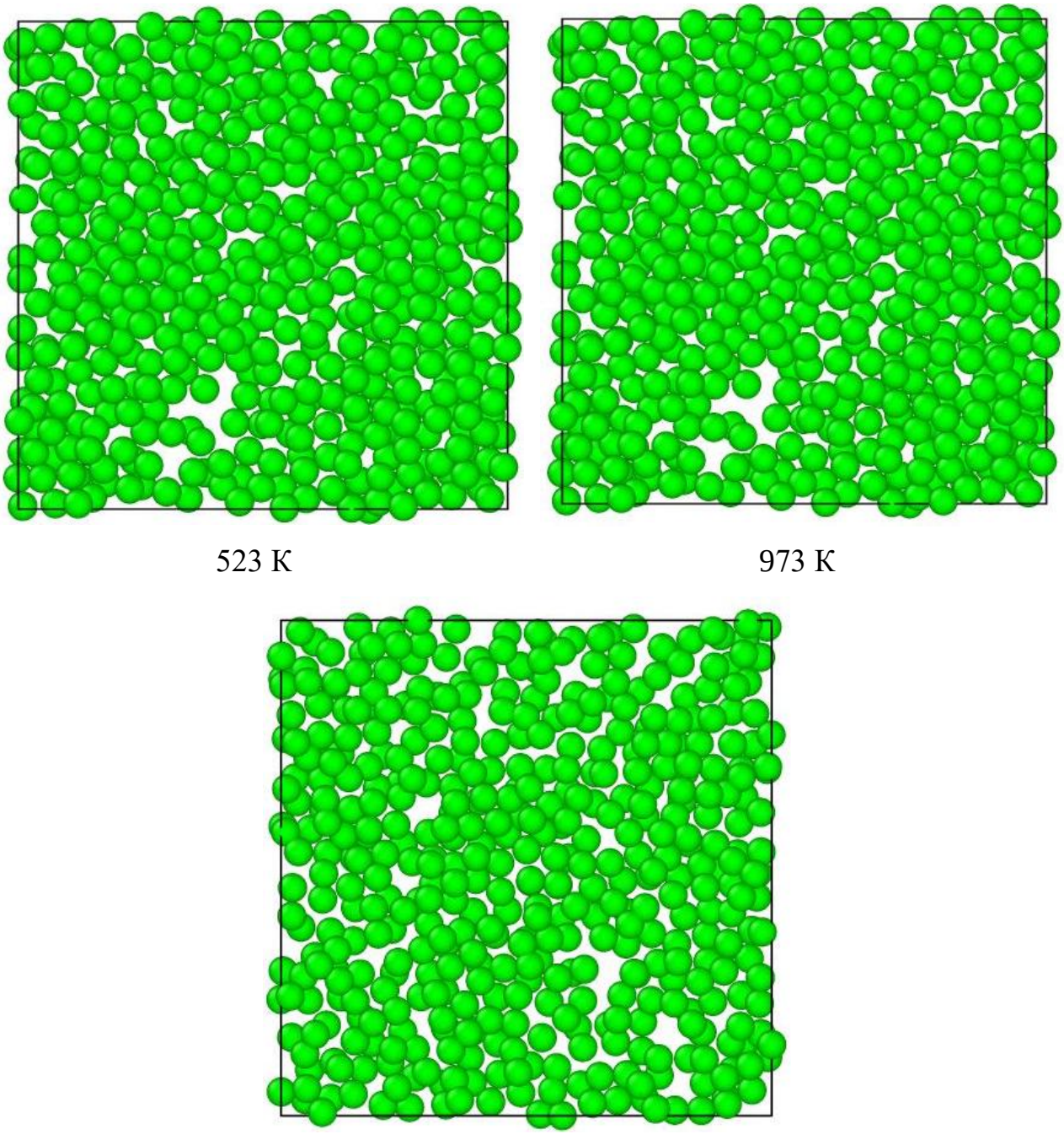


Рис. 5.13. Конфігурація атомів рідкого олова при різних температурах.

5.1.3. Вивчення вільного об’єму та механізму теплового розширення рідкого галію

В кристалічному стані галій має ромбоедричну структуру аж до температури плавлення. Кожен атом галію зв’язаний ковалентно з одним атомом на відстані 2,48 Å, і формує шість металічних зв’язків з двома атомами на відстанях відповідно 2,69 Å, 2,73 Å та 2,79 Å. Нижче температури плавлення кожен атом галію віддає по одному 4*p* електрону і лише після плавлення відділяється ще один 4*s* електрон в результаті чого відбувається формування сферично симетричних іонів галію Ga^{2+}, які намагаються сформувати щільну упаковку. Така трансформація електронної будови відповідно веде до зміни структури ближнього порядку і до температурних змін основних структурних параметрів.

Як було показано в розділі 3, при плавленні галію спостерігається зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней, тоді як середні та середні квадратичні відстані зростають в інтервалі температур від плавлення до 850К, після чого спостерігається їхнє зменшення. Така поведінка свідчить про ущільнення атомів в околі найближчого атомного оточення, а також про немонотонну зміну структури на більших відстанях.

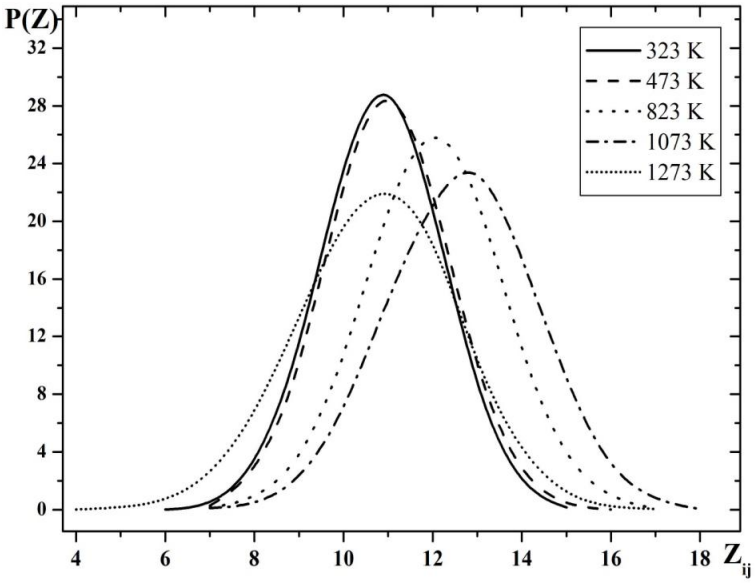


Рис. 5.14. Розподіл координаційних чисел рідкого Ga

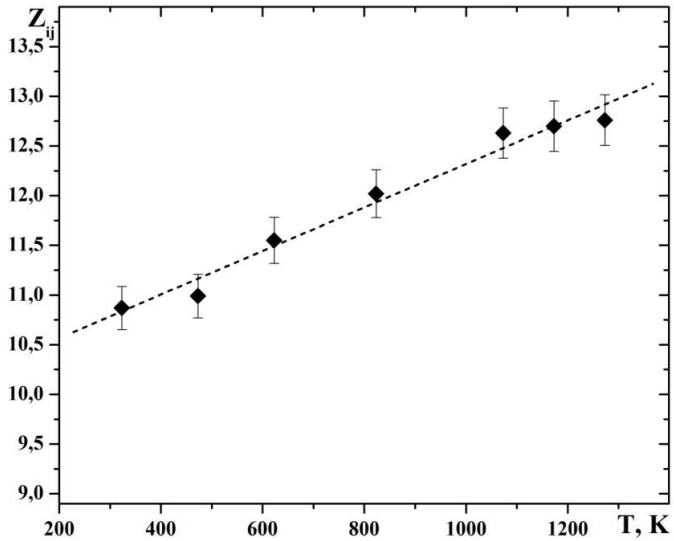


Рис. 5.15. Температурна залежність найбільш імовірних значень координаційних чисел рідкого Ga

Висновок про ущільнення структури підтверджує аналіз температурної залежності розподілу координаційних чисел (рис. 5.14.) та залежності найбільш імовірних значень координаційних чисел від температури (рис.5.15.). Як видно з рисунків, значення обчислених координаційних чисел з різною імовірністю змінюються від 7 до 14 при температурі 323К, в той час як найбільш імовірне значення координаційного числа рівне 10,5; що є дещо меншим порівняно з визначеним значенням з експериментальних даних. Зростання температури веде до збільшення найбільш імовірних координаційних чисел до 12 при температурах в інтервалі 873-1073К, а за подальшого нагрівання кількість найближчих сусідів знову зменшується.

Потрібно зауважити, що у випадку рідкого галію найбільш імовірні координаційні числа та середні координаційні числа визначені з експериментальних даних мають різну температурну залежність. Зокрема, при підвищенні температури найбільш імовірні – збільшуються, а середні зазнають зменшення. Це вказує на складні процеси перебудови структури навіть в межах першої координаційної сфери. Зважаючи на результати експериментальних досліджень структури рідкого галію, які подані в розділі 3 бачимо, що в інтервалі температур від плавлення до близько 850К середні та

середні квадратичні відстані між атомами збільшуються, найбільш імовірні відстані зменшуються, а середнє координаційне число зменшується, в той час як найбільш імовірні координаційні числа зростають. Така поведінка основних структурних параметрів свідчить про зменшення щільності упаковки на межі першої координаційної сфери за рахунок виникнення порожнин невеликого діаметру.

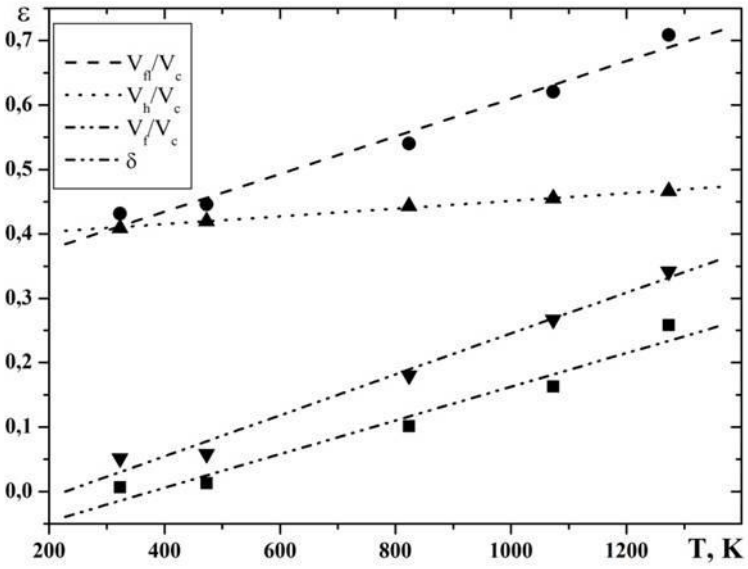


Рис. 5.16. Температурні залежності відносних вільних об’ємів і ступеня перекриття рідкого Ga

Метод комп’ютерного моделювання дав змогу обчислити відносний вільний об’єм (рис. 5.16.) та розподіл вільного об’єму за радіусами порожнин (рис. 5.17.) за різних температур, аналіз яких дає змогу стверджувати, що відносний флуктуаційний вільний об’єм є близький до нуля, а повний вільний об’єм має значення близьку до об’єму розрахованого за температурною залежністю густини. Це свідчить про утворення порожнин невеликого розміру, які набагато менші за розмір атома. Підвищення температури веде до збільшення загального вільного об’єму та розміру порожнин, однак кінетика збільшення вільного об’єму галію відрізняється від кінетики збільшення вільного об’єму індію та олова. Крім того, значення відносного флуктуаційного об’єму є меншими за аналогічні параметри олова, що вказує

на малу кількість великих порожнин не лише при температурах близьких до температури плавлення, а й у всьому інтервалі температур.

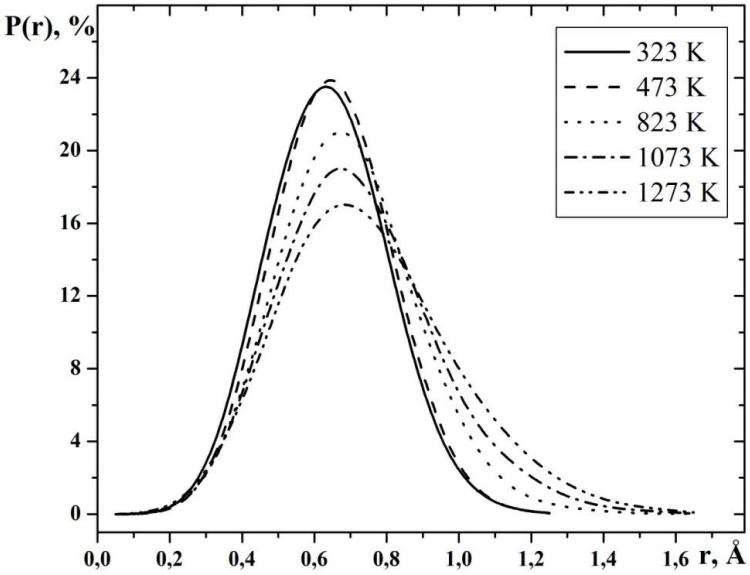


Рис. 5.17**.** Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Ga.

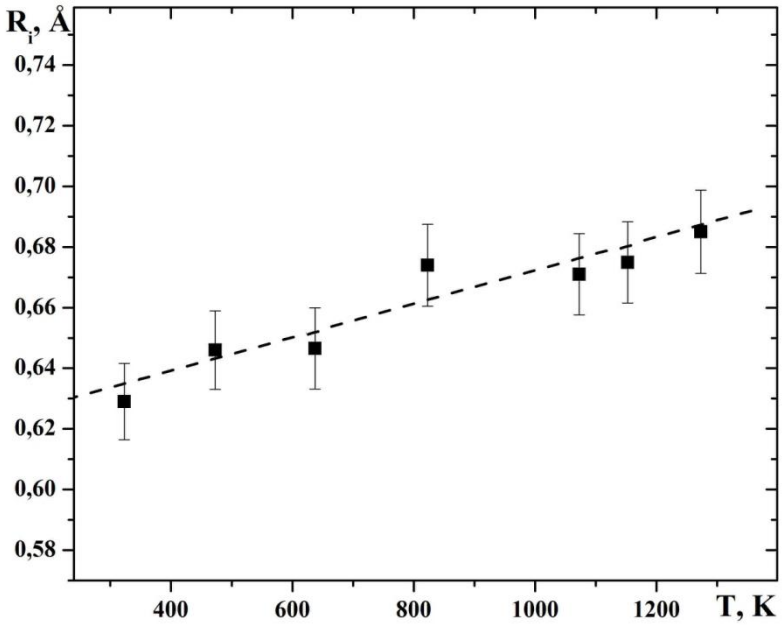


Рис.5.18. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого Ga

Для наочного представлення не тільки існування, а й збільшення вільного об'єму, що проявляється у збільшенні розміру порожнин в рідкому галію, побудовано (рис. 5.19.) розміщення атомів у шарі, товщина якого складає значення, що дорівнює межі першої координаційної сфери, який було вирізаного із модельованої комірки при різних температурах.

