МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Білик Роман Миколайович

УДК 539.266+669.018

ТРАНСФОРМАЦІЯ КЛАСТЕРНОЇ БУДОВИ РІДКИХ МЕТАЛІВ ПРИ ФОРМУВАННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВІВ

01.04.13 – фізика металів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор **Мудрий Степан Іванович,** завідувач кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України **Головко Мирослав Федорович,** головний науковий співробітник відділу м'якої речовини Інституту фізики конденсованих систем НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор **Семенько Михайло Петрович**, професор кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Захист відбудеться « » грудня 2020 р. о 14 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано « » листопада 2020 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, професор А. А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Вивчення структури металевих розплавів залишається актуальним напрямом досліджень у фізиці металів, матеріалознавстві та фізиці невпорядкованих систем, оскільки виробництво значної частини матеріалів розпочинається з рідкої фази. На сьогодні добре вивчено структуру одноатомних металевих розплавів, але для побудови єдиної теорії рідких металів необхідними є подальші ґрунтовні дослідження з використанням експериментальних та теоретичних методів. При цьому, одне з ефективних наближень опису будови та властивостей таких речовин, яке ґрунтується на припущенні про існування кластерів, обмежується лише якісною інтерпретацією і не розвинуте у плані кількісної оцінки. Крім того, інтерпретація структури рідких сплавів та їхніх фізичних властивостей в рамках такого наближення фактично не проводиться. Також в існуючих дослідженнях фактично не відображено взаємозв'язку кластерної будови розплаву з ентропією, теплоємністю, поверхневим натягом та іншими його характеристиками. Таким чином існує потреба у комплексному підході до вивчення кластерної будови не лише одноатомних розплавів, а також її ролі в процесах формування структури в багатокомпонентних металічних рідинах.

Для досліджень було обрано рідкі Pb, In, Ga, Sn, Bi, які характеризуються різним ступенем металічності хімічного зв'язку, а також їхні бінарні (Ga-Sn) та багатокомпонентні еквіатомні системи (InBiGaSn, InPbGaSnCu), структура яких була досліджена методом Х-променевої дифракції. Для більш повного аналізу вивчався поверхневий натяг з використанням методу лежачої краплі.

Зв'язок роботи з науковими проєктами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт: 1.«Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (№ державної реєстрації 0115U003252, 2015 – 2016); 2. «Взаємозв'язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів» (№ державної реєстрації 0117U001232, 2017 – 2019); 3. «Нові сплави з аморфними та нанокристалічними фазами для припоїв з широким температурним інтервалом використання» (№ державної реєстрації 0119U002204, 2019-2020).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є вивчення трансформації кластерної структури при переході від одно- до багатокомпонентних розплавів та її ролі у формуванні ближнього порядку, його впливі на густину і поверхневий натяг, а також встановлення взаємозв'язку структури розплавів з їхньою мікронеоднорідною будовою.

Для досягнення мети у роботі було поставлено та виконано наступні

завдання:

1) Дослідити структуру одноатомних розплавів In, Bi, Ga, Sn, рідкої системи Ga-Sn, еквіатомних розплавів InBiGaSn та InPbGaSnCu методом дифракції Х-променів у широкому температурному інтервалі.
2) З отриманих експериментальних структурних факторів та парних кореляційних функцій розрахувати головні параметри ближнього порядку, побудувати їхні температурні залежності та прослідкувати зв'язок між структурою розплаву та його мікронеоднорідною будовою, а також кількісно оцінити параметри кластерної структури й встановити їхню температурну залежність.
3) Розрахувати конфігураційну ентропію змішування та її вплив на формування структури в багатокомпонентних розплавах.
4) Методом лежачої краплі дослідити температурну залежність поверхневого натягу та густини системи Ga-Sn й еквіатомного розплаву InBiGaSn.
5) Простежити вплив атомного розподілу в багатокомпонентних розплавах на значення коефіцієнта поверхневого натягу.

Об'єктом досліджень є структура металевих розплавів та закономірності її формування в багатокомпонентних еквіатомних системах.

Предметом досліджень є зміна кластерної будови при переході від одноатомних до багатокомпонентних еквіатомних металевих розплавів.

Методи досліджень. Дослідження структури проведене методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії рідин, який дав змогу отримати криві інтенсивності дифрагованого Х–випромінювання за різних температур. Дослідження політерм поверхневого натягу та густини проведено методом лежачої краплі з використанням сконструйованої вакуумної установки. Експерименти здійснено на кафедрі фізики металів в лабораторії фізики рідин Львівського національного університету імені Івана Франка.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі вперше:

1) Отримано кількісні параметри мікронеоднорідної будови розплавів In, Ga, Bi, Sn з врахуванням тонкої структури першого максимуму структурного фактора.
2) Досліджено зміни кластерної структури рідких In, Ga, Sn та Bi при формуванні ближнього порядку в розплавах системи Ga-Sn евтектичної та біляеквіатомної концентрацій, а також в еквіатомних розплавах InBiGaSn та InPbGaSnCu, а саме визначено головні структурні параметри та побудовано їхні температурні залежності.
3) Методами електронної мікроскопії виявлено, що у чотирикомпонентному еквіатомному сплаві в поверхневому шарі після кристалізації з хімічно впорядкованих кластерів розплаву утворюється інтерметалідна фаза In_2Bi_3.
4) Для багатокомпонентних розплавів встановлено взаємозв'язок між структурними даними, розрахованими на їхній основі, зі значеннями конфігураційної ентропії та експериментальними значеннями коефіцієнта поверхневого натягу.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості використання досліджуваних багатокомпонентних систем як теплоносіїв в атомних енергетичних установках, матрицях нанокомпозитних магнітних рідинних систем тощо. Також вони можуть бути базовими сплавами для створення безвинцевих припоїв. Крім цього, їх можна застосовувати як реперні сплави в термометрії, датчики температури та функціональні елементи робототехнічних систем. Оскільки досліджувані в роботі еквіатомні багатокомпонентні розплави можуть розглядатися як модельні високоентропійні сплави, то одержані результати є важливими для промислового виробництва високоентропійних сплавів, а також й для подальшого розвитку теорії поверхневих явищ в багатокомпонентних системах, що в сукупності становитиме й фундаментальну цінність.

Особистий внесок здобувача. Постановку завдань дослідження й кінцевої мети здійснив науковий керівник роботи проф. Мудрий С. І. Автором вибрано методики досліджень і шляхи розв'язання поставлених у дисертації задач. Аналіз літературних даних, експериментальні дослідження та методики проведення експерименту виконано самостійно. Обговорення і тлумачення результатів дослідження відбувались за активної безпосередньої участі дисертанта разом з науковим керівником проф. Мудрим С. І.

Одержані результати отримано автором як самостійно, так й у співавторстві. Дисертантом у роботах [2, 4, 5, 10, 11, 16] особисто проведено дослідження структури розплавів методом Х-променевої дифрактометрії, а у роботах [13, 15] експериментальні результати структури доповнені дослідженнями поверхневого натягу. Підготовку матеріалів до публікації проведено разом зі співавторами наукових праць. На наукових конференціях та семінарах основні наукові результати доповідалися автором особисто. Автору належить формулювання основних висновків статей, на яких ґрунтуються положення дисертаційної роботи. Дисертація в цілому є підсумком самостійної роботи автора.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Автор доповідав та приймав участь в обговоренні основних результатів та положень дисертаційної роботи на українських та міжнародних конференціях і семінарах:

- Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials, 6 May 2016, Cracow, Poland;
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2017, 16-18 травня 2017, Львів, Україна;
- Actual problems of fundamental science, 01-05 June 2017, Lutsk-Lake Svityaz, Ukraine;
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2018, 15-17 травня 2018, Львів, Україна;
- The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18, 1-8 September 2018, Paralia Katerinis, Greece;
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2019, 14-16 травня 2019, Львів, Україна;

- Third International Conference “Actual problems of fundamental science” – APFS’2019, June 01-05 2019, Lutsk-Lake “Svityaz’”, Ukraine;
- The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA’19, 31 August – 7 September 2019, Athens, Greece;
- Workshop on Current Problems in Physics: Zielona Góra – Lviv, 14 to 17 October 2019, Zielona Góra, Poland;

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 16 працях, у тому числі 5 статтях у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах, зокрема [1] індексовано у Scopus і [2] у Web of Science, 1 матеріалах конференції, індексованих у Scopus та 10 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, методичного розділу, 3 розділів оригінальних досліджень, висновків і списку використаних літературних джерел та одного додатку. Робота містить 161 сторінку, 11 таблиць та 70 рисунків. Список використаних джерел складається зі 193 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, вказано на наукову новизну результатів та їхню практичну цінність. Подано інформацію про апробацію основних результатів дослідження та особистий внесок здобувача.

