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

Білик Роман Миколайович

УДК 539.266+669.018

ДИСЕРТАЦІЯ
ТРАНСФОРМАЦІЯ КЛАСТЕРНОЇ БУДОВИ РІДКИХ МЕТАЛІВ ПРИ ФОРМУВАННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗПЛАВІВ

01.04.13 – фізика металів
Фізико-математичні 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
_____ Р. М. Білик
(підпис)

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

Львів – 2020

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 характеризуються наявністю асиметрії чи напливу на першому максимумі структурного фактора. Беручи це до уваги, ми припустили, що структура розплавів з асиметричним профілем є більш складною, в порівнянні зі структурою простих рідких металів. 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. 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 всіх випадках кожен структурний

компонент розплаву чутливий до температури й виявляє різний характер температурної залежності.

У випадку досліджень розплавів Ga-Sn виявлено асиметричний профіль головного максимуму з присутністю плеча на його правій вітці. Показано, що жоден з компонент розплаву не є визначальним у формуванні його структури. Зокрема, для рідкої евтектики (8,5 ат. % Sn) положення першого піку є проміжним між аналогічними величинами 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.

Дослідження системи InBiGaSn за допомогою Х-променів та електронної мікроскопії також засвідчує відсутність випадкового розподілу атомів у ній. Структурні фактори демонструють асиметричний профіль як і в більшості компонент розплаву. В порівнянні з одноатомними досліджуваними розплавами і бінарним розплавом Ga-Sn біляеквіатомної концентрації тенденція до мікронеоднорідності ще більше посилюється.

У випадку дослідження багатокомпонентної еквіатомної рідкої системи InPbGaSnCu показано, що її структура є відмінною від структури складових елементів. Загальні риси досліджуваної структури зберігаються при нагріванні, але, разом з тим, виникає певне топологічне розпорядкування. Одержані результати дозволили припустити, що існують дві домінуючі тенденції структуроутворення багатокомпонентної еквіатомної системи InPbGaSnCu.

Для повнішого 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.

ABSTRACT

Bilyk R. M. Transformation of the cluster structure for liquid metals at the formation of multicomponent melts. – Manuscript copyright.

Thesis for a 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 metals melts Pb, In, Ga, Sn, and Bi at the formation of multicomponent liquid systems.

Interpretation of the short-range order structure in the investigated melts was carried out within the framework of quasi-polycrystalline theory. It is known that the first maximum in the structural factor for liquid In, Ga, Sn, and Bi melts is characterized by the presence of asymmetry or hump of the principal peak in structure factor. Taking into account we assumed that the structure of melts with asymmetric profile of the main maximum is caused by the presence of a more complicated structure in comparison with simple liquid metals. Interpretation of the complicated structure of the main maximum profile in the structural factor for liquids systems was occurred in the additive approximation, 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 packaging. 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. 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 kinds 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 reveal an asymmetric profile of principal peaks in structure factors, and 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. 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. 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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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. 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.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень……..**10**

Вступ……..**11**

Розділ 1. Температурна залежність головних структурних параметрів і фізичних властивостей металевих розплавів……**18**

1.1 Загальна характеристика структури та її моделей в одноатомних розплавах……..18

1.2 Кількісний опис атомного розподілу в одноатомних розплавах……..24

1.3 Особливості формування структури у високоентропійних системах……....26

1.4 Загальна характеристика поверхневого натягу одноатомних металевих розплавів……...30

1.5 Взаємозв'язок поверхневого натягу з іншими величинами, що описують структуру та властивості розплаву……33

1.6 Результати експериментальних досліджень поверхневих властивостей бінарних систем на основі галію……36

Висновки до розділу 1……...38

Розділ 2. Методика експериментальних досліджень і розрахунків……...**40**

2.1 Методи дослідження структури металевих розплавів……...40

2.2 Рентгенівський високотемпературний рідинний дифрактометр……42

2.3 Математична обробка експериментальних дифракційних даних……...44

2.4 Аналіз похибок структурних параметрів……...48

2.5 Метод лежачої краплі. Сферичне наближення……49

2.6 Опис установки для вимірювання поверхневого натягу……..……...52

2.7 Метод диференційного термічного аналізу……56

Висновки до розділу 2……...59

Розділ 3. Кластерна будова розплавів Pb, In, Ga, Sn, Bi……...**60**

3.1 Структура розплавів Pb, In, Ga, Sn, Bi……..60

3.2 Параметри кластерної будови рідких металів……75

3.3 Поверхневі властивості мікронеоднорідних розплавів……...78

Висновки до розділу 3……...82

Розділ 4. Результати досліджень структури та властивостей бінарної системи Ga-Sn……...**84**

4.1 Структура рідкої евтектики Ga-Sn(8,5 ат.% Sn)……..…….85

4.2 Структура та властивості розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$……....91

4.3 Поверхневий натяг та густина системи Ga-Sn……..98

4.4 Профіль першого максимуму структурного фактора розплавів системи Ga-Sn та ближній порядок……..……..105

Висновки до розділу 4…….110

Розділ 5. Результати досліджень структури та властивостей багатокомпонентних еквіатомних розплавів InBiGaSn та InPbGaSnCu...**111**