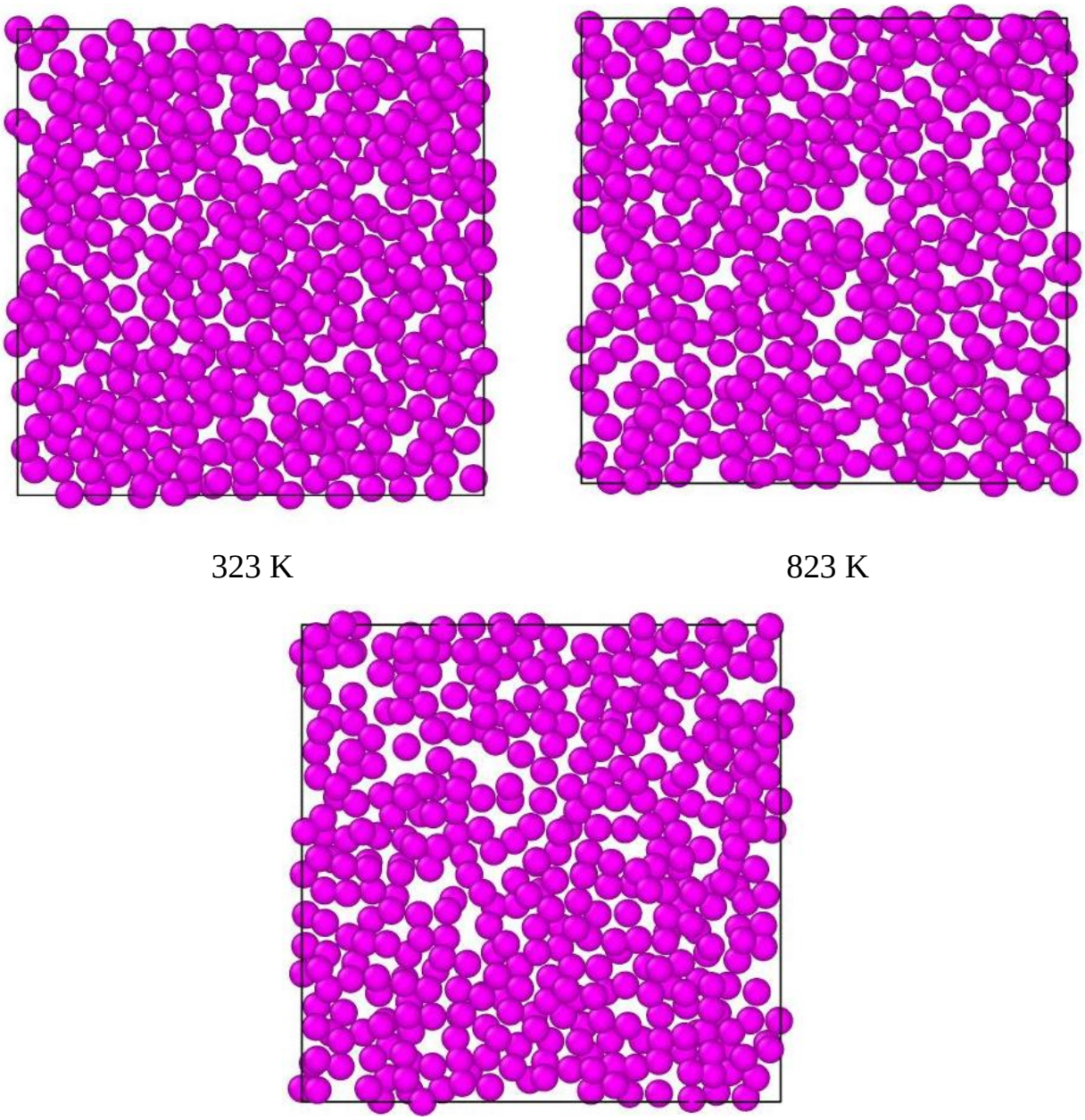


Рис. 5.19. 3D конфігурація атомів рідкого Ga при різних температурах.

5.1.4. Моделювання структури рідкого вісмуту

Вісмут є найбільш вираженим представником напівметалів, який у кристалічному стані утворює ромбоедричну решітку з координаційним числом 6. У процесі плавлення відбувається вивільнення валентних електронів, що приводить до ущільнення структури рідкого вісмуту. Відповідно до сучасних уявлень, структуру рідкого вісмуту слід розглядати як поєднання "звичайної" та "незвичайної" структур, де термін "звичайна" використовується для позначення структури звичайної рідини. Термін "незвичайна" структура пов'язана з спотворенням структури рідкого вісмуту через існування надлишкового вільного об'єму.

Як і для інших досліджених металів, для отримання більш детальної інформації про структуру рідкого вісмуту, нами було проведено моделювання його структури, за результатами якого проведено аналіз температурної залежності розподілу координаційних чисел (рис. 5.20-5.21) та вільного об’єму (рис. 5.22-5.23).

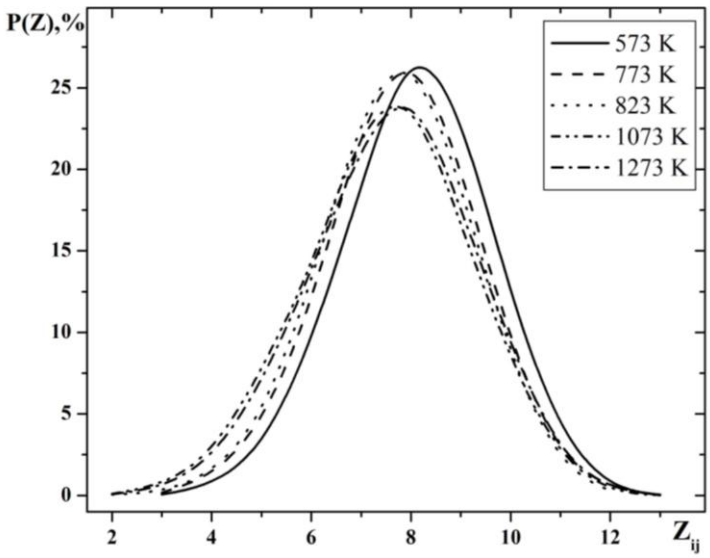


Рис. 5.20. Розподіл координаційних чисел рідкого Bi.

З кривих розподілу координаційних чисел бачимо, що хоча при плавленні перше координаційне число збільшується до 8,1, проте максимум розподілу є асиметричний в область малих координаційних чисел, що

свідчить про існування атомних угрупувань з координаційним числом меншим восьми. Оскільки міжатомні відстані зростають з підвищенням температури до 800К, існування угруповань з малим координаційним числом в сфері великого радіуса супроводжуватиметься збільшенням об'єму або кількості порожнин в межах першої координаційної сфери. Крім того, аналіз температурної залежності відносного вільного об'єму дає нам право стверджувати що в цьому випадку збільшується якраз не радіус порожнин (оскільки відносний флуктуаційний об'єм є близьким до нуля), а зростає кількість порожнин з розмірами меншими за розмір атома.

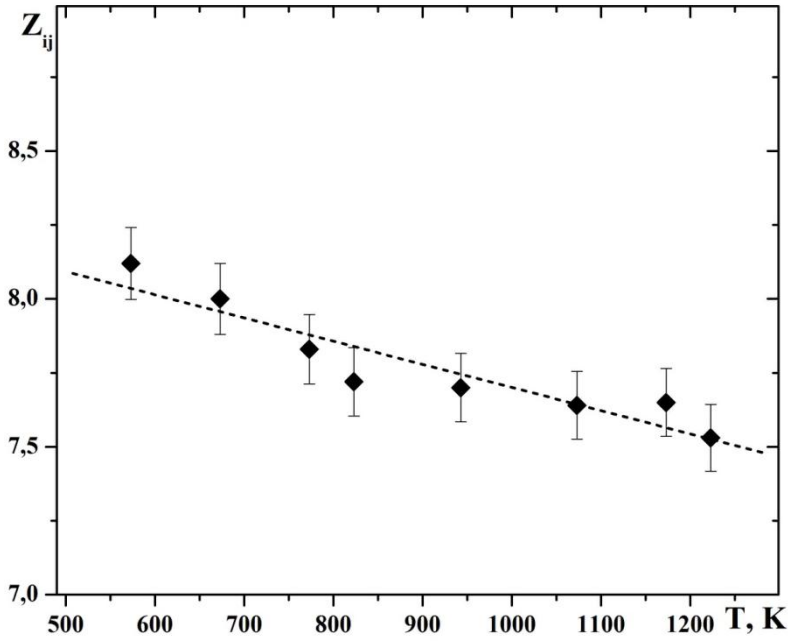


Рис. 5.21. Температурна залежність парціальних координаційних чисел рідкого Bi.

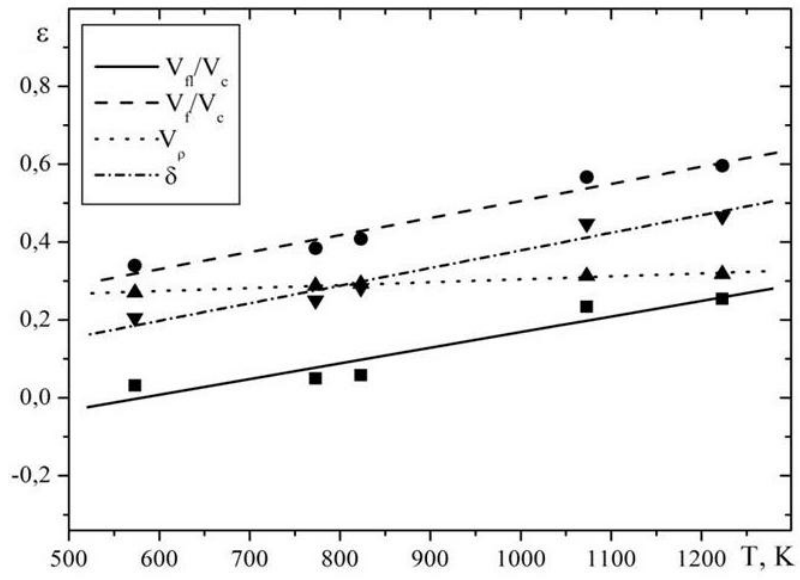


Рис. 5.22. Температурні залежності відносних вільних об’ємів і ступеня перекриття рідкого Bi

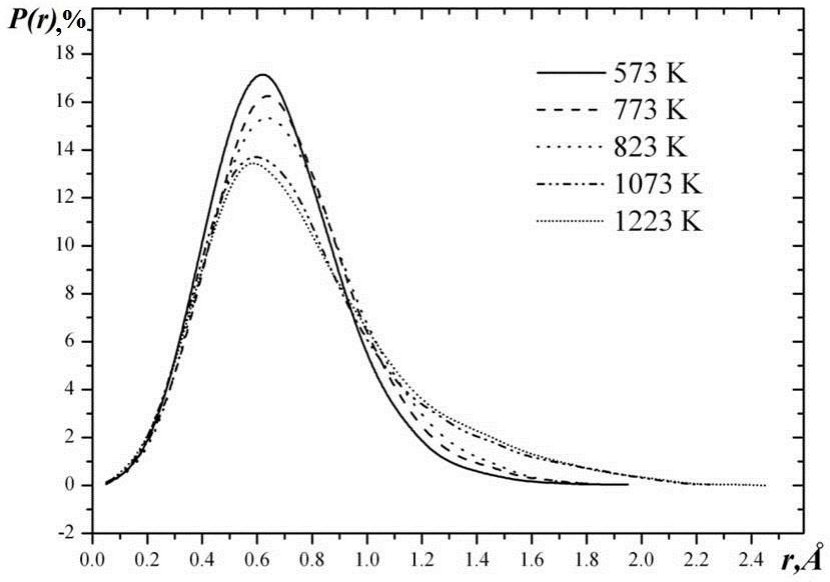


Рис. 5.23. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Bi.

Аналіз розподілу кількості порожнин за радіусами підтверджує висловлене припущення про переважаюче існування порожнин малого радіуса, оскільки значення найбільш імовірних радіусів порожнин є меншими за аналогічні параметри для рідкого олова та галію, а атомний радіус вісмуту є більшим атомного радіуса цих металів.

Підвищення температури, як бачимо з рисунків 5.22. та 5.23 веде до зменшення радіуса порожнин, які зустрічаються найчастіше і збільшення кількості порожнин співмірних з металічним радіусом вісмуту (1,82Å). Враховуючи раніше описані результати зміни міжатомних відстаней та координаційних чисел, можна стверджувати, що при температурі близькій до 850К відбувається ущільнення структури вісмуту в межах першої координаційної сфери, а теплове розширення відбувається в основному за рахунок збільшення кількості та розмірів порожнин співмірних з атомним радіусом, що можна спостерігати з рис. 5.25, на котрому наочно представлено збільшення частки вільного об'єму у вирізаних шарах із модельованих комірок при різних температурах.

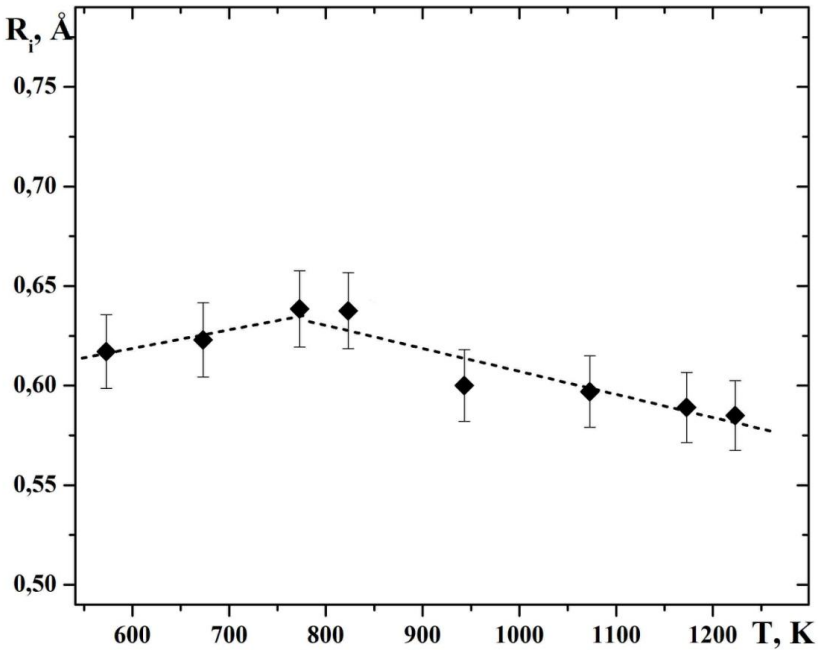


Рис. 5.24. Температурна залежність радіусу вписаних сфер рідкого Bi

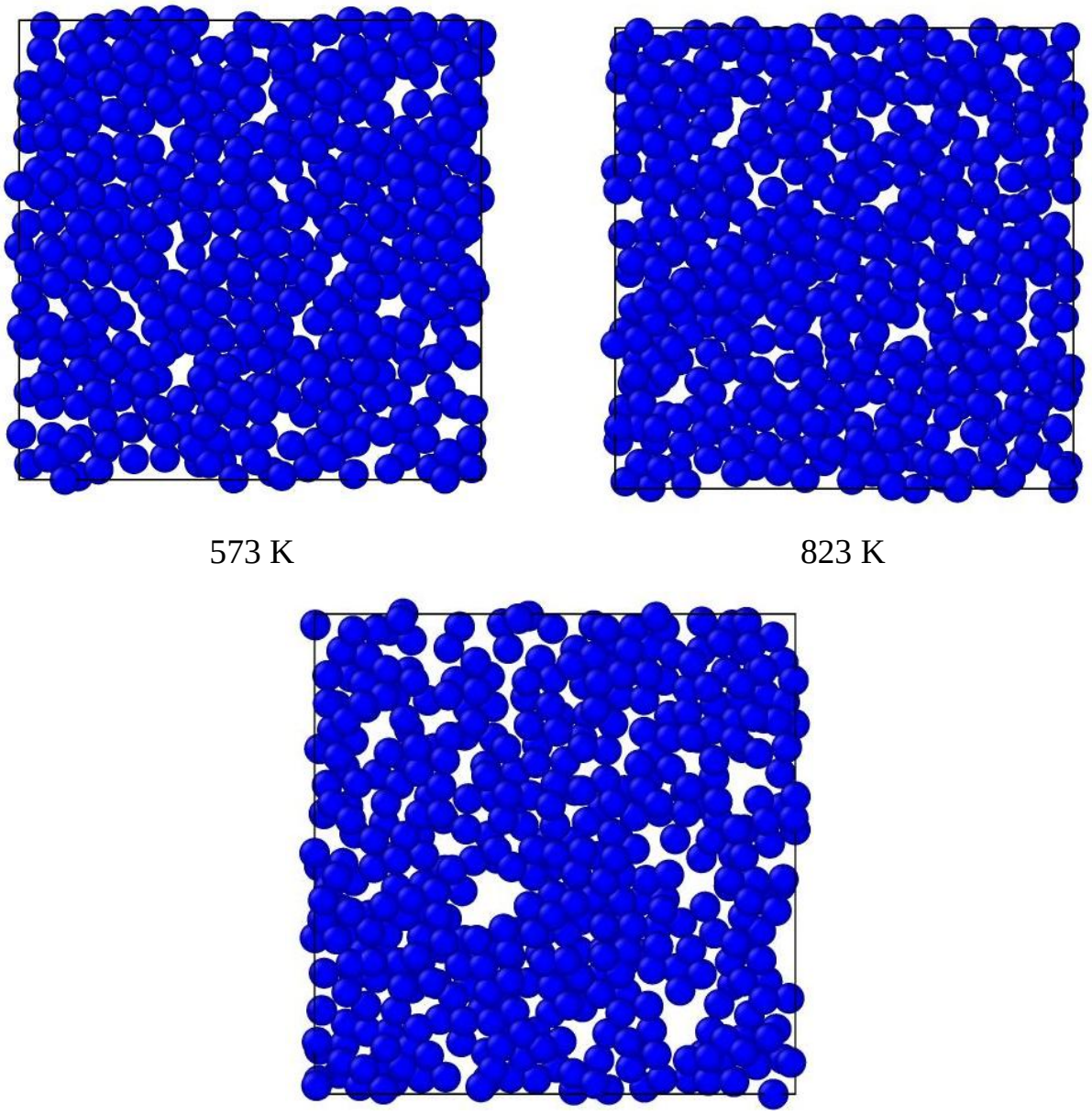


Рис.5.25. 3D конфігурація атомів рідкого Bi при різних температурах.