У першому розділі систематизовано результати досліджень структури ближнього порядку та її температурних змін для рідких металевих розплавів з позицій основних моделей і теоретичних наближень. Незважаючи на широкий спектр експериментальних досліджень структури рідких металів, надзвичайно мало уваги приділяється її тлумаченню з позиції квазіполікристалічної моделі. Наявні дані в переважній більшості мають якісний характер, що не дає змоги встановити кількісного взаємозв’язку між температурною залежністю параметрів ближнього порядку розплаву та його макроскопічними характеристиками. Також є недостатньою кількість робіт із взаємозв’язку дифракційних досліджень структури з результатами вимірювання фізичних властивостей і особливо це стосується поверхневих характеристик.

Аналіз даних літературного огляду щодо дослідження поверхневого натягу металевих розплавів та його взаємозв'язку з іншими величинами, що описують структуру та властивості розплавів, показав практичну відсутність робіт, які пояснюють поверхневі властивості розплавів з позиції їхньої мікронеоднорідної будови. Наявні дані взаємозв’язку поверхневого натягу з іншими величинами розплаву походять в переважній більшості з термодинамічної теорії поверхневих явищ або ж з теорії шару скінченної товщини. Крім цього існуючі на сьогодні загальноприйняті кількісні наближення не зайшли далі моделі ідеального чи регулярного бінарного розчину.

У другому розділі описано використані в даній роботі методи, прилади й устаткування для вивчення структури, а також і для вимірювання температурних залежностей поверхневого натягу та густини металевих розплавів. Для дослідження

структури розплавів було обрано метод Х-променевої дифракції, з використанням *CuK*α-випромінювання, що дало можливість більш точно вивчити профіль першого максимуму структурних факторів(СФ).

Щодо досліджень густини та коефіцієнта поверхневого натягу, то серед існуючих методів визначення політерм поверхневого натягу, кутів змочування та густини нами був обраний метод лежачої краплі як найбільш теоретично обґрунтований та експериментально розроблений. Для інтерпретації результатів досліджень, аналізу похибок вимірювання та розрахунку структурних параметрів з експериментальних даних використовувались комп'ютерні методи та програми.

У третьому розділі представлено результати дослідження кластерної будови одноатомних розплавів Pb, In, Ga, Sn і Bi при різних температурах. Рідкі In, Ga, Sn і Bi характеризується наявністю асиметрії чи напливу на першому максимумі СФ і тому ми порівнювали структуру цих елементів зі структурою розплаву з симетричним максимумом, який серед досліджуваних нами розплавів властивий свинцю.

З аналізу профілів головного максимуму СФ рідкого індію виявлено асиметрію, яка зберігалася в досліджуваному інтервалі температур. Інтерпретацію складної структури профілю першого піку СФ проведено в адитивному наближенні, тобто в припущенні, що інтенсивність розсіяння розплавом є сумою розсіянь від окремих мікрообластей. В результаті розбиття головного максимуму на парціальні складові, виявлено дві криві(рис. 1а).

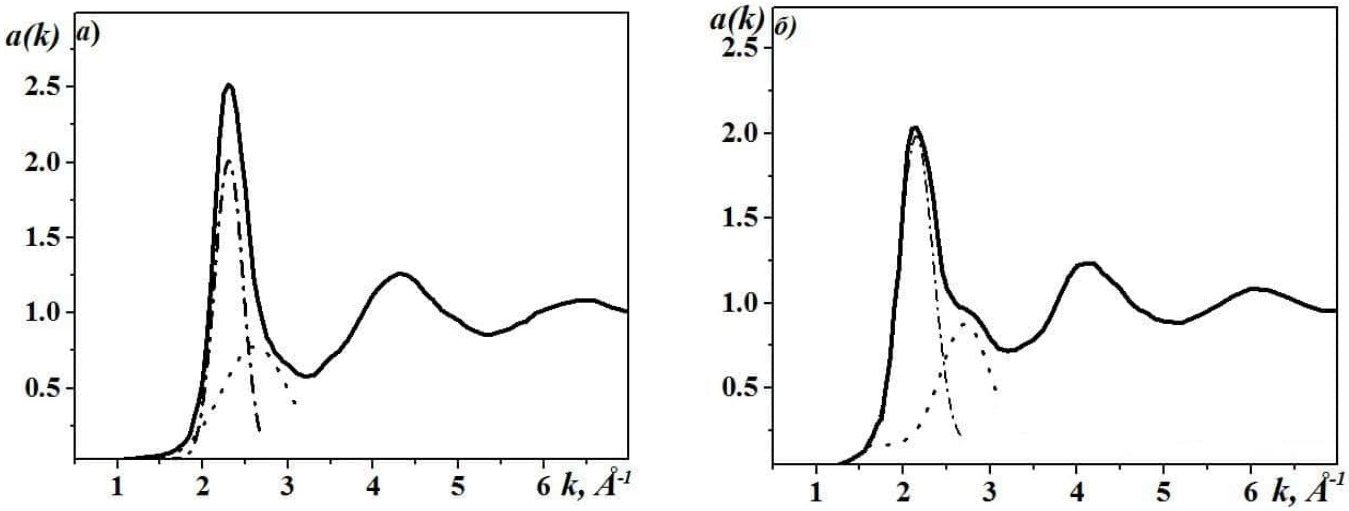

Рис. 1. Інтерпретація СФ рідкого індію (а) та вісмуту (б)(де – кластери з більшою щільністю упаковки, – з меншою щільністю)

Припускаємо, що основних типів таких мікрообластей – кластерів – є два, але з різним типом ближнього порядку в рідкому стані. Поведінка головних структурних параметрів(положення парціального піку та середній розмір кластера, визначений з півширини СФ) таких мікрообластей в розплаві індію (особливо для кластерів з більшим максимумом) є типовою для простих рідин. Зокрема розмір кластерів обох типів демонструє зменшення з ростом температури(рис. 2). Наявність двох типів

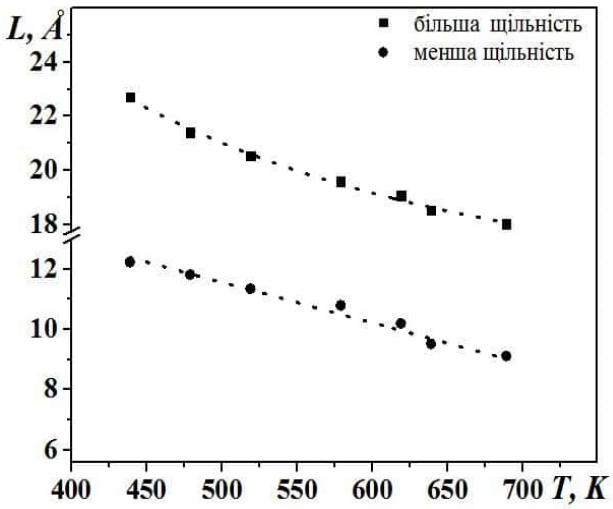

Рис. 2. Температурна залежність середнього розміру кластерів двох типів у розплаві індію

мікрообластей з різною щільністю упаковки в рідкому індію узгоджується з тим, що він у твердому стані володіє тетрагональною ґраткою, що є нетиповим для класичних металів. Крім того, його наночастинки при зменшенні їхнього розміру виявляють перехід від ОЦТ- до ГЦК-ґратки на відміну від наночастинок свинцю. Така кореляція передбачає й можливість існування у рідкому індії кластерів двох типів з ОЦТ- та ОЦК-подібним ближнім порядком.

Незважаючи на різні типи ґраток, в рідкому стані Ga, Sn і Bi характеризуються подібною структурою, що виявляється в асиметрії головного максимуму СФ та наявністю напливу на його правій вітці(рис. 1б). Припускаємо, що структура таких розплавів, як і в попередньому випадку з індієм, зумовлена їхньою мікронеоднорідною будовою, але більш розвинутою, оскільки асиметрія трансформується у наплив або побічний максимум. В першому наближенні вважаємо, що таких мікрообластей є два типи: кластери з металічним зв'язком і щільним атомним розподілом і кластери з ковалентним зв'язком і меншою щільністю атомного пакування.

Поведінка головних структурних параметрів при зміні температури для підсистеми з кластерів першого типу є практично такою самою як і в простих рідинах. Вказані структурні одиниці виявляють достатню температурну стабільність, що підтверджується дуже малою зміною найбільш імовірних атомних відстаней в структурі кожного з цих двох типів мікрообластей (рис. 3). Також на це вказує і температурна залежність середнього розміру кластера (рис. 4). Бачимо, що для першого типу кластерів цей параметр швидше зменшується зі зростанням температури, ніж для кластерів з сильнішим ковалентним зв'язком. Також з даного рисунка випливає, що кластери одного типу є більшими, а зв'язок між атомами є слабший, ніж в кластерах другого типу, або іншими словами, атоми в перших з них зв'язані металічним зв'язком, а в другого типу – ковалентним.