5.2. Вивчення вільного об'єму та механізму теплового розширення бінарних розплавів оберненим методом Монте-Карло

5.2.1. Дослідження структури та вільного об'єму сполуки InBi.

Детальний аналіз структури та встановлення механізму теплового розширення сполуки InBi отримано застосуванням оберненого методу Монте-Карло. Цей метод дозволив отримати парціальні міжатомні відстані (рис.5.26) та парціальні координаційні числа (рис.5.27). На рис. 5.26 також показано температурну залежність парціальних міжатомних відстаней у кристалічному стані. Як видно з цього рисунка, після плавлення (T = 383K), міжатомні відстані In-In та Bi-Bi зменшуються, а міжатомні відстані In-Bi збільшуються. Такі зміни міжатомних відстаней вказують на переважаючу взаємодію атомів одного сорту після плавлення і підтверджують утворення кластерів на основі Bi, як і передбачалося в розділі 3.

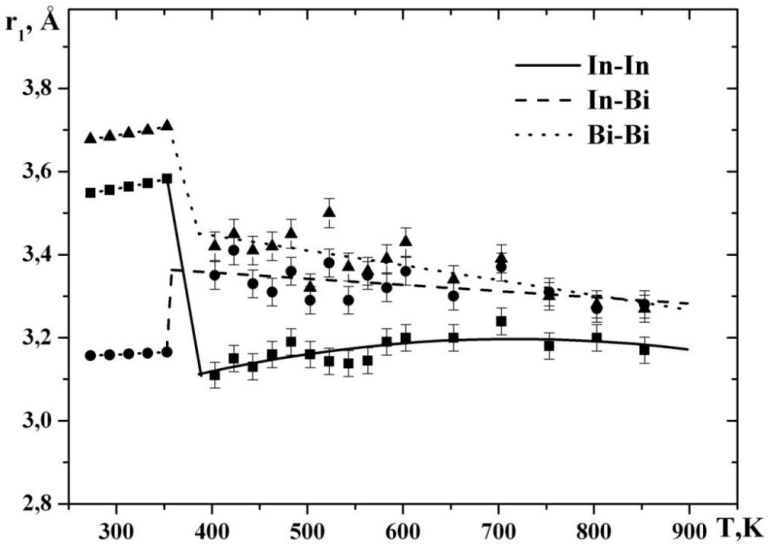


Рис. 5.26.Температурна залежність парціальних міжатомних відстаней сполуки InBi

Більше того, зменшення парціальних міжатомних відстаней при плавленні (рис.5.26) та збільшення парціальних координаційних чисел In-In безпосередньо після плавлення (рис.5.27) свідчить про утворення угруповань

на основі індію, в яких можлива деяка розчинність атомів вісмуту. За високих температур спостерігається зменшення парціальних координаційних чисел In-In і Bi-Bi, тоді як координатні числа In-Bi демонструють збільшення за нагрівання в інтервалі температур 525-650 К. Наведені температурні зміни основних структурних параметрів пояснено збільшенням вмісту вісмуту в кластерах на основі індію. Подальше зростання температури призводить до мікрогомогенізації сплаву.

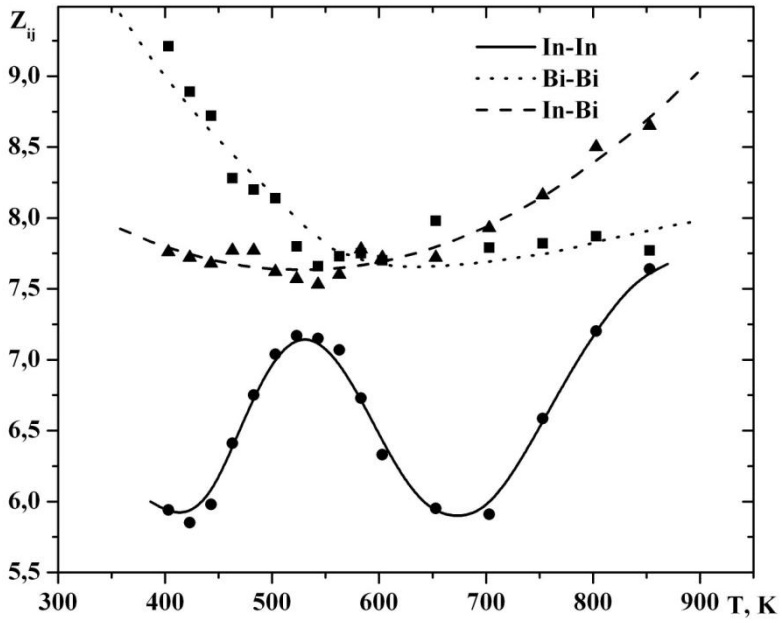


Рис.5.27. Температурна залежність парціальних КЧ сполуки InBi.

Зокрема, в цих дослідженнях зроблено висновок про наявність кластерів стехіометричного складу, що відповідають сполукам InBi та In_2Bi, що співіснують в розплаві після плавлення. Збільшення температури призводить до руйнування кластерів та гомогенізації розплаву, що було відзначено в роботах [110, 116].

Структурні зміни, що супроводжуються процесом плавлення і нагрівання, впливають на особливості термічного розширення рідкої сполуки InBi. Зменшення міжатомних відстаней після плавлення і зменшення густини розплаву можна розглядати як наслідок збільшення вільного об'єму в розплаві. Отже, механізм теплового розширення можна пояснити як

збільшення вільного об'єму внаслідок «дірок» без суттєвих змін міжатомних відстаней.

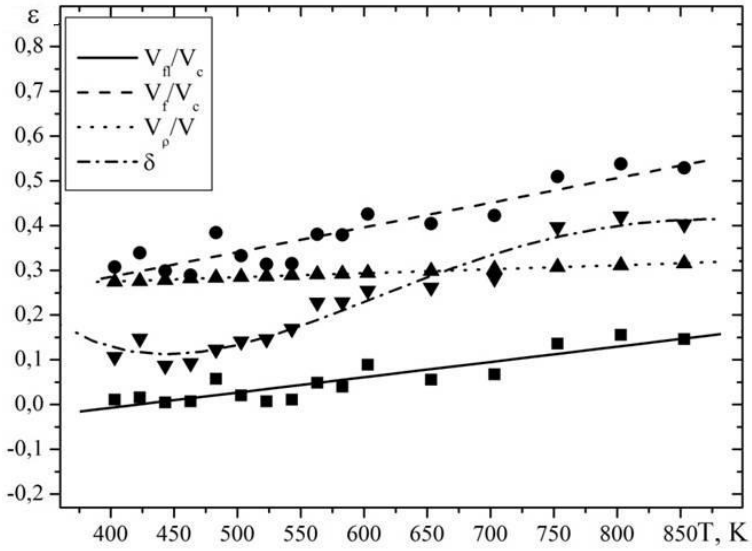


Рис.5.28. Температурна залежність частки вільного об’єму та ступеня перекриття для розплаву InBi.

Використавши результати моделювання, отримані методом оберненого Монте-Карло, обчислено вільний об'єм і флуктуаційний вільний об'єм рідкої сполуки InBi за різних температур (рис.5.28) відповідно до загальноприйнятої методології [149].

Як видно з рис.5.28., залежність вільного об'єму та вільного об'єму флуктуаційного можна розділити на три температурні ділянки: 400-500 К, 500-750 К і 750-850 К, в межах яких існує різна швидкість збільшення цієї величини. Ці температурні інтервали приблизно збігаються з температурою структурних перетворень, описаних вище.

Отже, в результаті дослідження структури рідкої сполуки InBi в широкому температурному діапазоні встановлено механізм структурного перетворення та їх температурні діапазони. Показано, що при плавленні та нагріванні до температури приблизно 525 К спостерігається існування кластерів із переважною взаємодією подібних атомів. Підвищення температури призводить до складних структурних перетворень, які

призводять до утворення структурних одиниць, в яких інгібітори In_2Bi та InBi, як атомна координація, змінюють один одного. Такі структурні зміни приводять до зменшення міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери, що веде до існування від'ємного локального коефіцієнта теплового розширення. Розширення розплаву під час нагрівання відбувається в основному за рахунок збільшення вільного об'єму, що і підтверджено рисунками атомного розташування, котрі побудовані з використанням методу ОМК (рис.5.31). Також побудовано перерізи модельованої комірки сполуки InBi при різних температурах, на котрих добре видно області формування та існування вільного об'єму (рис. 5.32).

Як уже зазначалося у роботі, аналіз відносного вільного об'єму дає можливість аналізувати вільний об'єм у розплаві, але обмежує інтерпретацію зміни з температурою радіусів окремих порожнин, котрі утворилися за нагрівання. На рис. 5.30. подано розраховану функцію розподілу кількості порожнин за радіусами, котрі знаходяться в інтервалі від r до r+dr. З рисунка видно, що максимум цього розподілу знаходиться в області 0, 65 Å. При збільшенні температури радіус найбільш імовірних порожнин лінійно зростає (рис. 5.31), проте їхня частка зменшується, на що вказує висота функції розподілу.

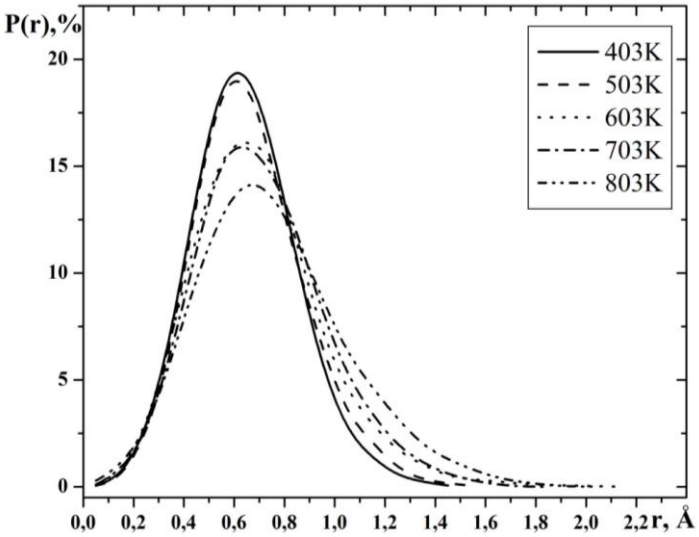


Рис.5.29. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами для сполуки InBi за різних температур.

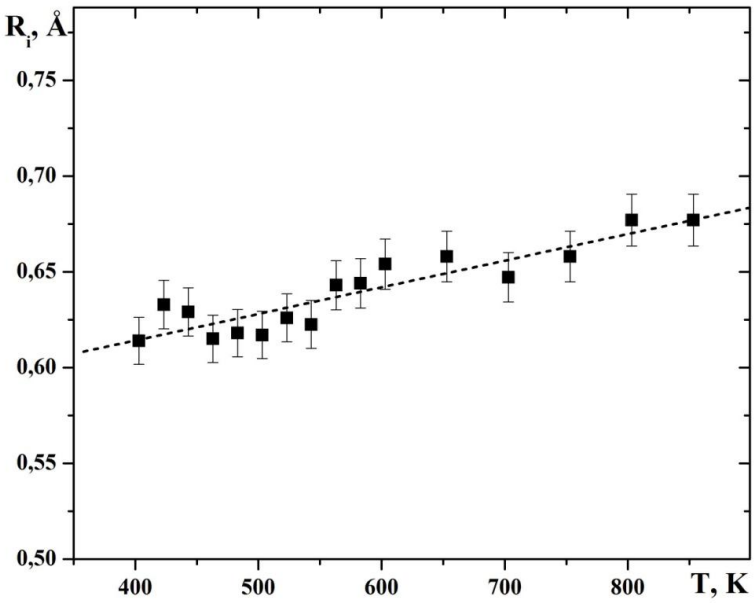


Рис. 5.30. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер у порожнини сполуки InBi.

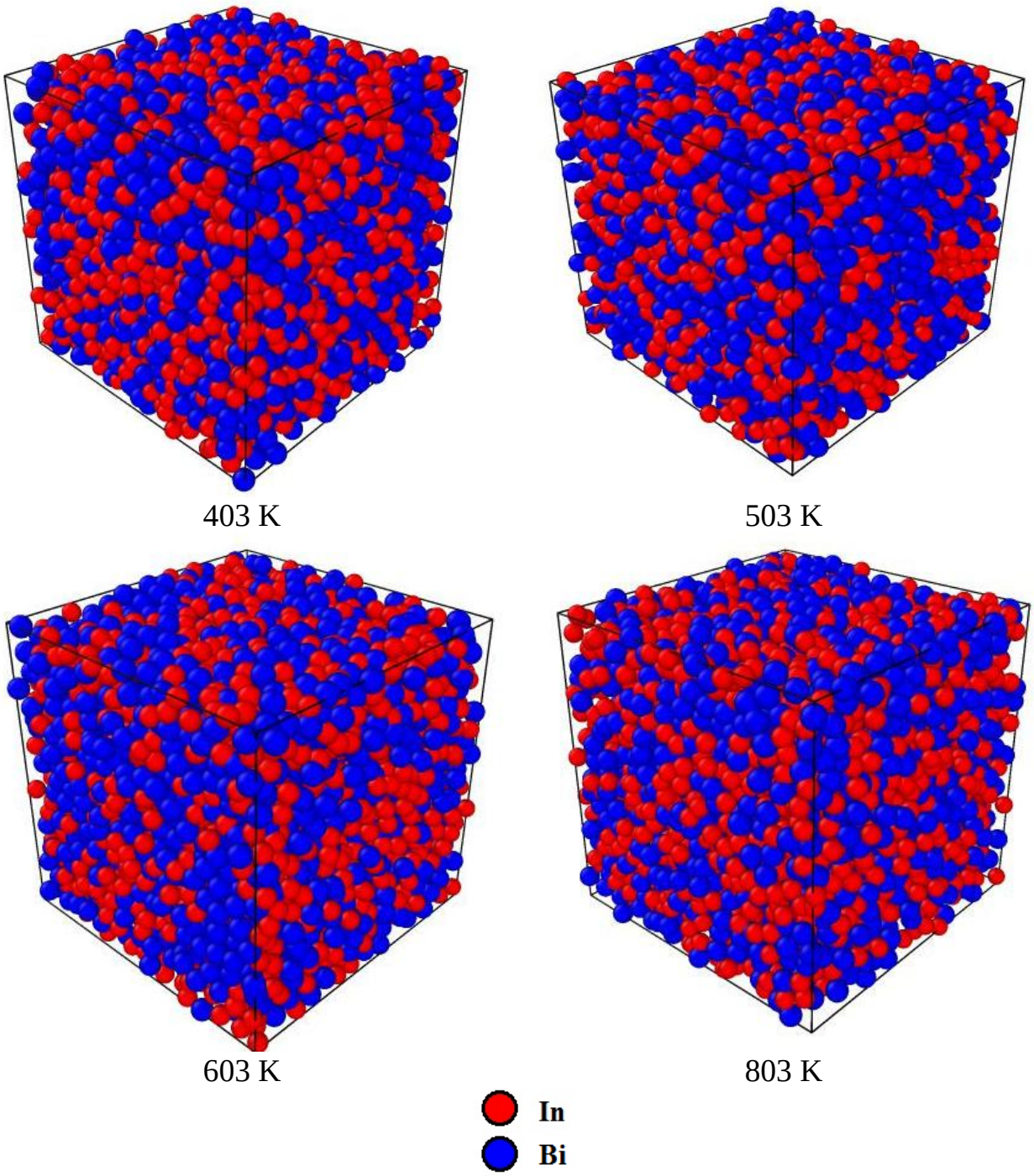


Рис.5.31. 3D конфігурації атомів сполуки InBi при різних температурах.

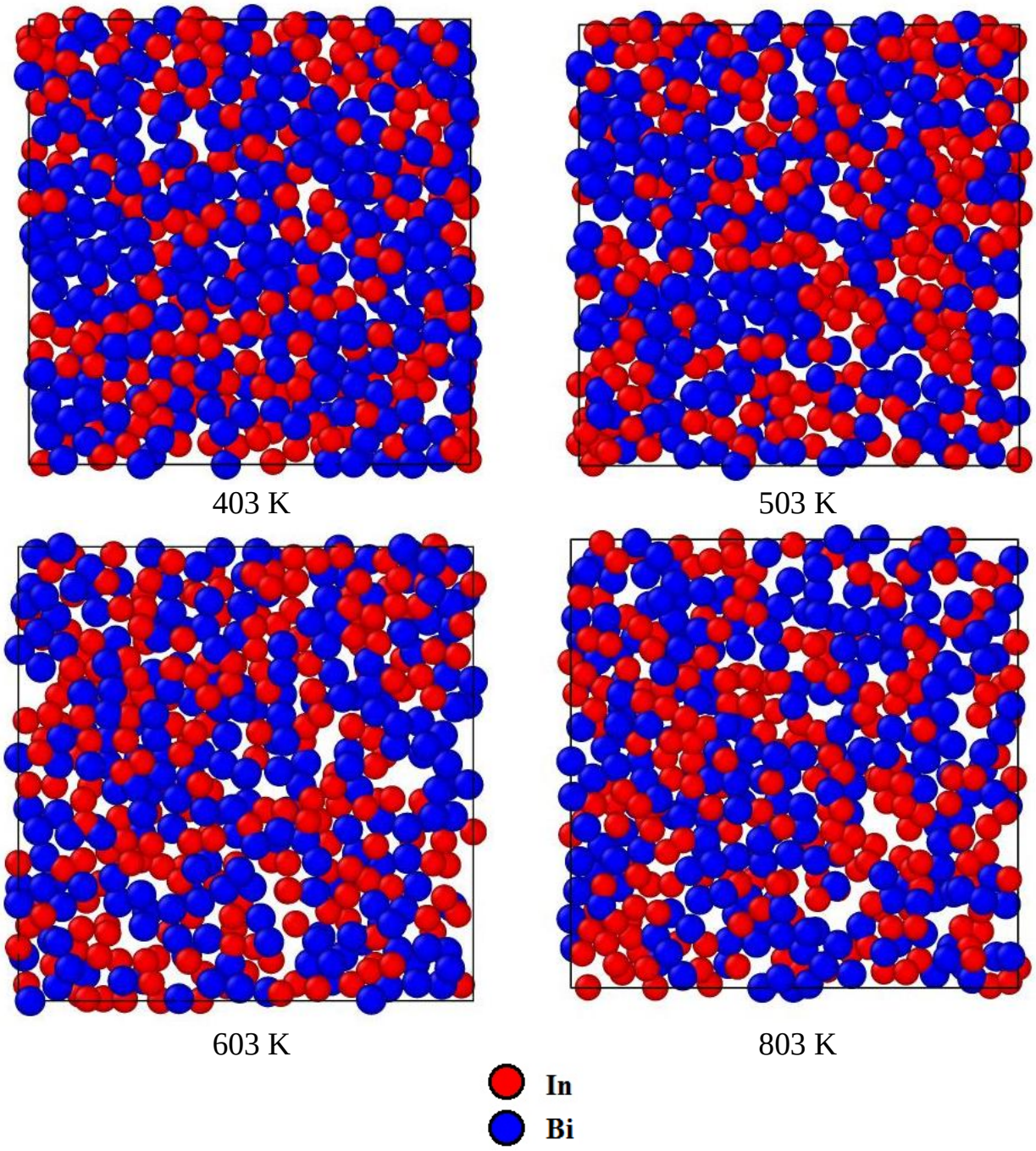


Рис.5.32. Переріз модельованої комірки сполуки InBi товщиною 5Å при різних температурах.

5.2.2. Вплив процесу нагрівання на структуру, вільний об'єм та коефіцієнт теплового розширення евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$

Методом ОМК було побудовано тривимірні моделі розташування атомів (рис. 5.33) при різних температурах.

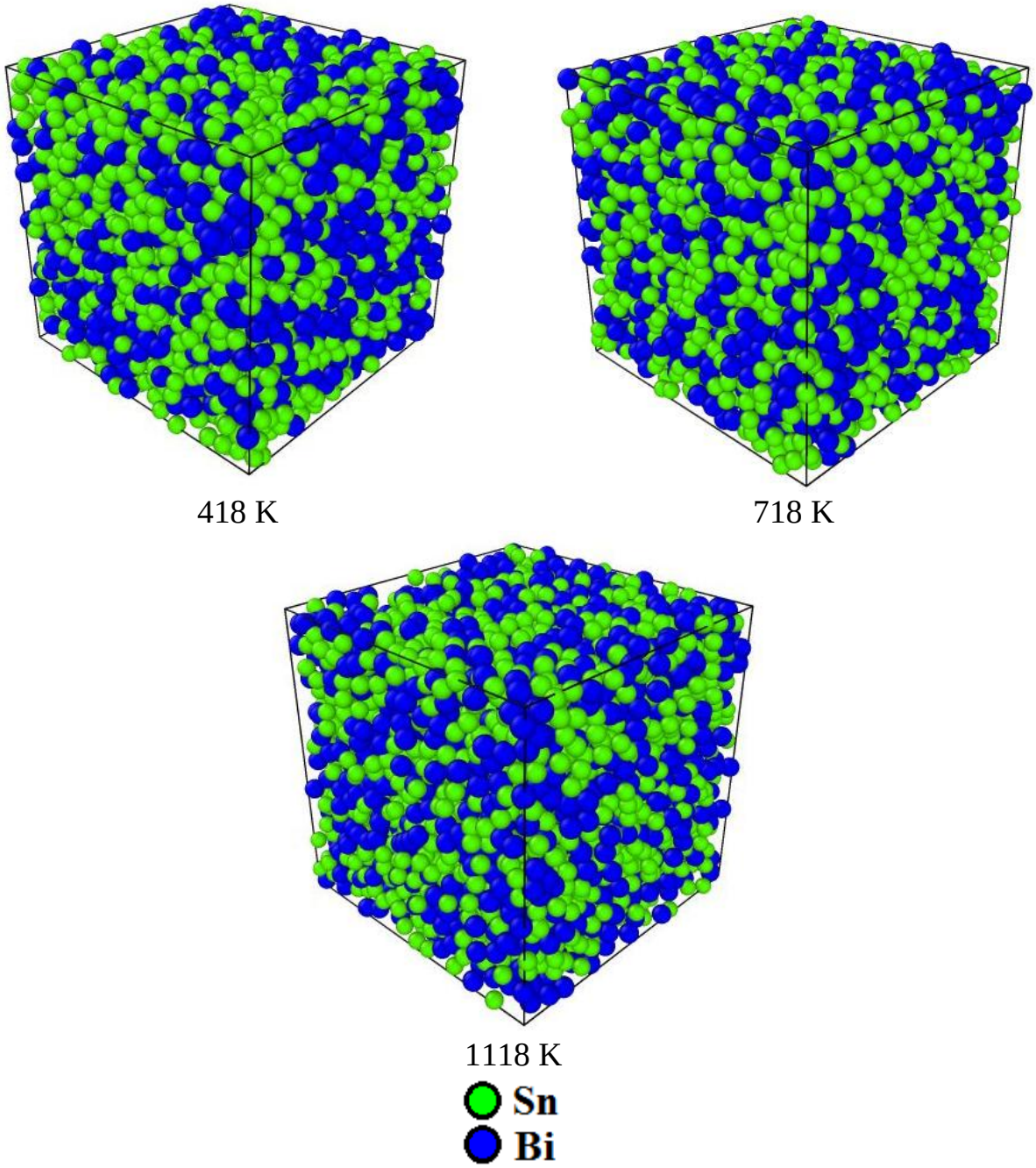


Рис.5.33. 3D конфігурація атомів евтектики Bi-Sn при різних температурах.

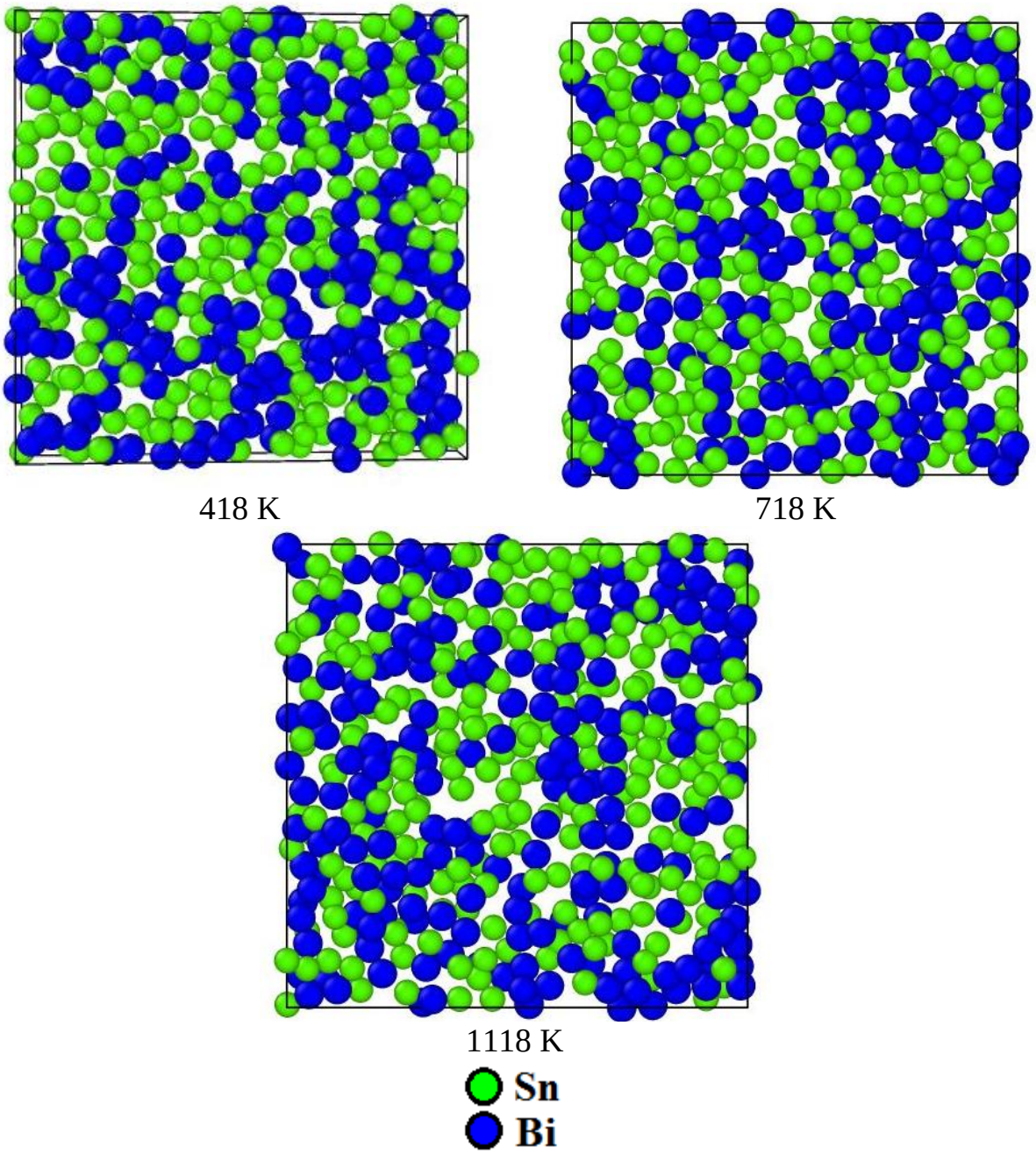


Рис. 5.34. Переріз модельованої комірки евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ за різних температур.

За низьких температур спостерігаються області з переважаючою взаємодією атомів однакового сорту, а при високих температурах спостерігається розупорядкування евтектичного сплаву [134].

Для наочного представлення існування та оцінки розмірів вільного об’єму в евтектиці із модельованих комірок атомів вирізали шар атомів

товщиною 5Å, на яких видно наявність вільного об'єму в досліджуваному сплаві (рис. 5.35).

Детальну інформацію про трансформацію структури ближнього порядку досліджуваної евтектики отримано з аналізу парціальних структурних параметрів, зокрема, парціальних найбільш імовірних відстаней r_{ij} (рис. 5.36) та парціальних відстаней, які характеризують межу першої координаційної сфери $r_{ij}^{\min}$ (рис.5.37).