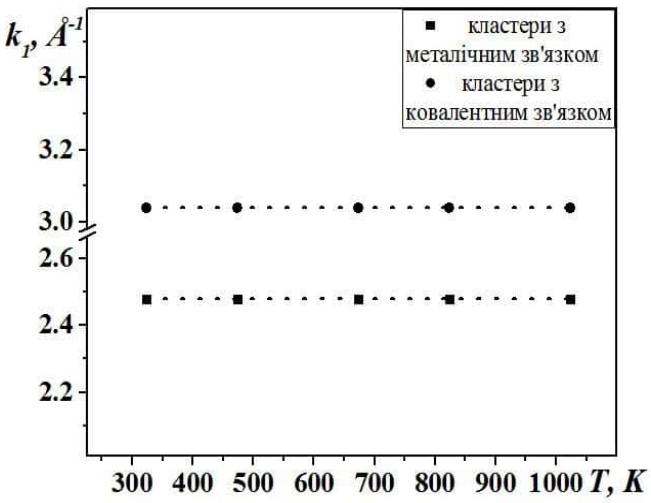

Рис. 3. Температурна залежність парціальних піків для кластерів двох типів у розплаві галію

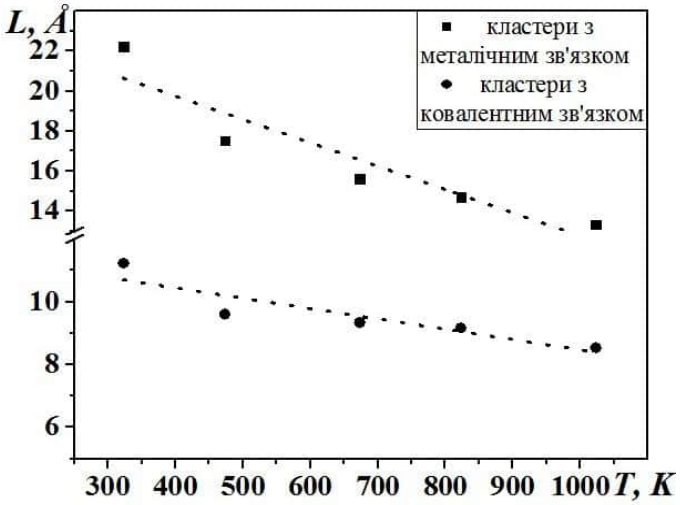

Рис. 4. Температурна залежність середнього розміру кластерів двох типів у розплаві галію

Використовуючи параметри парціальних кривих, розрахованих з профілю головного максимуму СФ, ми оцінювали також і частку кластерів кожного типу в досліджуваних розплавах. Наприклад, для розплавленого галію при температурі на 5 К вищій за температуру плавлення частка ковалентних кластерів становить приблизно 30 % і зменшується з ростом температури.

Олово й вісмут демонструють схожі структурні особливості першого максимуму СФ, які було проінтерпретовано нами аналогічним чином. Їхня структура також описується кластерами двох типів, які співіснують у значному інтервалі температур. Параметри кластерної структури так само як і основні параметри ближнього порядку у них є дещо відмінні, але загальні тенденції в їхніх температурних залежностях є однаковими. Тому перейдемо одразу до впливу кластерної будови на поверхневі явища в досліджуваних розплавах.

Ми інтерпретували розплави In, Ga, Sn і Bi з точки зору квазіколоїдного наближення, в якому дисперсною фазою були ковалентні кластери, а дисперсним середовищем – металеві. В'язкість такої системи наближено описується формулою Айнштайна. А скориставшись прямо пропорційним зв'язком між коефіцієнтом динамічної в'язкості й поверхневим натягом, ми отримали наступне наближене співвідношення для визначення поверхневого натягу розплавів:

$$\sigma = \sigma_м \left(1 + \frac{2V}{(1 - 1{,}2V^{2/3})^2} \right) \qquad (1)$$

де $\sigma_м$ – поверхневий натяг дисперсного середовища (в нашому випадку самих лише металічних кластерів), V – відносний об'єм сферичних кластерів дисперсної фази(ковалентних кластерів).

Використання формули (1) дозволяє оцінити значення поверхневого натягу металічної матриці, коли б розплав In, Ga, Sn і Bi був би однокластерним(табл. 1).

Таблиця 1. Поверхневий натяг розплавів Pb, In, Ga, Sn і Bi в кластерній моделі поблизу точки плавлення

Елемент	***T, K***	**$\sigma_{експ}$, *мН/м***	**$\sigma_м$, *мН/м***
Pb	613	440	-
In	433	554	151
Ga	323	714	281
Sn	523	545	168
Bi	573	379	75

Отже, незважаючи на те, що використання такого методу розрахунку є значною мірою наближеним, можна вважати, що такий результат є підтвердженням існування кластерної структури.

Іншим важливим параметром, який описує поверхневі властивості рідкої фази, є температурний коефіцієнт поверхневого натягу(ТКПН). У літературі його пов'язують з поверхневою ентропією. Ми проаналізували для розплавів чистих елементів кореляції між значеннями коефіцієнта поверхневого натягу і найбільш імовірної віддалі в першій координаційній сфері та температурного коефіцієнта поверхневого натягу й середнього розміру кластера(рис. 5). Всі значення взято для ліній одного перегріву. Як видно, кореляція поверхневого натягу і радіуса першої координаційної сфери демонструє зменшення значення цієї величини зі зростанням найбільш імовірної віддалі між частинками розплаву(рис. 5а).

Бачимо з графіка (5б), що ТКПН є слабо чутливим до розмірів структурних утворень незалежно від їхньої будови чи хімічних зв'язків, а також і типу структурних одиниць в рідині.

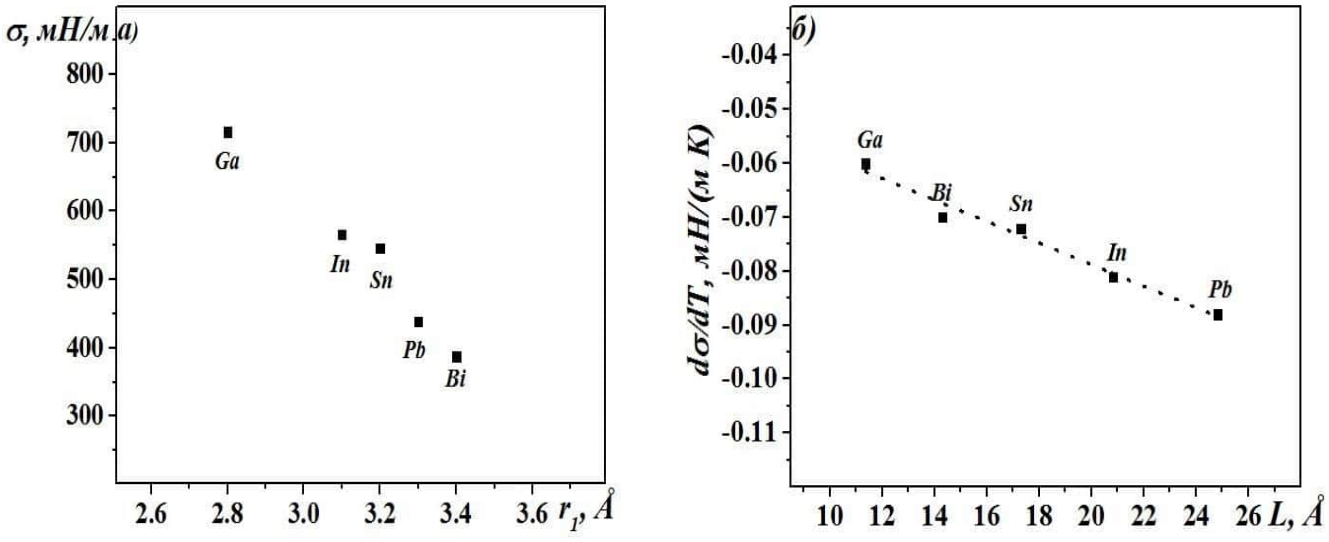

Рис. 5. Кореляція коефіцієнта поверхневого натягу з найбільш імовірною міжатомною відстанню (а) і його температурного коефіцієнта з середнім розміром кластера (б)

Таким чином результати досліджень структури рідких елементів з різним ступенем металічності (Pb, In, Ga, Sn, Bi) вказують не лише на різні значення головних структурних параметрів, які характеризують ближній порядок у розміщенні атомів, а засвідчують також існування в них кластерної будови, параметри якої враховують індивідуальні фізичні властивості розплавленого елемента, є чутливими до температурних змін і пов'язані з особливостями міжатомного зв'язку.

У четвертому розділі досліджено структуру рідкої бінарної системи Ga-Sn. Діаграма стану такої системи цікава не лише наявністю евтектичної точки за кімнатних температур, а й особливістю лінії ліквідус поблизу еквіатомного складу. Тому в роботі досліджено структуру та поверхневі властивості розплавів системи Ga-Sn евтектичної (8,5 ат. % Sn) та біляеквіатомної (43 ат. % Sn) концентрацій. Останній з них відповідає першому кроку формування багатокомпонентного високоентропійного сплаву. СФ цих рідких систем відповідних концентрацій(рис.6) вказують, що жоден з компонент не є визначальним у формуванні структури розплаву. Спільними рисами є асиметричний профіль головного максимуму та присутність напливу на його правій вітці як і в компонент розплаву. Водночас можна також помітити зменшення висоти та збільшення ширини профілів першого піку в обох випадках порівняно з розплавами галію та олова, що свідчить про зменшення щільності упаковки та зменшення середнього розміру кластера.

Щодо евтектичної концентрації, то, незважаючи на переважаючий вміст галію(91,5 ат. %), положення головного максимуму є проміжним між аналогічними величинами, визначеними з розплавів компонент. Тобто структуру розплаву можна представити як суміш кластерів на основі чистих елементів, причому існують як кластери галію, так і олова.

Тенденція до мікронеоднорідності ще більше посилюється у розплаві біляеквіатомного складу. Бачимо(рис. 6), що положення головного максимуму для

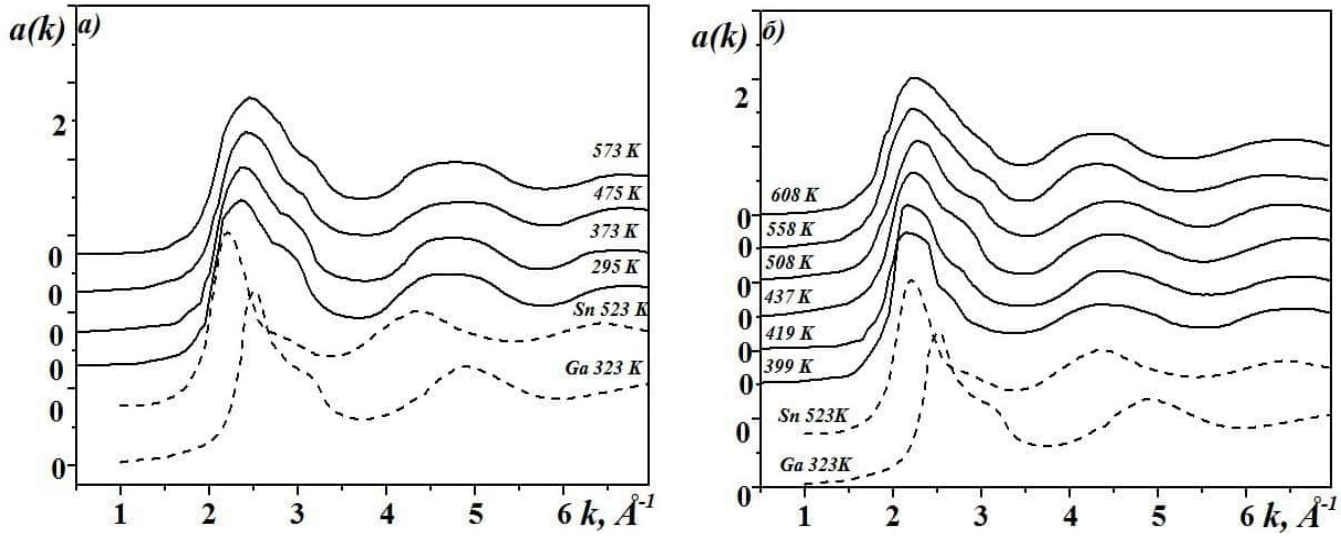

Рис. 6. СФ рідкої евтектики Ga-Sn (а) та розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$ (б) при різних температурах

цього розплаву є ближчим до аналогічної величини у СФ олова, а побічний наплив відповідає головному максимуму галію. Тому можемо сказати, що отриманий СФ є адитивною сумою СФ компонент, що підтверджує припущення про існування специфічного атомного розподілу, а саме схильності до мікророзшарування в розплаві $Ga_{57}Sn_{43}$.

Наявність специфічного атомного розподілу випливає й з політерм поверхневого натягу для розплавів досліджуваної бінарної системи відповідних концентрацій. Як бачимо, експериментальні політерми поверхневого натягу для розплавів Ga-Sn (рис. 7) виявляють монотонне зменшення цього параметра

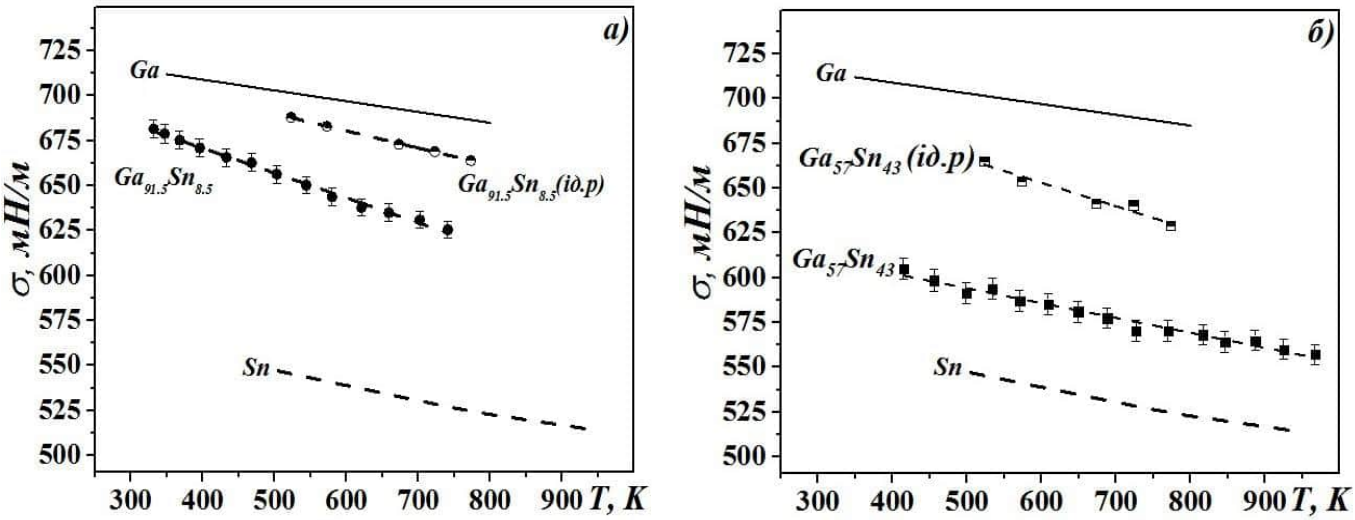

Рис. 7. Політерми поверхневого натягу розплавів системи Ga-Sn

з ростом температури. Статистичний аналіз отриманих результатів показав, що найкраща аналітична апроксимація експериментальних даних досягається з використанням лінійних залежностей, отриманих методом найменших квадратів. Одержані результати свідчать про те, що олово володіє значною поверхневою активністю в розплавах з галієм. Атоми олова під дією молекулярних сил адсорбуються поверхнею розплаву, що приводить до зменшення КПН системи порівняно з чистим рідким галієм. Встановлюється нерівномірний розподіл кластерів Sn по об'єму розплаву, згідно з яким його поверхневий шар збагачений поверхнево-активним оловом. Це підтверджується з одного боку політермами для ідеального розчину, а з іншого – результатами дифракційних досліджень. Таким чином, структурна мікронеоднорідність бінарного розплаву Ga-Sn відповідних концентрацій зростає порівняно зі складовими компонентами, оскільки існує чотири типи кластерів на основі чистих елементів.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження багатокомпонентних еквіатомних систем In-Bi-Ga-Sn й In-Pb-Ga-Sn-Cu.

Структурні фактори для розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ при різних температурах зображено на рис. 8. Вони демонструють типовий вигляд як і в більшості компонент розплаву, а саме спостерігається плече на правій вітці головного максимуму СФ, положення якого близьке до положення напливу в олова, тоді як з лівого боку формується пік, що відповідає вісмуту. В результаті нагрівання розплаву плече зменшується, але продовжує зберігатись асиметрія піку, що свідчить про

збереження якоїсь частини залишкових ковалентних зв'язків при вищих температурах.

Температурна залежність положення головного максимуму та його висоти виявляє типову поведінку як і в простих рідин(рис. 9).