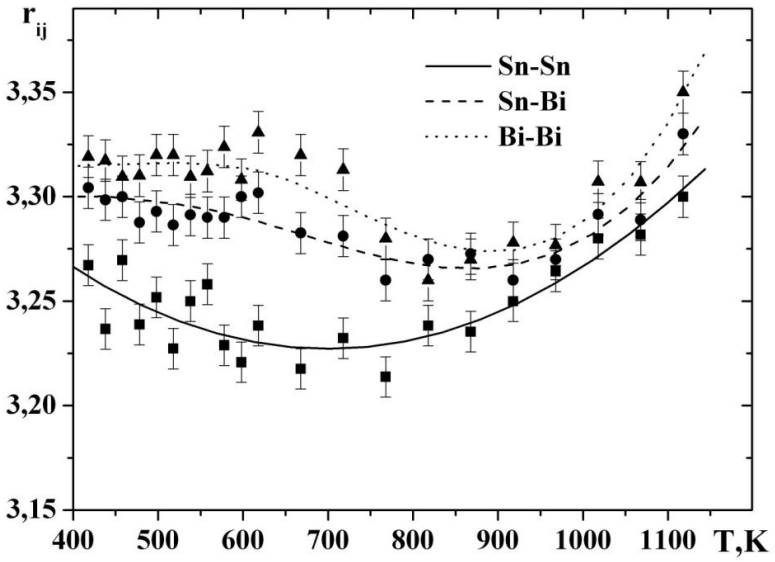


Рис. 5.35. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней розплаву $Sn_{57}Bi_{43}$

Зростання температури від 420 К до 800-900 К веде до зменшення парціальних міжатомних відстаней та межі першої координаційної сфери, що свідчить про ущільнення структури в межах першої координаційної сфери. Подальше зростання температури веде до збільшення вказаних параметрів,вказуючи тим самим на значні структурні перетворення в рідкому стані. Інтервал температур 800-900 К, в якому відбуваються зміни температурних залежностей основних структурних параметрів, співпадають з температурами аномальних змін електропровідності та в'язкості рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ [150, 151]. Такі аномальні зміни вказаних структурно чутливих властивостей можуть виникати в результаті структурних

перетворень, які супроводжуються зменшенням розміру кластерів у рідині та переходу від мікронеоднорідної структури до розчину.

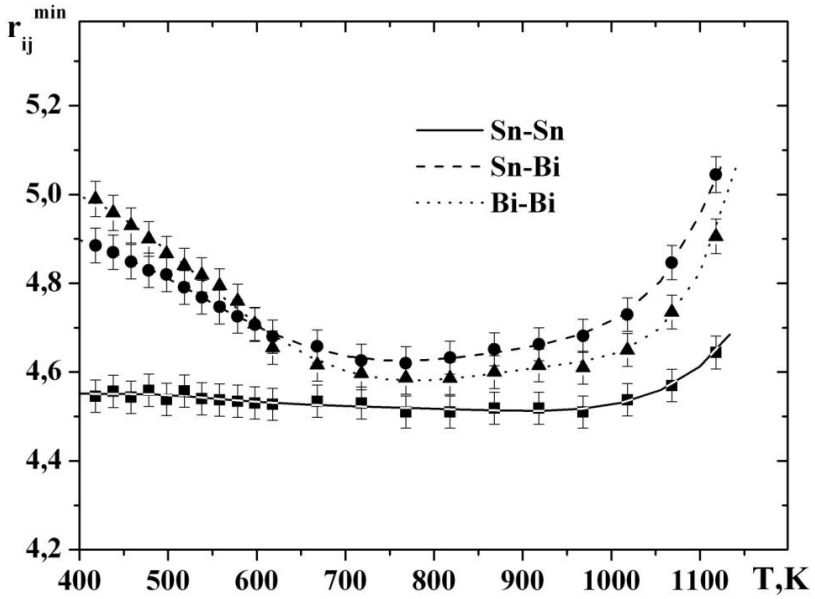


Рис. 5.36. Залежність межі першої координаційної сфери від температури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$

Використовуючи розподіл атомів в комірці для моделювання структури оберненим методом Монте-Карло було пораховано вільний об'єм відповідно до методу, описаного в роботі [152] (рис. 5.37). На цьому рисунку наведено відносний вільний об'єм , V_f/V (тут V - об'єм модельної комірки з атомами), та відносний флуктуаційний вільний об'єм V_{fl}/V. Як видно з рисунка, порахований відносний вільний об'єм має дуже великі значення що спричинене перекриванням вписаних в порожнини сфер, якщо порожнини мають розміри співмірні або більші за розмір атома. Для визначення ступеня перекриття при різних температурах було пораховано відношення вільного об'єму обчисленого за даними густини V_0, до вільного об'єму V_f. Як бачимо, ступінь перекриття складає близько 35%. Динаміка зміни вільного об'єму з температурою узгоджується з міркуваннями викладеними вище. Зокрема, в інтервалі температур 420-900 К спостерігається збільшення вільного об'єму, а при подальшому нагріванні він навіть дещо зменшується.

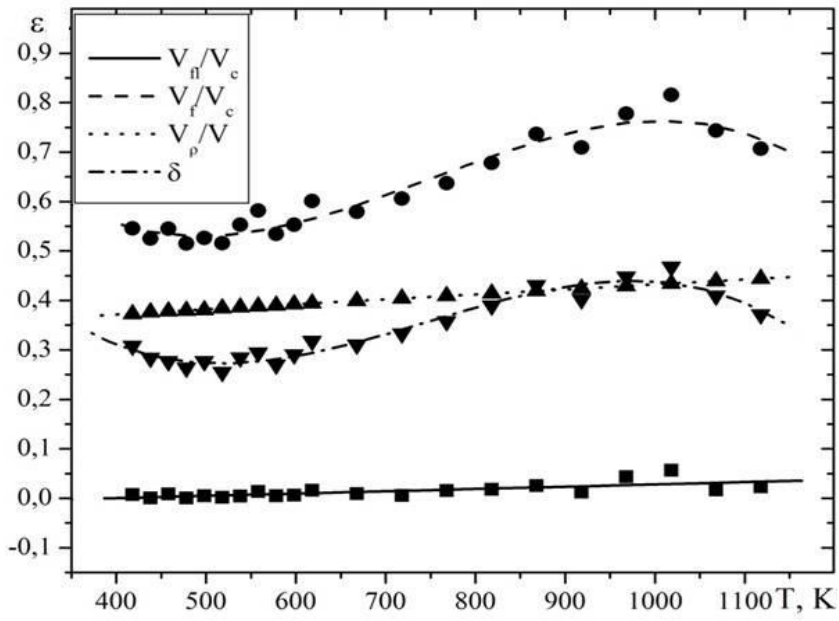


Рис. 5.37. Залежність вільного об’єму та ступеня перекриття від температури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

Вказаний температурний інтервал структурних перетворень узгоджується з температурним інтервалом зміни в’язкості та електропровідності сплавів системи Sn-Bi.

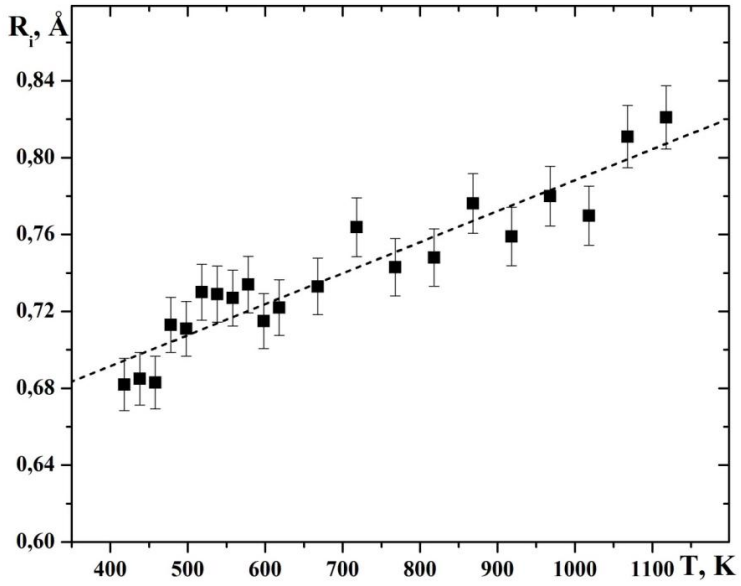


Рис. 5.38. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

5.2.3. Дослідження особливостей атомного впорядкування сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ оберненим методом Монте-Карло

Експериментальні дослідження структури сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$, концентрація якого відповідає критичній точці на діаграмі фазової рівноваги, дали змогу встановити нетипову зміну основних структурних параметрів порівняно зі змінами притаманними для компонент сплаву та інших досліджуваних сплавів з вісмутом [142]. Крім того, зважаючи на результати досліджень структури сплавів системи Ga-Bi для різних концентрацій , які вказують на можливість існування тенденції до сегрегації, що веде до утворення областей з різним типом атомного впорядкування, виникає необхідність детальнішого дослідження структури сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ методами комп'ютерного моделювання[153, 154].

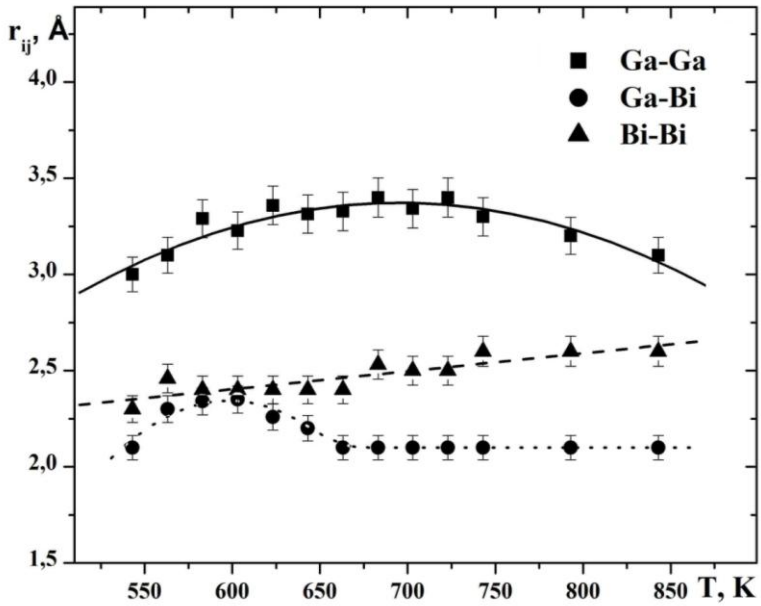


Рис.5.39. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Обернений метод Монте-Карло дав змогу отримати парціальні парні кореляційні функції, за положеннями першого максимуму яких було визначено найбільш імовірні міжатомні відстані r_{Ga-Ga}, r_{Ga-Bi}, та r_{Bi-Bi} (рис.5.39.)

та межі першої координаційної сфери (рис. 5.40). Перше, що зауважуємо на рис. 5.39. це те, що абсолютні значення парціальних міжатомних відстаней r_{Ga-Ga}, та r_{Bi-Bi} не відповідають значенням відстаней для чистих компонент сплаву. Зокрема, відстані r_{Ga-Ga} приблизно на 13% більші за відповідні відстані для чистого галію, а відстані r_{Bi-Bi} на 32% менші за найбільш імовірні відстані для чистого вісмуту. Зменшення міжатомних відстаней r_{Bi-Bi} може свідчити про більшу ступінь іонізації атомів вісмуту до Bi^{3+}, оскільки відстань між атомами в цьому випадку буде рівною 2,4Å. Дещо більші значення міжатомних відстаней r_{Ga-Ga} порівняно з відстанню між атомами для чистого галію може вказувати на делокалізацію лише одного *p*-електрона на зовнішній електронній оболонці, що веде до атомного радіуса 1,38Å.

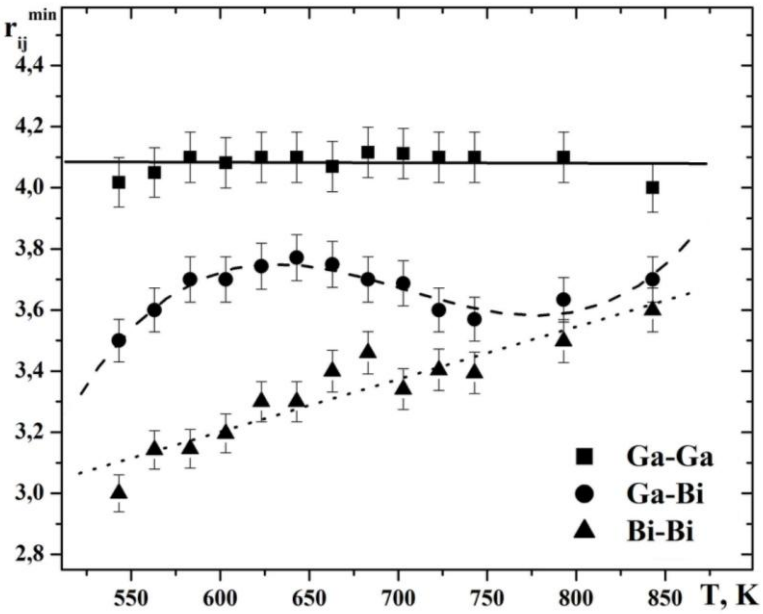


Рис.5.40. Залежність межі першої координаційної сфери від температури для розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Іншою особливістю температурних залежностей парціальних відстаней є їхнє збільшення з підвищенням температури. Таке збільшення відстаней є неоднаковим в різних температурних інтервалах.

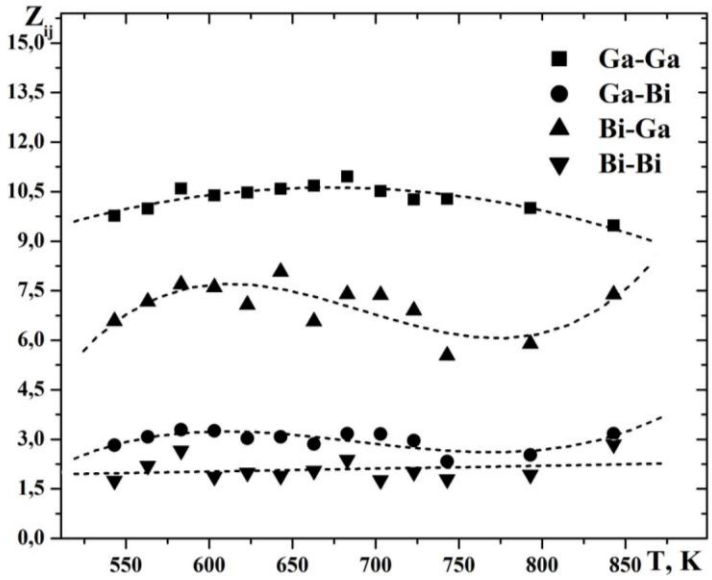


Рис.5.41. Температурна залежність парціальних координаційних чисел розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Причиною вказаних особливостей температурних залежностей парціальних міжатомних відстаней є значний ступінь сегрегації розплаву, і як свідчать попередні дослідження, спричиняє її в основному велика відмінність атомних радіусів галію та вісмуту.

Значну ступінь сегрегації підтверджують температурні залежності парціальні КЧ (рис.5.41). Найбільші значення координаційних чисел бачимо для пар атомів одного сорту, тоді як кількість найближчих сусідів для атомів різного типу є дуже малою. З огляду на це, можемо стверджувати, що будова розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ виглядає так. Що атоми вісмуту формують ланцюжки з'єднаних атомів, в той час як галій знаходиться в областях між ланцюжками вісмуту. Значна відмінність атомних радіусів приведе до формування досить щільно упакованої структури.

Про щільність упакування можемо судити з температурних залежностей відносних вільних об'ємів та найбільш імовірних радіусів порожнин (рис. 5.42. та 5.43). З аналізу рис. 5.42 робимо висновок про те, що флуктуаційний вільний об'єм є найменшим серед усіх досліджених сплавів, проте загальний вільний об'єм та ступінь перекриття порожнин є досить великими, що вказує

на наявність великої кількості порожнин невеликого радіуса, який є близьким до 0.6 Å

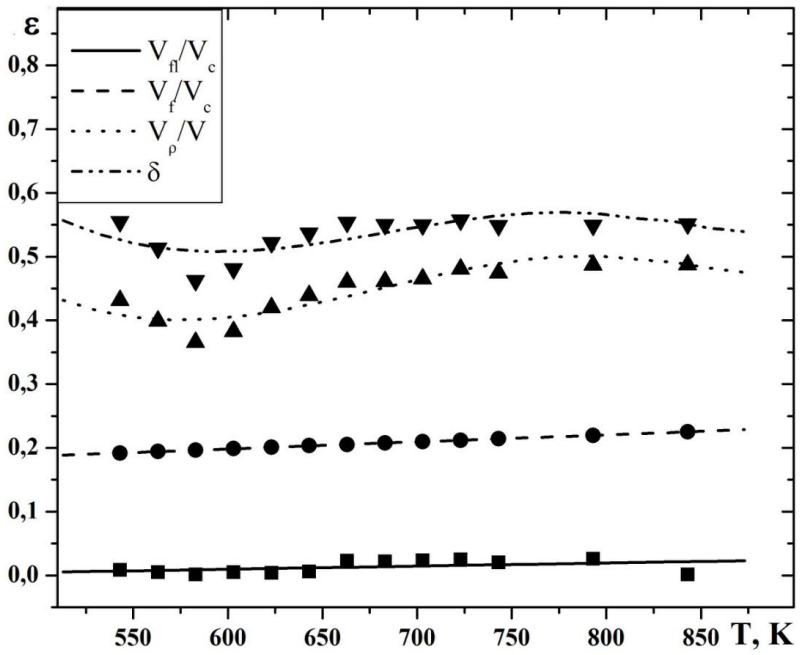


Рис.5.42. Залежність відносного вільного об’єму сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ від температури

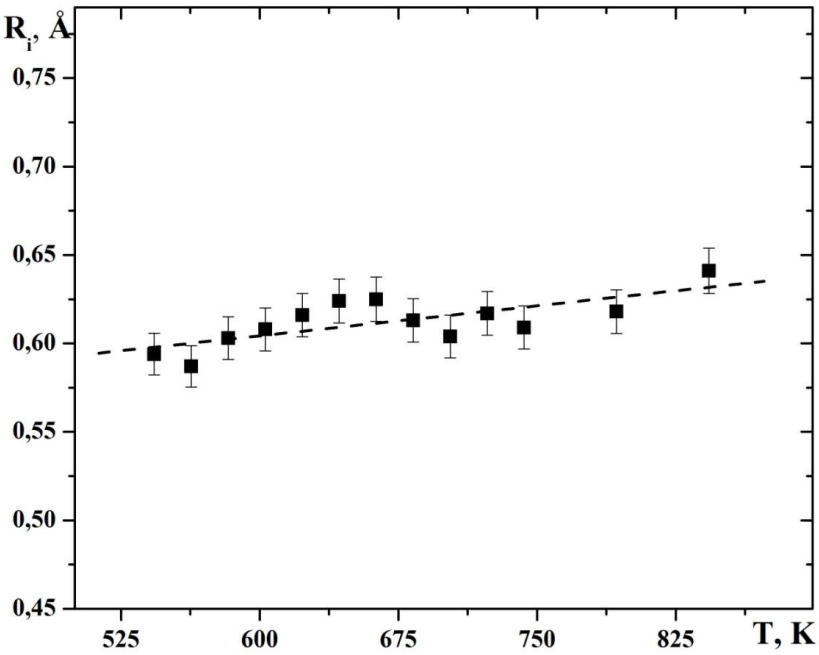


Рис.5.43. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів порожнин досліджуваного сплаву.

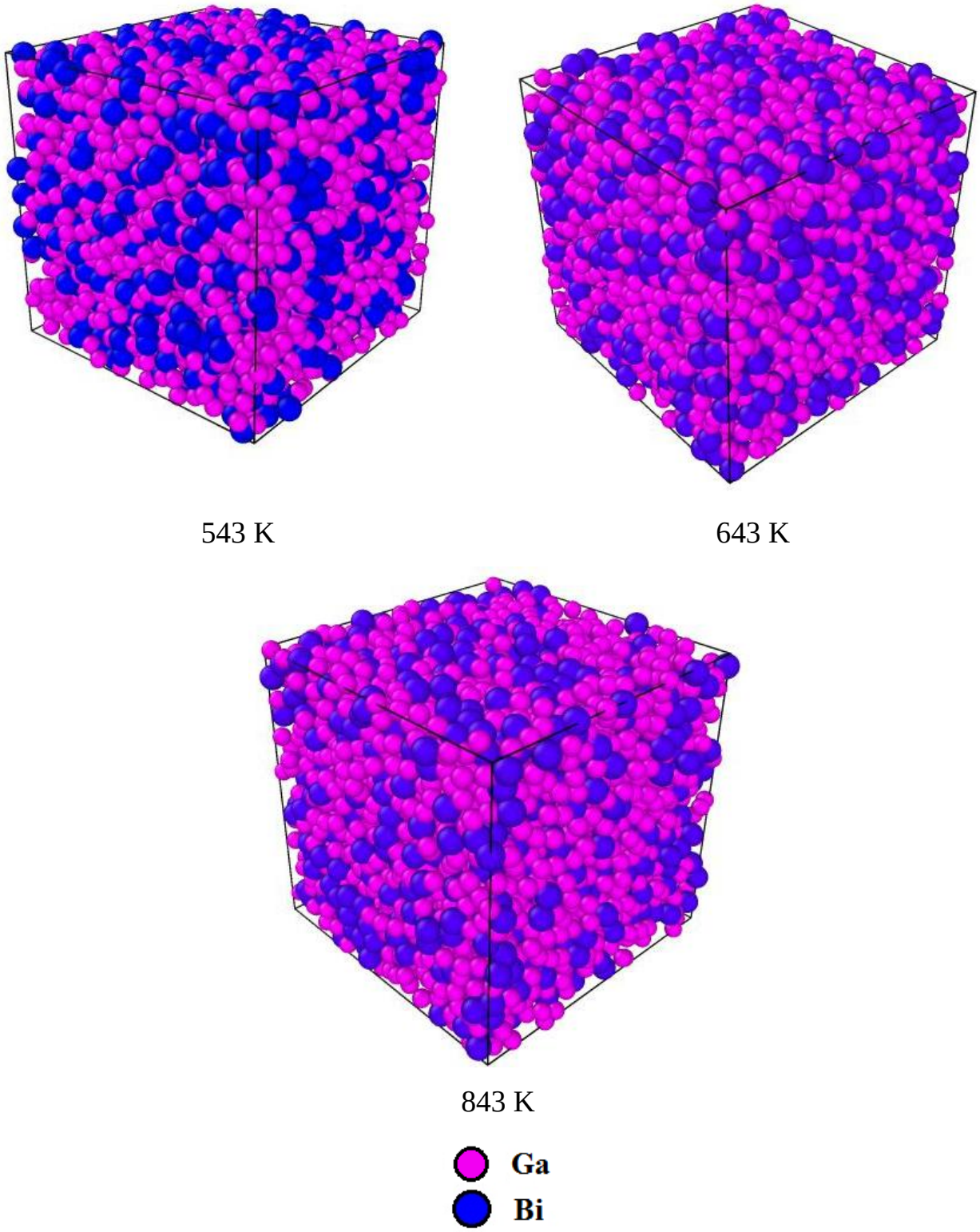


Рис.5.44. 3D конфігурація атомів сплаву Ga-Bi при різних температурах.

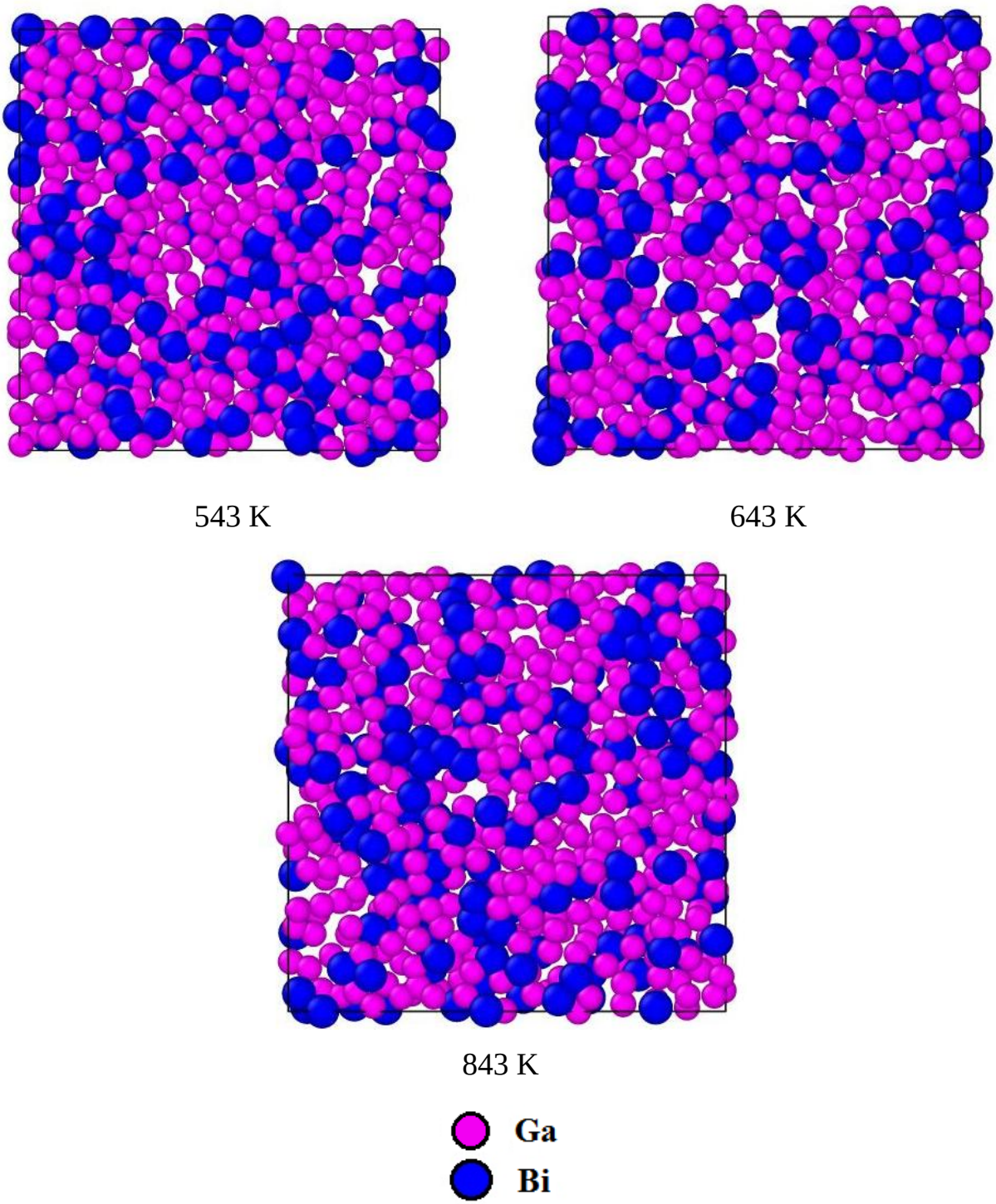


Рис.5.45. Переріз модельованої комірки сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ при різних температурах.

Висновки до розділу 5

1. Як випливає з результатів моделювання, значення найбільш імовірних координаційних чисел змінюється стрибкоподібно в області температур, що відповідає немонотонним змінам міжатомних відстаней та коефіцієнта теплового розширення рідкого індію, вказуючи цим самим на структурну перебудову розплаву. З аналізу температурних змін вільного об’єму можемо стверджувати те, що при температурах від плавлення до 550К зберігається щільно упакована структура індію, і лише при температурах вищих за 550К збільшується частка великих порожнин, існування яких пояснює температурні залежності основних структурних параметрів, а також механізм теплового розширення рідкого індію.

2. Аналіз температурних залежностей відносних вільних об’ємів вказує на те, що відразу після плавлення відбувається різке збільшення як загального вільного об’єму так і флуктуаційного. Зважаючи також на аналогічне зростання ступеня перекриття вписаних в порожнину сфер, можемо стверджувати, що основний механізм процесу теплового розширення для рідкого олова пов'язаний зі збільшенням вільного об’єму, а насамперед з появою великих порожнин співмірних з розміром атома.

3. Аналіз температурної залежності відносного вільного об’єму отриманої методом комп’ютерного моделювання дає право стверджувати що в розплавах Ga і Bi збільшується не радіус порожнин (оскільки відносний флуктуаційний об’єм є близьким до нуля), а зростає кількість порожнин з розмірами меншими за розмір атома. Підвищення температури веде до збільшення загального вільного об’єму та розміру порожнин, однак кінетика збільшення вільного об’єму галію відрізняється від кінетики збільшення вільного об’єму індію та олова.

4. Відповідно до результатів моделювання структури методом ОМК показано, що при плавленні та нагріванні InBi до температури приблизно 525К спостерігається існування кластерів із переважною взаємодією подібних атомів. Підвищення температури призводить до складних структурних

перетворень, які призводять до утворення структурних одиниць, в яких інгібітори In_2Bi та InBi, як атомна координація, змінюють один одного. Такі структурні зміни приводять до зменшення міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери, що веде до існування від’ємного локального коефіцієнта теплового розширення. Розширення розплаву під час нагрівання відбувається в основному за рахунок збільшення вільного об'єму.

5. Використовуючи розподіл атомів отриманий з результатів моделювання структури оберненим методом Монте-Карло для розплаву $Sn_{57}Bi_{43}$ було виявлено, переважне існування порожнин малого радіусу, а також встановлено, що динаміка зміни вільного об’єму з температурою узгоджується з температурними залежностями КТР порахованих з отриманих експериментально структурних даних. Зокрема, в інтервалі температур 420-900 К спостерігається збільшення вільного об’єму, а при подальшому нагріванні він навіть дещо зменшується.

6. За результатами комп’ютерного моделювання підтверджено, що для розплаву системи Ga-Bi вплив вільного об’єму, який виникає в процесі нагрівання, на процеси термічного розширення в даному розплаві є більшим, ніж у розплавах чистих окремо взятих компонент. Причиною особливостей температурних залежностей парціальних міжатомних відстаней є значний ступінь сегрегації розплаву, яка зумовлена в основному суттєвою відмінністю атомних радіусів галію та вісмуту.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що однокаомпонентним розплавам з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi) притаманна нетипова, порівняно з кристалічними матеріалами, поведінка температурних залежностей найбільш імовірних та середніх міжатомних відстаней, а також КТР, обчислених на їх основі в межах першої координаційної сфери.
2. Температурні залежності структури рідкого індію та олова виявляють аномальні зміни основних структурних параметрів починаючи від плавлення до відповідно 640 К та 970 К. Зокрема, спостерігається зменшення міжатомних відстаней, що супроводжується збільшенням вільного об’єму, а за подальшого зростання температури внаслідок термічного розвпорядкування збільшуються відстані між атомами в межах першої координаційної сфери та вільний об’єм у розплавах.
3. Встановлено, що для рідких вісмуту та галію, ступінь металічності яких є меншим порівняно з індієм та оловом, характер зміни найбільш імовірних міжатомних відстаней з температурою якісно та кількісно відрізняється від аналогічних залежностей індію та олова. Збільшення середніх міжатомних відстаней після плавлення може бути зумовлене збереженням ковалентних зв’язків між атомами до температури близько 850 К, що впливає на трансформацію вільного об’єму в межах першої координаційної сфери.
4. Встановлено знакозмінну поведінку коефіцієнта термічного розширення досліджуваних розплавів у межах першої координаційної сфери, яка не проявляється на температурній залежності макроскопічного КТР, оціненого з температурної залежності густини.
5. Отримані температурні залежності основних структурних параметрів задовільно пояснюються положеннями теорії вільного об’єму, відповідно до якої зменшення середніх міжатомних відстаней при зростання температури одночасно зі зменшенням густини можна

пояснити збільшенням вільного об’єму в розплаві поза межами першої координаційної сфери.