Враховуючи багатокомпонентність складу, а також дані вивчення структури сплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ в твердому стані, ми провели порівняння СФ з відповідними величинами для бінарних систем InBi, евтектики Ga-Sn та розплаву $Ga_{70}Bi_{30}$. Як видно(рис. 10), СФ четверного розплаву InBiGaSn більше подібні до СФ рідкої

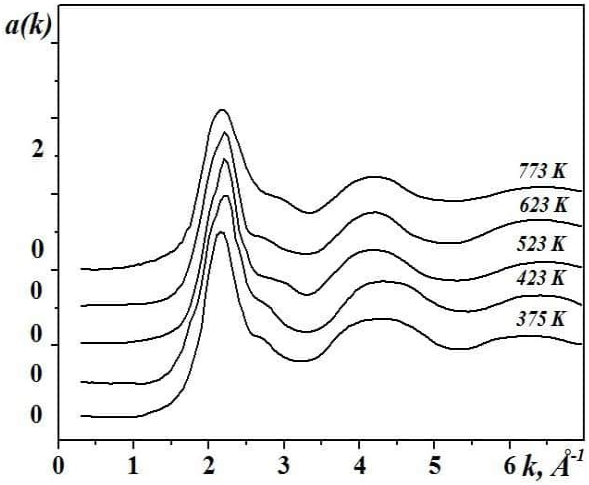

Рис. 8. СФ $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ при різних температурах

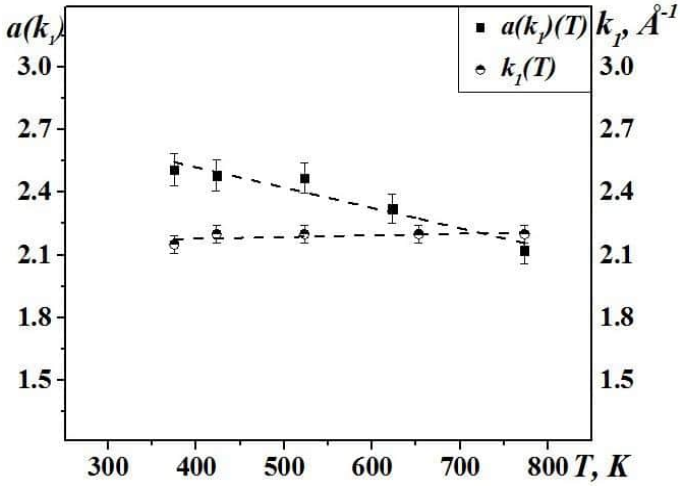

Рис. 9.Температурна залежність висоти СФ та положення головного максимуму у розплаві $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

інтерметалічної фази InBi, ніж до розплавів евтектики Ga-Sn чи $Ga_{70}Bi_{30}$. Зокрема, основні профілі максимумів близькі до аналогічних у розплавленій сполуці InBi.

Специфічний атомний розподіл в досліджуваному розплаві підтверджується й значеннями коефіцієнта поверхневого натягу(рис. 11). Як бачимо, політерми поверхневого натягу лінійні з від'ємними температурними коефіцієнтами.

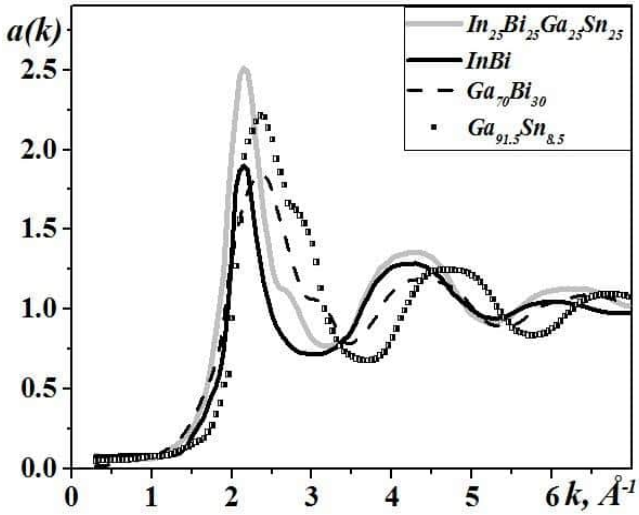

Рис.10. СФ $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$, порівняні з відповідними СФ Ga-Sn, Ga-Bi та InBi

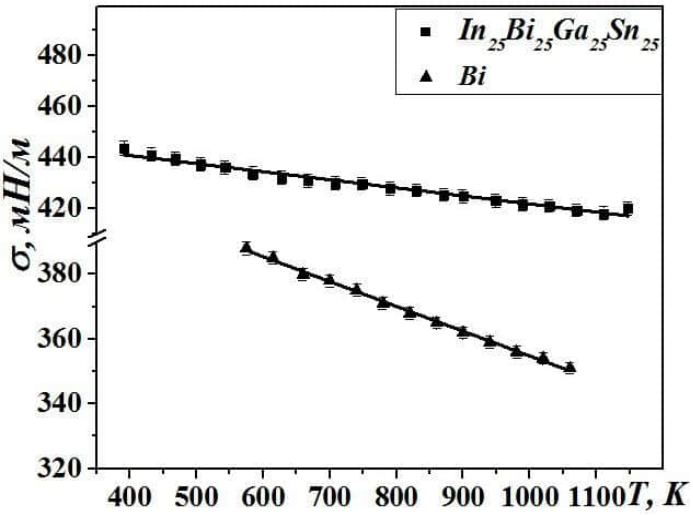

Рис. 11. Політерми поверхневого натягу розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

Порівняння політерм для еквіатомного розплаву з аналогічними залежностями для рідких компонент показало, що найкраще вони узгоджуються з температурною залежністю коефіцієнта поверхневого натягу для чистого вісмуту. Такий факт дозволяє стверджувати, що вісмут є поверхнево-активним елементом в досліджуваному еквіатомному розплаві. Тобто поверхня краплі адсорбує в собі елемент з найменшим КПН. В цьому разі, спираючись на дані вивчення структури в рідкому й твердому станах, розплав можна представити як хімічно впорядковану матрицю InBi, в якій розчинені Ga і Sn.

Крім цього, за допомогою електронної мікроскопії досліджено поверхню сплаву. На мікрофотографії показано(рис. 12), що поверхня досліджуваної твердої

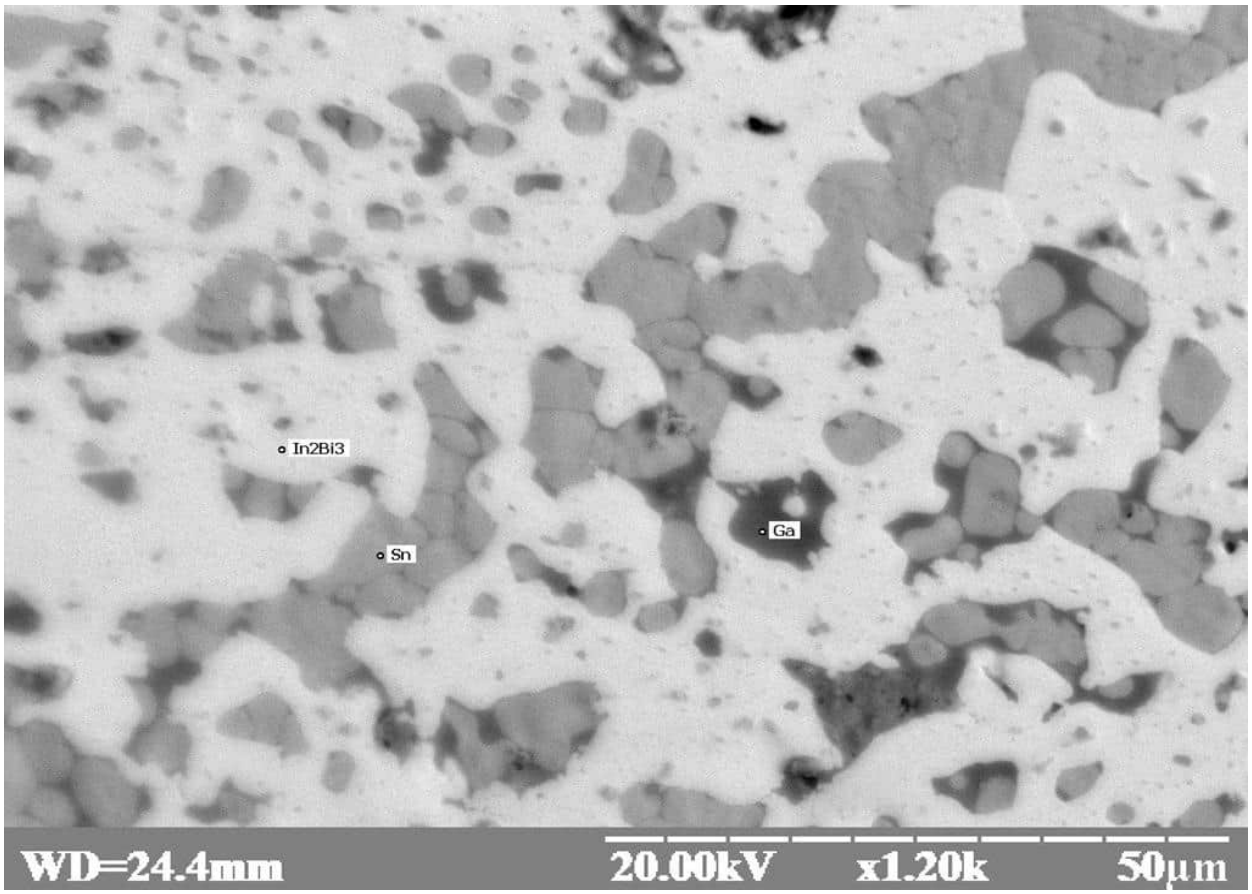

Рис. 12. Мікроструктура поверхні сплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

системи є неоднорідною за складом і збагачена саме інтерметалідом. Це дає підстави говорити, що в даному розплаві відбуваються адсорбційні процеси, які приводять до зміни складу кластерів і міжкластерної області в результаті перерозподілу компонент в ньому. Тобто на поверхні розплаву зосереджується більша кількість вісмуту як поверхнево-активного елемента, ніж в об’ємі, що впливатиме на поверхневі властивості, а після кристалізації – на адгезійні характеристики, міцність і т. д. Слід зауважити практичну відсутність галію на поверхні зразка як елемента з найбільшим значенням поверхневого натягу, що підтверджено й результатами рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином можна припустити, що структура даного розплаву порівняно зі структурою відповідних бінарних розплавів стає більше мікронеоднорідною і, крім кластерів на основі чистих компонент, існують хімічно впорядковані кластери InBi. Іншими словами існує тенденція до взаємодії атомів як одного, так і різного сорту, завдяки якій металічні й ковалентні кластери елементів сплаву співіснують і така структура не сприяє утворенню атомарного розчину, що є важливим при формуванні високоентропійних сплавів.

Останнім етапом досліджень було встановлення того, як структурні особливості компонент та їхня кластерна структура зокрема, проявляються в п'ятикомпонентному еквіатомному розплаві InPbGaSnCu.

Видно, що в дослідженому температурному інтервалі профіль головного максимуму СФ є асиметричним (рис.13), що свідчить про мікронеоднорідну будову розплаву. Положення головного максимуму більш близьке до відповідної величини в розплаві олова, але перший пік не виявляє напливу на правій вітці, як це має місце в олова чи галію(рис.14).

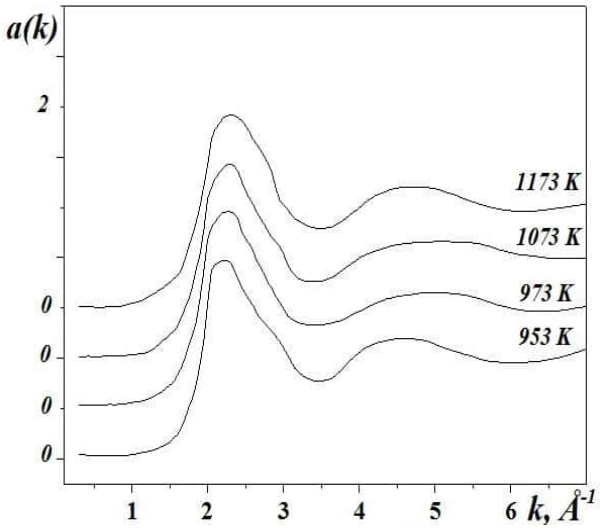

Рис. 13. СФ розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ при різних температурах

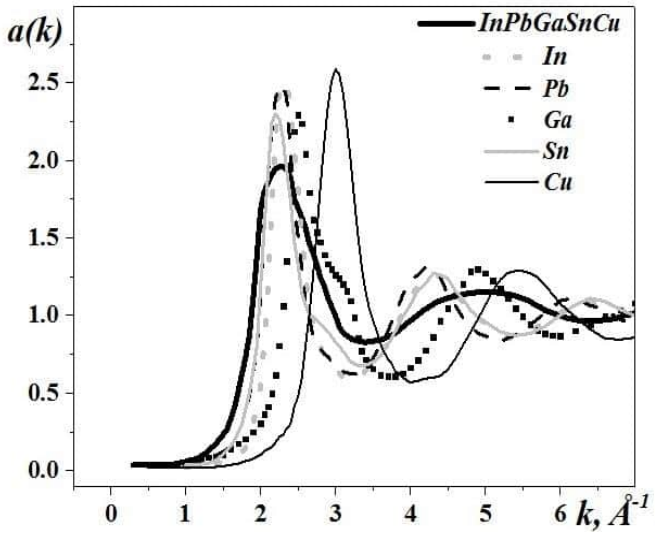

Рис. 14. СФ розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$, порівняні зі СФ складових елементів

Положення головного максимуму так само як і висота СФ п'ятикомпонентної рідкої системи $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ при зміні температури демонструють типову поведінку як і в металевих розплавів, так і в простих рідин загалом(рис. 15).

Ще однією особливістю досліджуваного багатокомпонентного еквіатомного розплаву є найменша висота порівняно з відповідними величинами для складових елементів(рис. 14). Така поведінка означає зменшення щільності атомного розподілу в розплаві та тенденцію до формування гетерокоординованих кластерів, що прямо підтверджується іншим параметром структури – півшириною СФ, з якої було визначено середній розмір кластера(рис.16). Як бачимо, цей параметр практично незмінний у дослідженому температурному інтервалі, що означає високу термічну стабільність кластерів. Іншою особливістю цього параметра є найменше його значення порівняно з аналогічними величинами у чистих одноатомних розплавах.

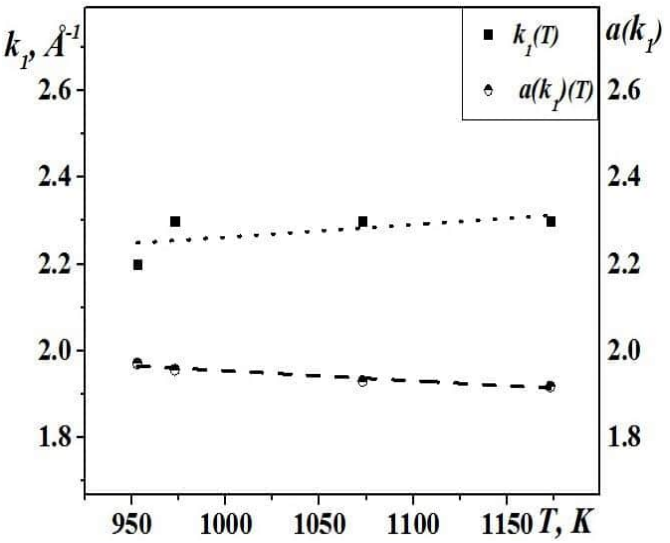

Рис. 15. Температурна залежність висоти та положення головного максимуму СФ у розплаві $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$

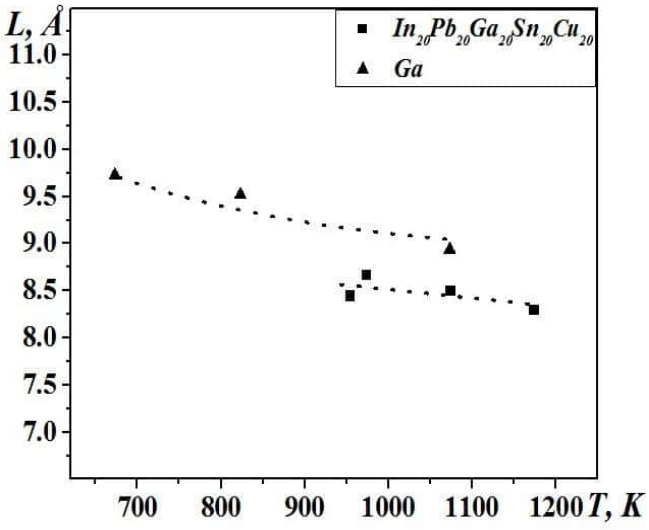

Рис. 16.Температурна залежність середнього розміру кластера в розплаві $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$

Ми припускаємо, що така поведінка зумовлена тим, що збільшення кількості компонент до 5, взятих в однакових співвідношеннях, має приводити до максимальної ентропії змішування і при цьому кластери мають ставати дрібнішими.

Іншим параметром, який кількісно описує ближній порядок в рідині, є конфігураційна ентропія, фізичний зміст якої для одноатомного розплаву полягає у відхиленні його структури від структури ідеального газу, що складається з тих самих атомів, які перебувають в таких самих термодинамічних умовах, що й атоми рідини.

$$S = S_0 + S_{конф} \tag{2}$$

де S_0 – ентропія ідеального газу, взята при температурі T, для об'єму рідкого металу V; $S_{конф}$ – конфігураційна ентропія, яку, з врахуванням тільки парних кореляцій, можна представити як

$$\frac{S_{конф}}{k} = -2\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r^2 g(r) \ln[g(r)] dr \tag{3}$$

де k – стала Больцмана, ρ_0 – середня атомна густина, r – відстань від довільного атома, взятого за початок відліку, до іншого, $g(r)$ – парна кореляційна функція.