6. Зростання вільного об’єму зумовленого основним чином значним хімічним упорядкуванням у рідкій сполуці InBi суттєво змінює температурну залежність коефіцієнта термічного розширення, а спостережуваний для чистих металів стрибок у цьому випадку не було виявлено.
7. Поведінка температурної залежності міжатомних відстаней і об’ємного КТР в межах першої координаційної сфери рідкої евтектики Bi-Sn твідрізняється від аналогічних залежностей чистих вісмуту та олова, що пояснюється структурними особливостями рідкої евтектики. При цьому механізм теплового розширення пов’язаний зі збільшенням вільного об’єму за рахунок структурної неоднорідності розплаву.
8. В деякій мірі коефіцієнт термічного розширення розплаву Ga-Bi відтворює температурні залежності КТР чистих компонент сплаву. Це узгоджується з результатами досліджень в яких показано наявність кластерів галію та вісмуту, розміри яких є надзвичайно чутливими до температури, що відображено на температурних залежностях вільного об’єму в межах першої координаційної сфери.
9. Дані висновки підтверджено результатами компютерного моделювання на основі яких встановлено навність великих значень флуктуаційного та повного вільного об’єму в розплавах з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi), тоді як для сплавів великі значення флуктуаційного вільного об’єму виявлено лише для рідкої сполуки InBi, що зумовлено наявністю хімічно впорядкованих структурних одиниць з переважаючою взаємодією різносортних атомів.

Список використаних джерел

1. *Шпак А. П.* Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем / А. П. Шпак, А. Б. Мельник // Академпериодика - Киев, 2005, с. 111 – 114.
2. *Френкель Я. И.* Введения в теорию металлов./ Я. И. Френкель // – Л., М.:ОГИЗ, 1948. – 291с.
3. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей/ Я. И. Френкель // Санкт – Петербург, «Наука», С. «Классики науки», 1975. 592 с.
4. *Арсентьев П. П.* Металлические расплавы и их свойства. / П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов // Москва, «Металлургия», 1976. 376с.
5. *Хрущев Б. И.* Структура жидких металлов / Б. И. Хрущев // Ташкент, «Фан», 1970. 112 с.
6. *Чикова О. А.* О структурних переходах в жидких металлах и сплавах / О. А. Чикова // Расплавы. – 2009. №1. – С. 16 – 22.
7. *McGreevy R.L.* Understanding liquid structures / McGreevy R. L. // J. Phys. C. – 1991. – 3. P. F9 – F22.
8. *Pusztai L.* The structure of liquid CCl_4/ L. Pusztai, R. L. McGreevy // Mol. Phys. – 1997. – V.90, №4. – P. 533 – 539.
9. *McGreevy R. L.* The structure of molten LiCl. / R. L. McGreevy, M. A. Howe // J. Phys.: C. – 1989. -1. - P. 9957 – 9962.
10. *Дутчак Я. И.* Рентгеногафия жидких металлов / Я. И. Дутчак // Львов. Изд – во Вища шк., 1977, 162 с.
11. *Вилсон Д. Р.* Структура жидких металлов и сплавов / Д. Р. Вилсон // Пер. с англ. М., «Металлургия». – 1972. - С. 247.
12. *Ashcroft N. W.* Structure and Resistivity of Liquid Metals / N. W. Ashcroft, J. Lekner // Physical Review. – 1966. - V. 145, № 1. – P. 83-90.
13. *Louzguine – Luzgin D.* Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real – space pair distribution function. / D. Louzguine – Luzgin, A. Inoue, A. R. Yavari, G. Vaughan // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. - P. 23 - 26.

14. *Louzguine – Luzgin D.* Synchrotron X-ray radiation diffraction studies of thermal expansion, free volume change and glass transition phenomenon in Cu-based glassy and nanocomposite alloys on heating / A. R. Yavari, K. Ota, G. J. Vaughan // Non – Cryst. Solids. – 2005. - V. 351. - P. 1639 – 1645.

15. *Барьяхтар В. Г.* О механизме теплового расширения жидких металлов / В. Г.Барьяхтар, Л. Е. Михайлова, А. Г . Ильинский и др. // ЖЭТФ. - 1989. - Т. 95., вып. 4. С. 1404 – 1411.

16. *Ocken H.* Temperature Dependence of the Structure of Liquid Indium /Ocken H. and C. N. J. Wagner // Physical Review V. - 1966. – V. 149, N. 1. - P. 122-130.

17. *Lou H.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts / H. Lou, X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, J. Zhang, T. Hu, H. Mao and J.-Z. Jiang // PNAS V. 110 N. 25 (2013) 10068–10072

18. http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2012/20122234.

19. *Shtablavyi I.* Structure and thermal expansion mechanism of liquid InBi compound / I. Shtablavyi, S. Mudry, U. Liudkevych // Kovove Mater. – 2017. - V. 55, № 5. – P. 351 – 356.

20. *Crichton W. A.* Breakdown of intermediate-range order in liquid $GeSe_2$ at high pressure / M. Mezouar, T. Grande, S. Stolen, A. Grzechnik, Nature (London). – 2001. – V. 414. - P. 622 – 625.

21. *Andrade E. N. C.* – A theory of the viscosity of liquids 1 and 2.-Phil. Mag. - 1934. - V. 17, № 113. - P. 698 – 732.

22. *Робертс Дж.* Теплота и термодинамика/ Дж. Робертс // М. – Л. Гостехиздат. – 1950. - С. 292.

23. *Nanda A. K.* Metal transformation / A. K. Nanda, F. O. Shuck // 1970. - V 1, № 2. - P. 353 – 356.

24. *Чикова О. А.* Флуктуационный свободный обьем как характеристика структурного состояния металлической жидкости / О. А. Чикова // Расплавы, № 2, 2008.

25. *Регель А. Р.* Закономерности формирования структуры электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов // – Москва, Наука. – 1982. - 320 с.

26. *Бибик Е. Е.* Реология дисперсных систем / Е. Е Бибик // – Санкт – Петербург, Изд-во ЛГУ. - 1981. – 172 с.

27. *Глестон С.* Теория абсолютных скоростей реакций. / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг // – М. ИИЛ, с. 194 – 583.

28. *Сандитов Д. С.* Физические свойства неупорядоченных структур / Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев // – Новосибирск, Наука, 1982. – 259 с.

29. *Григорович В. К.* Периодический закон Д. И. Менделеева и электронное строение металлов. / В. К. Григорович // М., «Наука», 1966, 290 с.

30. *Kubaschewski O.* The change of entropy, volume and binding state of the elements on melting. / O. Kubaschewski // «Trans. Faraday. Soc». – 1949. - V. 45. - P. – 939.

31. *Фогельсон Р. Л.* Температурная зависимость обьема жидкости / Р. Л. Фогельсон, Е. Р. Лихачев // Журнал технической физики – 2009. Т. 79, вып. 7. – С. 156 – 158.

32. *Zu F.-Q.* Oversation of an Anomaluos Discontinuos Liquid Structure Change with Temperature / F. – Q. Zu, Z.-G. Shu, L.-J. Guo, X. - B. Qin, H.Yang, W. –J. Shan // Physics Review Letters. - 2002. – V. 89. – P. 125505(1-4).

33. *Можаев В. Е.* Тепловое расширение твердых тел. / В. Е. Можаев // Квант – М., 1980, с 10-13.

34. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. / С. И. Новикова // М.: Наука. 1974. - 293 с.

35. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель // М., «МедиаСтар» , 2006. – 792 с.

36. *Цалий В. З.* Застосування концепції вільного об’єму до склоподібних телуридів кремнію. / В. З. Цалий, З. П. Цалий, О. В. Саманик, О. С. Мальцев // Науковий вісник Чернівецького університету. - 2003. Випуск 157. Фізика. Електроніка. – С. 84 – 86.

37. *Бетехтин В. И.* Избыточный свободный обьем и механические свойства аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев, А. Ю. Кипяткова // Физика твердого тела. 1998, Т. 40. №1. С. 85 – 89.

38. *Глезер А. М.* Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов // Металлургия. - 1992. – С. 208.

39. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. /Я. И. Френкель // Издво «Наука», Санкт - Петербург. -1972. - В. 4., С. 1424.

40. *Сандитов Д. С.* Физические свойства неупорядоченных структур. / Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев // Новосибирск, «Наука», 1982, 259 с.

41. *Сандитов Д.С.* Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С. Ш Сангадиев //. Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. №6. С.1-24.

42. *Волькенштейн М.В.* Релаксационная теория стеклования / М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын //. ДАН. - 1955. - Т.103, №5. - С. 795-798.

43. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкости и критерий плавления Линдемана // ДАН. - 2003. - Т.390, №2. - С. 209-213.

44. *Сандитов Д. С.* Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. - 2009. - Т.135, Вып.1. - С. 108-121.

45. *Сандитов Д.*С. Условие стеклования в теории флуктуационного свободного объема и критерий плавления Линдемана / Д.С. Сандитов, С. Ш Сангадиев // Физ. и хим. стекла. - 1998.- Т.24. №4. С.417-428.

46. *Турчин В. Ф.* Медленные нейтроны. М., «Госатомиздат», 1963. – 372с

47. *Eyring H.* Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates / H. Eyring // J. Chem. Phys. – 1936. - V. 4. – P. 283-291.

48. *Мокровский Н. П.* Изучение электропроводимости полупроводников и интерметаллических соединений в твердом и жидком состояниях / Н. П. Мокровский, А. Р. Регель // – ЖТФ. – 1952. № 22, с.1281.

49. *Lucas L. D.* Volume spécifique de métaux et alliages liquides à hautes températures / L. D. Lucas //Memories Scientifiques de la Rev de Metallurg. Fenier. – 1964. – P. 61.

50. *Левин Е. С.* «Физиеские свойства сплавов» / Е. С. Левин, Г. Д. Аюшина // Свердловск. – 1968. С. 93 – 95.

51. Левин Е. С. О структуре ближнего порядка в жидких металлах / Е. С. Левин, П. В Гельд, Б. А. Баум // ЖТФ. – 1966. - т.11, №11. - С. 2706 – 2710.

52. *Кушта Г. П.* Рентгенографія металів / Г. П. Кушта // Львів, 1959, 387 с.

53. *Press W. H.* The Art of Scientific Computing / W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery // Numerical recipes in C. Second edition. – 1998.

54. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов /Л. И. Миркин // Издательство физико-математической литературы. М. - 1961.- 863 с.

55. *Романова А. В.* Некоторые вопросы исследования структуры жидких металлов и сплавов // Металлофизика: Респ. межвед. сб. – Киев: Наукова думка, 1971. – № 36. – С. 3-14.

56. *Cromer D.T.* The Computation of Atomic Scattering Factors / D.T. Cromer, J.T Waber // Acta Cryst. – 1965. – V.18, №5. – P. 104-108.

57. *Cromer D.T.* Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors of X-Rays / D. T. Cromer, D. Libermann // J. Chem. Phys. – 1970. – V.53, №5. – P. 1891-1898.

58. *Рабинович С.Г.* Погрешности измерений / С. Г. Рабинович - Л.: Энергия. 1978.- 262с.

59. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье // Издательство физико-математической литературы, М. 1963, - 604 с.

60. *North D. M.* An X-ray transmission difractometer with a higth temperature camera for the study of liquids. / D. M. North, C. N. J. Wagner // J. Appl. Cryst. – 1969. - V 2, № 149. - P. 149 – 155

61. *Калашников В.И.* Детекторы элементарных частиц / В.И. Калашников, М.С. Козодаев // Наука.- 1966.- 408с.

62. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкости / В. И. Данилов // Киев. Изд – во АН УССР. – 1956. – 586 с.

63. *Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э. А. Пастухов, Н. А. Ватолин // М.: Наука. – 1980. С. 188.

64. *Барьяхтар В. Г.* О механизме теплового расширения жидких металлов / Л. Е. Михайлова, А. Г. Ильинский // ЖЭТФ. 1989. Т. 95., вып. 4. С. 1404 – 1411.

65. *Ермаков С. М.* Методы Монте-Карло и смежные вопросы. / С. М. Ермаков // М. Наука. 1971.

66. *McGreevy R.L.* Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures / R. L. McGreevy, L. Pusztai // Mol. Simulation. – 1988. – 1. – P. 359 – 367.

67. *Евдокименко О.А.* Моделирование структуры атомно – неупорядоченных систем по результатам дифракционных исследований / О.А. Евдокименко, А. С. Штенберг, Е. Л. Барбаш // Расплавы. – 1987. – 1. №2. – С. 63 – 70.

68. *Metropolis N.* Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis and A. V. Rosenburg // J. Chem. Phys. – 1953. – 21, №6. - P.1087 – 1092.

69. *Сангадиев С. Ш.* Параметры теории свободного обьема металлических стекол. / С. Ш. Сангадиев, С. С. Бадмаев, А. Б. Баинова // Физика и химия стекла. 1999. Т.25. № 6. – С. 699.

70. *Kim Y. S.* X-Ray Diffraction Study of Liquid Mercury-Indium Alloys / Y. S. Kim, C. L. Standley, R. F. Kruh and G. T. Clayton // The Journal of Chemical Phys. - 1961. – V. 34. – P. 1464-1465.

71. *Orton B. R.* X-ray Diffraction Investigation of Liquid Indium / B. R. Orton, P. Susan , A. Smith / Philosophical Magazine – 1966. - V. 14, № 130. - P. 873-877.

72. *Ocken H.* Temperature Dependence of the Structure of Liquid Indium / H. Ocken, C. N. J. Wagner // Physical Review – 1966. - V. 149, N. 1, - P. 122-130.

73. *Waseda Y.* Structure Factor and Atomic Distribution in Liquid Metals by X-Ray Diffraction / Y. Waseda, K. Suzuki // Phys. stat. sol. – 1972. – V. 49(b). – P. 339-347.

74. *Lou H.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts / H. Lou, X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, J. Zhang, T. Hu, H. Mao and J.-Z. Jiang // PNAS. – 2013. – V. 110. – P. 10068–10072.

75. http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2012/20122234.

76. *Baryakhtar V. G.* Thermal expansion mechanism of liquid metals / V. G. Baryakhtar, L. E. Mikhailova, A. G. Ilinskii, A. V. Romanova, T. M. Khristenko // Sov. Phys. Jetp. – 1989. – V. 68, № 4. – P. 811-815.

77. *Білик Р. М.* Мікронеоднорідна структура рідкого індію / Р. Білик, У. Людкевич // Вісник ЛНУ ім. Івана Франка. Сер. Фіз.– 2016. – Вип. 52. – С.34-41.

78. *Cohen M. N.* Molecular transport in Liquids and Glasses / M. N. Cohen, Turnbull D. // J. Chem. Phys. - 1959. – V. 31, №5. – P. 1164 - 1169.

79. *Plevachuk Yu*. Surface tension and density of liquid Bi-Pb, Bi-Sn and Bi-Pb-Sn eutectic alloys / Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Gerbeth G., Eckert S., Novakovic R. // Surface Science – 2001. V. 605. – P. 1034-1042.

80. *Bilyk R.* Structure and short range order of liquid gallium / R. Bilyk, U. Liudkevych, S. Mudry // Physico -Mathematical Modelling and Informational Technologies. – 2017. - V. – 25. – P. 7- 13.

81. *Louzguine – Luzgin D.* Thermal expansion of a glassy alloy studied using a real – space pair distribution function. / D. Louzguine – Luzgin, A. Inoue, A. R. Yavari, G. Vaughang // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – P. 23 - 26.

82. *Louzguine – Luzgin D.* Synchrotron X-ray radiation diffraction studies of thermal expansion, free volume change and glass transition phenomenon in Cu-based glassy and nanocomposite alloys on heating / A. R. Yavari, K. Ota, G. Vaughan // G. J. Non – Cryst. Solids. – 2005. –V. 351. – P. 1639 – 1645.

83. *Barrett S. C.* The structure of Bismuth at Low Temperature / C. S. Barrett // Aust., J. Phys. – 1960. – V. 13, № 2. – P.209.

84. *Greenberg Y.* Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth / E. Yahel, E. N.Caspi, C. Benmore, B. Beuneu, M. P Dariel, G. Makov // EPL. – 2009. V. 86. – P. 36004 - 30012.

85. *Souto J.* Ab initio molecular dynamics study of the static, dynamic, and electronic properties of liquid Bi near melting using real-space pseudopotentials / M. Alemany, L. Gallego, L. Gonzalez, D. Gonzalez // Phys. Rev. – 2010. – B. 81. - P.34201 - 34209.

86. *Richter H.* Structure of amorphous arsenic and selenium according to the intensity curves / H. Richter, G. Breitling // Adv. Phys. – 1968. – V. 16. P. 293 – 306.

87. *Orton Z. B.* A Double Hard Sphere Model of Liquid Semi-Metals: Applications to Bismuth and Tin / Z. B. Orton // Naturforsch. – 1979. – V. A34. - P. 1547.

88. *Krebs H.* Electrical conductivity and chemical bonding in crystalline, glassy and liquid phases / H. Krebs // J. Non - Cryst. Solids. – 1969. – V. 1, №6. - P. 455 – 473.

89. *Davidovic M.* The study of liquid germanium structure / M. Davidovic, M. Stojic, D. J. Jovic // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – V. 16, № 11. - P. 2053 – 2060.

90. *Davidovic M.* Structural study of molten germanium by energy-dispersive X-ray diffraction / M. Davidovic, M. Stojic, D. J. Jovic // J. of Non - Cryst. Solids. 1984. – V.61, № 62. - P. 517 – 526.

91. *Bellissent-Funel M. C.* Structural study of liquid germanium by means of thermal neutron scattering / M. C. Bellissent - Funel, R. Bellisent // J. of Non-Cryst. Solids. – 1984. - V. 65. - P. 383 - 388.

92. *Matsuno N.* Supercooled Structure of Bismuth / N. Matsuno, H. Kamiyama, Y. Ishii, M. Momiuchi // Jpn. J. Appl. Phys. – 1986. - V.25, № 2. - P. 275 - 282.

93. *Momiuchi M.* Structure Change of Liquid Bismuth just before the Solidification / M. Momiuchi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1986. – V. 55, № 1. - P. 200 - 207.

94. *Emuna M.* Liquid structure and temperature invariance of sound velocity in supercooled Bi melt / M. Mayo, Y. Greenberg, E. N. Caspi, B. Beuneu, E. Yahel, G. Makov // J. of Chemical Phys. - 2014. - V. 140, № 9. – P. 094502.

95. *Hongbo L.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts / X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, J. Zhang, T. Hu, M. Hokwang and J. – Z. Jiang // PNAS. – 2013. - V.110, № 25. – P. 10068-10072.

96. *Дорош А. К.* Структура конденсированых систем / А. К. Дорош - Л.: Вища школа.- 1981.- 176с.

97. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел// Москва, Высшая школа, 1980, 328 с.

98. *Людкевич У. І.* Теплове розширення та структурні зміни рідких Bi, In, Ga та Sn./ У. І. Людкевич, І. І. Штаблавий, С. І. Мудрий // Вісник ЛНУ, серія фізична. Львів. – 2016. - В. 51, С. 11-20.

99. *Lou H.* Negative expansions of interatomic distances in metallic melts / H. Lou, X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, J. Zhang, T. Hu, H. Mao and J.-Z. Jiang // PNAS. – 2013. V. 110, №. 25. – P. 10068–10072.

100. *White G. K.* Thermal expansion of InBi at low temperatures / G. K. White, J. G. Collins, J. E. Scirber // Aust. J. Phys. – 1990. – V. 43.P. 93-98.

101. *Fritz I.* Anomalous elastic properties of InBi at high pressure / I. Fritz // J. Sol. State Commun. – 1976. – V. 20, № 4. - P. 299-303.

102. *Isherwood S. P.* The Structure of Liquid Bismuth-Indium Alloys / S. P. Isherwood and B. R. Orton / J. Appl. Cryst. - 1969. – V.2. P. 219.

103. *Bek R.* X-Ray Diffraction Experiments with Bi-In-melts / R. Bek, E. Nold, S. Steeb // Z. Naturforsch. - 1981. – V. 36a. P. 150—153.

104. *Noor E. E.* Wettability and strength of In–Bi–Sn lead-free solder alloy on copper substrate / Noor E. E., N. M. Sharifa, Ch. K. Yew, T. Ariga, A. B. Ismail, Z. Hussain // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 507. – P. 290–296.

105. *Huang L. M.* Interfacial microstructure and mechanical properties of In–Bi–Sn lead-free solder / M. L. Huang, Q. Zhou, N. Zhao, L. D. Chen / J Mater Sci. Mater Electron. – 2013. V 24. – P. 2624–2629.

106. *Xi Y.* High-temperature abnormal behavior of resistivities for Bi–In melts / Y. Xi, F.-Q. Zu, X.-F. Li, J. Yu, L.-J. Liu, Q. Li, Z. - H. Chen // Physics Letters. - 2004. – V. A329. – P. 221–225.

107. *Geng H.* Resistance–temperature relation and atom cluster estimation of In–Bi system melts / H. Geng, Z. Wang, Y. Zhou, C. Li / Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 133. – P. 799– 803.

108. *Dimasi E.* Pairing Interactions and Gibbs Adsorption at the Liquid Bi-In Surface: A Resonant X-Ray Reflectivity Study / E. Dimasi, H. Tostmann, O. G. Shpyrko, P. Huber, B. M. Ocko, P. S. Pershan, M. Deutsch, L. E. Berman // Physical Review Letters. - 2001. - V. 86, № 8. – P. 98.

109. *Mudry S.* The structure and viscosity features in In–Bi near-eutectic melts / S. Mudry, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, I. Shtablavyi // Physics and Chemistry of Liquids. - 2007. – V. 45, № 6. – P. 675–681.

110. *Yakymovych A.* The competition between InBi - and In_2Bi - like atomic distributions before solidification / A. Yakymovych, S. Mudry, Ch. Luef, H. Ipser // Chem. Met. Alloys. – 2008. – V. 1. – P. 159-162.

111. *Ohno S.* Electronic properties of liquid In-Bi alloys / S. Ohno, S. Tamaki // Journal of the Physical Society of Japan. – 1975. – V. 38, № 2. - P. 538-543.

112. . *Wojewoda-Budka J.* Formation and growth of intermetallic phases in diffusion soldered Cu/In–Bi/Cu interconnections / J. Wojewoda-Budka, P. Zieba // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 476. – P. 164–171.

113. Dooley G. J. Phase Diagram of the System InBi-Sn / G. J. Dooley and E. A. Peretti // Journal of Chemical and Engineering data. – 1964. V. 9, № 1.- P. 178.

114. *Massalski T. B.* Binary alloy phase diagram / T. B. Massalski // Metals Park, OH: ASM. 1990.

115. *Mudry S.* The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium / S. Mudry, I. Shtablavyi, U. Liudkevych // Physics and Chemistry of Liquids. – 2016. – V. 55, № 2. – P. 254 – 263.

116. . *Kulikova T.* Bismuth-indium system: thermodynamic properties of liquid alloys / T. Kulikova, A. Mayorova, A. Shubin, V. Bykov, K. Shunyaev / Kovove Mater. - 2015. – V. 53. – P. 133–137.

117. *Mudry S.* Structure and thermal expansion of liquid bismuth / S. Mudry, I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Winczewski // Materials Science-Poland. – 2015. V. 33, № 4. – P. 767-773.

118. *Wang L.* Discontinuous structural phase transition of liquid metal and alloys/ L. Wang, X. Bian, J. Liu // Physics Letters A. – 2004. - V. 326. – P. 429–435.

119. Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Clarendon Press: Oxford; 1946.

120. *Doolittle A.K.* Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space / A.K. Doolittle // J. Appl. Phys. – 1951. – V. 22. – P. 1471-1475.

121. *Loomans M. E.* Investigation of multi-component lead-free solders / M. E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, M. E. Fine // J Electron Mater. – 1994. – V. 23, № 8. – P. 741 - 746.

122. *Rahn A.* The basics of soldering / A. Rahn // New York: John Wiely & Sons, 1993.

123. *Tu K. N.* Solder joint technology: material, properties, and reliability, NY (USA): Springer, 2007.

124. *Kotadia H. R.* On the development of low melting temperature Pb-free solders / H. R. Kotadia, P. D. Howes, S. H. Mannan // Microelectronics Reliability. – 2014. – V. 54, - P. 1253.

125. *Vianco P. T.* Intermetallic compound layer growth by solid state reactions between 58Bi-42Sn solder and copper / P.T. Vianco, A.C. Kilgo, R. Grant // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24, № 10. – P. 1493 – 1505.

126. *Xiaowu H.* Effect of Bi Segregation on the Asymmetrical Growth of Cu-Sn Intermetallic Compounds in Cu/Sn-58Bi/Cu Sandwich Solder Joints During Isothermal Aging / H. Xiaowu, L. Yulong, Z. Min // Mater Sci: Mater Electron. – 2013. V. 24, № 12. – P. 2027 – 2033.

127. *Tao W. H.* Selective Interfacial Reaction between Ni and Eutectic Bi-Sn Lead-Free Solder Chem. Mater. – 2001. V. 13, № 3. – P. 1051 - 1056.

128. *Ashcroft N. W.* Structure and Resistivity of Liquid Metals / N. W. Ashcroft, J. Lekner, P. E. Berthou, R. Tougas // Physical Review. – 1966. – V. 145. – P. 83–90.

129. *Hua F.* Eutectic Sn–Bi as an alternative Pb-free solder. In Proceedings of an international summit on lead-free electronics assemblies / F. Hua, Z. Mei, A. Lavagnino // IPC Works. 1999; S/03/08/01/06.

130. *Li J.* F. Interfacial reactions between molten Sn–Bi–X solders and Cu substrates for liquid solder interconnects / J. F. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, D. C. Whalley, D. A. Hutt // Acta Mater. – 2006. – V. 54, № 11. – P. 2907 - 2922.

131. *Berthou P.E.* The Densities of Liquid In-Bi, Sn-In, Bi-Sb and Bi-Cd-TI alloys. / P. E. Berthou, R. Tougas // Metallurgical Transactions. – 1970. – V. 1. - P. 2978–2979.

132. *Li J.* Interfacial reaction between molten Sn-Bi based solders and electroless Ni-P coatings for liquid solder interconnects/ J. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, C. Liu, K. Chen, D. C. Whalley // Trans Compon Packag Technol. – 2008. – V. 31, № 3. – P. 574 - 585.

133. *Suh M. S.* Growth kinetics of Cu-Sn intermetallic compounds at the interface of a Cu substrate and 42Sn-58Bi electrodeposits, and the influence of the intermetallic compounds on the shear resistance of solder joints / S. M. Suh, C. J. Park, H. S. Kwon // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 110. – P. 95 - 99.

134. *Shtablavyi I.* The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Alloy / I. Shtablavyi, S. Mudry, U. Liudkevych // J. Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. V - 18, № 2. – P. 198 – 205.

135. *Waseda Y.*, The structure of non crystalline materials .Mc. Graw-Hill, New York, USA, 1980.

136. *Takeda S.* Neutron Diffraction Study of Liquid Bi-Sn Alloys / S. Takeda, S. Tamaki, Y. Waseda // Journal of the Physical Society of Japan. - 1984. – V. 53, № 10. – P. 3447 - 3456.

137. *Mudry S.* Thermal stability of cluster structure in Bi_xSn_{1-x} molten alloys in vicinity of eutectic point / S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shevernoga // Physics and Chemistry of Liquids. – 2012. V.50, № 5. – P. 630 - 636.

138. *Mudry S.* Structural disordering in Sn-Pb(Bi) eutectic melts induced by heating / S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shevernoga // Polish Journal of Chemical Technology. – 2013. V.15, №3. – P. 61 - 64.

139. *Mei Z.* Characterization of eutectic Sn-Bi solder joints / Z. Mei, J.W. Morris Jr., J. Electron // Mater. – 1992. –V. 21. – P. 599–608.

140. *Mahmudi R.* Indentation creep of lead-free Sn–9Zn and Sn–8Zn–3Bi solder alloys / R. Mahmudi, A.R. Geranmayeh, H. Khanbareh, N. Jahangiri // Mater. Des. – 2009. – V. 30. P. 574–580.

141. *Ohnuma I.* Phase Equilibria of Sn-In Based Micro-Soldering Alloys / I. Ohnuma, Y. Cui, X. J. Liu, Y. Inohana, S. Ishihara, H. Ohtani, R. Kainuma, K. Ishida // Journal of Electronic Materials. – 2000. V. 29, № 10.

142. *Inui M* Structural study of liquid Bi-Ga Alloys with Miscibility gaps / M. Inui, S. Takeda// J. of Physical Society of Japan. V.61. -1992. – P. 1585-1689.

143. *SaitoM.* Partial Structural Function of liquid BiGa Alloy Estimated from the Anomaluos X-Ray Scattering Measurement / M. Saito, C. Park, K. Sugiyama, Y. Waseda // J. Phys. Soc. Jpn. - 1997. –V.66. – P. 3120–3126

144. *Cheng S. - J.* Correlation of viscosity and structural changes of indium melt / Cheng S.-J., Zhang J.-X., Qin X.-B // Materials Letters. – 2003. - V. 57. – P. 4191–4195.

145. *Pusztai L.* Modelling the structure of $Ni_{65}B_{35}$ metallic glass by reverse Monte Carlo simulation/ L. Pusztai, E. Stab // J. Phys.: C. – 1993. – V.5, №47. – P. 8815 – 8828.

146. *Gereben O.* Structure of amorphous semiconductors: reverse Monte Carlo studies on α - C, α - Si and α - Ge. / O. Gereben, L. Pusztai // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50, №19. – P. 14136 – 14143.

147. *Барбаш Е. Л.* Моделирование структуры аморфного сплава $LaNi_5$ / Е. Л. Барбаш, В. П. Алехин, О. А. Евдокименко // Металлофизика – 1989. – 11, №6. – С. 38 – 45.

148. *Laurila T.* Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering / T. Laurila, V. Vuorinen, M. Paulasto-Krockel // Mater Sci. Eng. R. – 2010. – V. 68, № 1. – P. 1 – 38.

149. *Medvedev N. N.* An algorithm for three-dimensional voronoi S-network / N. N. Medvedev, V. P. Voloshin, V. A. Luchnikov, M. L. Gavrilova // Journal of Computational Chem. – 2004. - V. 27, № 14. - P. 1676–1692.

150. *Mingyang L.* Discontinuous structural phase transition of Sn–Bi melts L. Mingyang, G. Haoran, L. Fang, Z. Min, L. Rongxue, L. Shujing // Journal of Molecular Liquids. – 2015. V.204. - P. 27 - 32.

151. *Laurila T.* Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials / T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti // Mater Sci Eng R. – 2005. - V 49, № 1. – P. 1 – 60.

152. *Cromer D. T.* Skattering factors computed from relativistic Dirak – Slater wave functions / D. T Cromer, J. T. Waber // Acta Crystallogr – 1965. – V. 18, № 5. P. – 104 – 109.

153. *Laurila T.* Impurity and alloying effects on interfacial reaction layers in Pb-free soldering / T. Laurila, V. Vuorinen, M. Paulasto-Krockel // Mater Sci. Eng. R. – 2010. – V. 68, № 1. – P. 1 – 38.

154. *Abtew M.* Lead - free Solders in Microelectronics / M. Abtew, G. Selvaduray // Mater. Sci. Eng. R. – 2000. – V. 27. – P. 95 - 141.