Застосування останньої формули до багатокомпонентних систем відбувалося в наближенні ефективної одноатомної рідини. Як бачимо з таблиці 2, відбувається значна трансформація структури п'ятикомпонентного розплаву порівняно з чистими розплавами елементів, про що свідчить зміна конфігураційної ентропії.

Таблиця 2. Значення конфігураційної ентропії біля точки плавлення

Розплав	$S_{конф}/k$	***T, K***
In	1.3	573
Pb	2.0	613
Ga	0.9	473
Sn	1.2	523
Cu	0,4	1373
$Ga_{57}Sn_{43}$	1.1	399
$In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$	1.0	523
$In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$	2.1	953

Також, порівнюючи значення конфігураційної ентропії з відповідними значеннями для бінарної системи Ga-Sn біляеквіатомного складу та четверної еквіатомної системи In-Bi-Ga-Sn, можна стверджувати, що відбулася значна структурна перебудова, яка зумовлена особливостями кластерної структури у відповідних системах.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Показано, що кількісними характеристиками структурної мікронеоднорідності розплавлених металів, які передбачають існування кластерів, є асиметрія та наплив на правій вітці головного максимуму СФ.
2. З аналізу результатів кількісної оцінки структурної мікронеоднорідності рідких розплавів In, Ga, Sn і Bi випливає, що поблизу температури кристалізації структура In характеризується двома типами металевих кластерів з різним ближнім порядком, а рідкі Ga, Sn та Bi виявляють існування металевих та ковалентних кластерів у широкому температурному інтервалі після плавлення.
3. Встановлено, що в структурі бінарних розплавів Ga-Sn (8.5 ат. % Sn і 43 ат. % Sn) ближній порядок на основі кластерів компонент зберігається, що вказує на тенденцію до мікророзшарування в твердому стані, але їхній розмір та температурні залежності структурних параметрів змінюються.
4. Показано, що температурні залежності коефіцієнта поверхневого натягу та поверхневої ентропії, у порівнянні з відповідними значеннями для статистичного атомного розподілу, виявляють значне відхилення, що спричинене кластеризацією розплавів і підтверджує висновки зроблені з результатів Х-променевого аналізу.
5. Показано, що при переході від бінарного розплаву Ga-Sn до багатокомпонентного еквіатомного розплаву InBiGaSn структура ближнього порядку стає більшою мірою мікронеоднорідною, що спричинено існуванням, крім атомарного розчину, також кластерів на основі чистих компонент і хімічно впорядкованих кластерів індію з вісмутом, що приводить до деякого зменшення конфігураційної ентропії змішування.

6. Встановлено, що при переході від біляеквіатомного розплаву системи Ga-Sn до еквіатомного розплаву InBiGaSn розраховані з температурної залежності коефіцієнта поверхневого натягу значення поверхневої ентропії зменшуються, що вказує на зростання ступеня хімічного і топологічного впорядкування в структурі ближнього порядку.
7. Наявність атомів міді в еквіатомному п'ятикомпонентному розплаві InPbGaSnCu приводить до руйнування кластерів з переважаючою взаємодією атомів одного сорту і формуванню кластерів з хімічним впорядкуванням на основі інтерметалідів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Білик Р., Людкевич У.* Мікронеоднорідна структура рідкого індію// Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2016. Вип. 52, С. 34-41.
2. *Bilyk R., Liudkevych U., Mudry S*. Structure and short range order in liquid Ga //Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. 2017. Вип. 25 С. 7-13.
3. *Білик Р.* Термодинамічні властивості та структура рідких розплавів індію і галію// Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2017. Вип. 54, с. 30-36.
4. *Мудрий С. І., Білик Р. М., Овсяник Р. Є., Кулик Ю. О., Міка Т. М*. Структурні особливості високоентропійного розплаву InPbGaSnCu// Фізика і хімія твердого тіла. 2019. Вип. 20(4), с. 432-436.
5. *Bilyk R., Shtablavyi I., Kulyk Y., Mudry S.* Structure evolution and entropy increase in InBiGaSn equiatomic melt// Kovove mater. 2020. Vol. 58(2), p.103-109.
6. *Bilyk R.* Thermodynamic properties of metallic atom-cluster mixtures/*R. Bilyk, S. Mudry* //Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials, 6 May, Cracow, Poland, 2016. P. P21.
7. *Білик Р.* Структура та ближній порядок розплавів індію та галію/ Білик Р.// Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2017, 16-18 травня, Львів, Україна, 2017. С. F-9.
8. *Білик Р.* Мікронеоднорідність структури розплавів індію та галію/ Білик Р., Мудрий С. //Actual problems of fundamental science, 01-05 June, Lutsk-Lake Svityaz, Ukraine, 2017. P. 17.
9. *Білик Р.* Мікронеоднорідна структура та термодинамічні властивості розплавів індію та галію/ Білик Р. //Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2018, 15-17 травня, Львів, Україна, 2018. С. А.
10. *Bilyk R.* Effect of copper minor additions on structure of Ga-Sn eutectic molten alloy/ *R. Bilyk, B. Sokoliuk and S. Mudry*// The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18, 1-8 September, Paralia Katerinis, Greece, 2018. P. 10.

11. *Білик Р.* Структурна мікрогетерогенність евтектики Ga–Sn // Мудрий С. І., Білик Р. М. / Матеріали VI міжнародної наукової конференції “Фізика невпорядкованих систем”, 16 жовтня 2018, Львів, Україна. – Журнал фізичних досліджень. 2019. Т. 23, №. 2. С. 2998-10.
12. *Білик Р.* Структурні особливості InBiGaSn розплаву та їхній вплив на конфігураційну ентропію/ Білик Р. //Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2019, 14-16 травня, Львів, Україна, 2019 р. С. А1.
13. *Білик Р.* Поверхневий натяг системи $In_{0,25}Ga_{0,25}Bi_{0,25}Sn_{0,25}$/ Білик Р., Мудрий С.// Third International Conference“Actual problems of fundamental science” - APFS’2019 , June 01-05, Lutsk-Lake “Svityaz’”, Ukraine, 2019. P.21.
14. *Bilyk R., Korolyshyn A., Shtablavyi I., Kulyk Y., Ovsianyk R.* Structural Inhomogeneties and Configuration Entropy of Liquid Metals// Conference Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, July 2-6, Lviv, Ukraine, 2019. P. 592-595.
15. *Bilyk R.* Relation between structure and surface tension in binary metallic melts/S. Mudry, R. Bilyk and R. Ovsianyk //The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA’19, 31 August -7 September, Athens, Greece, 2019. P. 45.
16. *Bilyk R.* Structure evolution at formation of high entropy alloys/ S. Mudry, R. Bilyk //Workshop on Current Problems in Physics: Zielona Góra – Lviv, 14 to 17 October, Zielona Góra, Poland, 2019. P. 31.

АНОТАЦІЯ

Білик Р. М. Трансформація кластерної будови рідких металів при формуванні багатокомпонентних 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, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Робота присвячена вивченню трансформації кластерної структури одноатомних розплавів постперехідних металів Pb, In, Ga, Sn та Bi при формуванні багатокомпонентних рідких систем.

Інтерпретацію структури ближнього порядку в досліджуваних розплавах проведено в рамках квазіполікристалічної теорії. Відомо, що рідкі In, Ga, Sn і Bi характеризується наявністю асиметрії чи напливу на першому максимумі структурного фактора і тому ми порівнювали структуру цих елементів зі структурою розплаву з симетричним максимумом, який серед досліджуваних нами металів виявляється в рідкого свинцю.

Асиметрія головного максимуму структурного фактора пов’язана з проявом мікронеоднорідної будови і може бути кількісною мірою відхилення структури розплаву від щільного атомного пакування. Припускаємо, що в рідкому індії є два

типи таких мікрообластей – кластерів, але з різним типом ближнього порядку. Наявність кластерів двох типів з різною щільністю упаковки у рідкому індію узгоджується з тим, що він у твердому стані володіє тетрагональною ґраткою, що є нетиповим для класичних металів. Натомість рідкі розплави Ga, Sn і Bi характеризуються не лише асиметричним профілем головного максимуму структурного фактора, а й наявністю плеча на його правій вітці, що означає ще більше посилення мікронеоднорідності порівняно з розплавом індію. Ця мікронеоднорідність також виявляється в існуванні кластерів двох типів, але з різним хімічним зв'язком. Запропоновано кількісний опис головних структурних параметрів таких кластерів.

У випадку досліджень розплавів Ga-Sn виявлено наявність асиметричного профілю головного максимуму з присутністю плеча на його правій вітці. Зокрема, для рідкої евтектики (8,5 ат. % Sn) положення першого піку є проміжним між аналогічними величинами, як і в складових компонент, а в розплаві біляеквіатомного складу(43 ат. % Sn) положення першого піку структурного фактора більш близьке до значення цієї величини в рідкого олова, а побічний наплив відповідає положенню рідкого галію. Отже, можна стверджувати, що структурний фактор розплавів є адитивною сумою структурних факторів компонент, що означає присутність кластерів на основі Ga та Sn. Показано, що мікронеоднорідна будова стає більш розвинутою порівняно з компонентами.

Дослідження системи InBiGaSn за допомогою Х-променів та електронної мікроскопії також засвідчує відсутність випадкового розподілу атомів у ній. Але в порівнянні з одноатомними досліджуваними розплавами і бінарним розплавом Ga-Sn біляеквіатомної концентрації тенденція до мікронеоднорідності ще більше посилюється. Натомість у багатокомпонентній еквіатомній рідкій системі InPbGaSnCu спостерігається атомний розподіл близький до статистичного.

Для більш повного аналізу було вивчено поверхневі явища в цих системах з використанням методу лежачої краплі. Отримані результати підтверджують наші дані Х-променевого дослідження структури розплавів.

Ключові слова: квазіполікристалічна модель, металеві розплави, кластери, ближній порядок, поверхневі явища.

АННОТАЦИЯ

Билык Р. Н. Трансформация кластерного строения жидких металлов при формировании многокомпонентных расплавов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.13 – физика металлов, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

Работа посвящена изучению трансформации кластерной структуры одноатомных расплавов постпереходных металлов Pb, In, Ga, Sn и Bi при формировании многокомпонентных жидких систем. Интерпретацию структуры ближнего порядка в исследуемых расплавах проведено в рамках квазиполикристалической теории. Известно, что жидкие In, Ga, Sn и Bi

характеризируются наличием асимметрии или наплыва на первом максимуме структурного фактора и поэтому мы сравнивали структуру этих элементов со структурой расплава с симметричным максимумом, который среди исследуемых нами металлов есть у свинца.

Асимметрия главного максимума структурного фактора связана с проявлением микронеоднородного строения и может быть количественной мерой отклонения структуры расплава от плотного атомного пакования. Предполагаем, что в жидком индии есть два основных типа таких кластеров, но с разным типом ближнего порядка. Наличие кластеров двух типов с разной плотностью упаковки в жидком индии согласуется с тем, что он в твердом состоянии обладает тетрагональной решеткой, что является несвойственним классическим металлам. Зато жидкие расплавы Ga, Sn и Bi характеризируются не только асимметричным профилем главного максимума структурного фактора, но и наличием плеча на его правой ветке, что означает еще большее усиление микронеоднородности по сравнению с расплавом индия. Эта микронеоднородность также проявляется в существовании кластеров двух типов, но с разной химической связью. Предложено количественное описание структурных параметров таких кластеров.

В случае исследований расплавов системы Ga-Sn показано, что ни один из компонентов не является определяющим в формировании ее структуры, а микронеоднородное строение становится более развитым по сравнению с составляющими элементами.

Исследование системы InBiGaSn с помощью Х-лучей и электронной микроскопии также свидетельствует об отсутствии случайного распределения атомов в ней. Но по сравнению с одноатомными исследуемыми расплавами и бинарным расплавом $Ga_{57}Sn_{43}$ тенденция к микронеоднородности еще больше усиливается. Зато в многокомпонентной эквиатомний жидкой системе InPbGaSnCu наблюдается атомное распределение близкое к статистическому.

Для более полного анализа были изучены поверхностные явления в этих системах с использованием метода лежащей капли.

Ключевые слова: квазиполикристалична модель, металлические расплавы, кластеры, ближний порядок, поверхностные явления.

ABSTRACT

Bilyk R. M. The transformation of the cluster structure of liquid metals at the formation of multicomponent melts. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Physics and Mathematics (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.13 – Physics of Metals, Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Science and Education of Ukraine, Lviv, 2020.

The work is devoted to studying the transformation of the cluster structure of post-transition monoatomic metal melts Pb, In, Ga, Sn, and Bi at the formation of multicomponent liquid systems.

It is known that the X-ray diffractions method to study the structure of liquid metals is effective and widely used. Information, obtained with using of this method allowed

obtaining some conclusions about the structure of liquid metals. We have obtained the structure factors (SF) for investigated metal melts at different temperatures and then used them to calculate the pair correlation functions PCF by Fourier transformation.

Unfortunately, up to now, there is no complete general theory of liquid metals. For this reason, it is necessary not only to accumulate the results of structure studies but also to find new methods of their interpretation. This is especially important for profile analysis of diffraction peaks in SF and PCF, calculated from them. Due to widely use of the models of micro inhomogeneous structure of metal melts, it is necessary to show how the parameters of such inhomogeneities are related to profile features of SF and PCF. Since the SF are initial results contrary to PCF, which are commonly calculated from SF we focused our attention on the description of the last one.

Liquid metals can be considered from the viewpoint of quasi-polycrystalline model. This approach makes it possible to explain the asymmetry of the first maximum and the presence of shoulder on its right hand side, which is most pronounced in such metallic melts as Ga, Bi, Sb, and Sn. But this theory isn't used for finding a quantitative description of such microheterogeneous structure and of the relation between the physical properties of melts and their structure. In this work, we attempt to obtain some results on this problem.

Interpretation of the short-range order structure in the investigated melts was carried out within the framework of quasi-polycrystalline theory. As it was told the first maximum in the structural factor for liquid In, Ga, Sn, and Bi melts is characterized by the presence of asymmetry or hump. Taking into account the asymmetry of principal peak in SF we assumed that asymmetry is caused by the presence of a more complicated structure in comparison with simple liquid metals, whose principal peaks show the symmetric shape. Therefore we compared the structure of these elements with the structure of the melt with symmetric maximum, which is found in the liquid lead among investigated metals. Interpretation of the complicated structure of the main maximum profile in the structural factor for liquids systems was occurred in the additive superposition, ie under the assumption that the intensity of melt scattering is the sum of scatterings from individual microregions.

The asymmetry of the principal maximum in the structural factor is associated with the display of microheterogeneous structure and may be a quantitative measure of the structure deviation for the melt from the dense atomic package. We suppose that in liquid indium at least there are two kinds of such microregions – clusters, but with a different type of short-range order. The presence of two kinds of clusters with different packing densities in liquid indium is consistent with the fact that it has a tetragonal lattice in the solid state, which is not typical for classical metals. Instead, liquid melts of Ga, Sn, and Bi describe by not only the asymmetric profile of the main maximum in the structural factor but also reveal a shoulder on its right hand-side, which means a greater tendency to microheterogeneity in opposite to the indium melt. This micro-heterogeneity is also revealed in the existence of two kind clusters, but with different chemical bonding. A quantitative description of the main structural parameters for such clusters is proposed. In all cases, each structural component of the melt is sensitive to temperature and reveals a different nature of the temperature dependence.

Alloys of binary Ga-Sn system are of interest due to anomalous profile of principal peaks structure factors, which are asymmetric and reveal the shoulders on right side as it takes place in constituent elements. In this case it is shown that none of the components is decisive in the formation of their structure, and the microhomogeneous structure becomes more developed in opposite to the constituent elements. The position of this peak lies between such peaks for liquid Ga and Sn, has significant width and as result can be interpreted as an additive sum of curves, corresponding to SF for constituent elements. Therefore the SF supposes that eutectic melt and melt of nearequiatomic concentration consist of the structural units, with like kind atoms.

The study of the InBiGaSn system using X-rays and electron microscopy also has shown the absence of random distribution of atoms in it. SF for equiatomic InGaSnBi alloy show principal peak, which reveals in most of constituent elements. First of all, there is a shoulder on right hand side of the main maximum, which is observed also in SF for liquid Ga, Bi, and Sn. But it is less pronounced comparing to similar shoulder in these three liquid metals. Obtained results from XRD and electron microscopy allowed us to point out that a tendency to heterocoordinated atomic distribution is observed in quaternary InBiGaSn molten alloy. It can be supposed that a preferred interaction of unlike kind atoms is the dominant factor, determining the approach of atomic arrangement to random atomic distribution. Structure of equiatomic quaternary InBiGaSn molten alloy is another than a structure of each constituent elements as well as for a system of same atoms with a random atomic distribution. Also, we can conclude that the tendency to microhomogeneity is stronger in InBiGaSn melt to compare with the monoatomic investigated melts and the binary Ga-Sn melt of nearequiatomic concentration. In the case of the multicomponent equiatomic liquid system InPbGaSnCu, its structure is different than one of each constituent element. The main structure parameters reveal a typical temperature behavior as in metal melts. General features of such structure persist with heating, but some topologic disordering occurs. Obtained results allowed us to suppose that there are two dominant tendencies at the formation of multicomponent $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ melt.

For a more complete analysis, surface phenomena in these systems were studied using the sessile drop method. Obtained results on surface tension confirm our data on X-ray diffraction studies.

Keywords: quasi-polycrystalline model, metal melts, clusters, short-range order, surface phenomena.