5.1 Головні параметри структури розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ та їхня температурна залежність……... 111

5.2 Політерми поверхневого натягу й густини еквіатомного розплаву InBiGaSn …….....124

5.3 Результати досліджень структури п’ятикомпонентного розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$…….130

Висновки до розділу 5…….137

Основні результати та висновки……....139

Список використаних джерел……141

Додаток А…….159

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

ДС – діаграма стану

ДТА – диференційно-термічний аналіз

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка

КПН – коефіцієнт поверхневого натягу

КС – координаційна сфера

МТК – модель твердих кульок

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна ґратка

ПКФ – парна кореляційна функція

ПН – поверхневий натяг

СФ – структурний фактор

ТКПН – температурний коефіцієнт поверхневого натягу

ФРРА – функція радіального розподілу атомів

ВСТУП

Актуальність теми. Бурхливий розвиток науки і техніки завжди ставив перед матеріалознавством задачі пошуку матеріалів з наперед заданими властивостями. Це привело до широкого застосування металів і їхніх сплавів в різних галузях промисловості. Оскільки будь-який метал і сплав має рідку фазу, то її вивчення дозволить спрогнозувати і керувати властивостями таких матеріалів у твердому стані. На сьогодні добре вивчено будову та багато фізико-хімічних властивостей розплавів, але враховуючи широкий спектр варіантів складу, практично не простежувалося індивідуального впливу компонент на їхню структуру й властивості.

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 тлумачення структурних особливостей металевих розплавів і їхніх властивостей в рамках цього наближення фактично не проводиться. Наявність таких даних допоможе глибше зрозуміти специфіку розплавів і матиме значну фундаментальну цінність. Вивчення фізико-хімічних властивостей рідин з позиції мікронеоднорідної будови актуальне ще й тим, що деякі речовини порівняно з твердим станом проявляють аномалії фізичних величин. Їх якраз пов’язують з утворенням мікронеоднорідності, яка є по суті відхиленням внутрішньої будови розплаву від структури атомарного розчину. Наприклад в деяких одноатомних розплавах у певних температурних інтервалах в результаті нагрівання спостерігається ущільнення їхньої структури, що приводить до зростання їхньої густини. Дані ж густини використовуються у багатьох теоретичних і технічних розрахунках. Зокрема точне значення цієї величини застосовується для розрахунків поверхневого

натягу в більшості експериментальних методів його вимірювання. Коефіцієнти ж поверхневого натягу потрібні для розрахунку процесів зародження і росту фаз, адсорбції та інших теплофізичних властивостей речовин, необхідних для здійснення технологічних процесів.

Останніми роками особливо актуальними стали дослідження матеріалів, які складаються з компонент взятих в еквіатомних співвідношеннях. Але на сьогодні ще немає даних вивчення структури таких багатокомпонентних металічних систем в рідкому стані, не кажучи вже про їхні властивості зокрема й поверхневі. Це зумовлено, серед іншого, значними труднощами як в експериментальному плані, так і майбутнім теоретичним тлумаченням отриманих результатів.

З усього сказаного вище можна зробити висновок, що вивчення структури металевих розплавів, а також її трансформації при утворенні багатокомпонентних еквіатомних рідких систем та їхніх властивостей, в тому числі й поверхневих, з позиції мікронеоднорідної будови зокрема є актуальною задачею у фізиці металів, вирішення якої приведе до глибшого розуміння фізико-хімічних особливостей таких розплавів і допоможе покращити їхні експлуатаційні параметри.

Зв'язок роботи з науковими темами, 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 і його впливу на густину й 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, Sn та Bi 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) Для бінарних та еквіатомних багатокомпонентних розплавів встановлено взаємозв'язок між структурними даними, розрахованими на їхній основі, зі значеннями конфігураційної ентропії та експериментальними значеннями коефіцієнта поверхневого натягу.
4) 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.

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 безсвинцевих 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 подальшого розвитку теорії поверхневих явищ в багатокомпонентних системах, що становитиме зокрема фундаментальну цінність, а також й для промислового виробництва високоентропійних сплавів загалом.

Особистий внесок автора. Постановку завдань дослідження й кінцевої мети здійснив науковий керівник роботи проф. Мудрий С. І. Автором було обрано методики досліджень і шляхи розв'язання поставлених у дисертації задач. Аналіз літературних даних та експериментальні дослідження виконано самостійно. Обговорення і тлумачення одержаних результатів відбувались за активної безпосередньої участі дисертанта разом з науковим керівником проф. Мудрим С. І. Дисертація в цілому є підсумком самостійної роботи автора.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідались автором та обговорювались на українських та міжнародних конференціях і семінарах:

1) *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.
2) *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.
3) *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.

4) *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.
5) *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.
6) *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.
7) *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.
8) *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.
9) *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.
10) *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.

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, трьох розділів оригінальних досліджень, висновків і списку використаних літературних джерел. Робота містить 161 сторінку, 11 таблиць, 70 рисунків та 1 додаток. Список використаних джерел складається зі 193 посилань.

РОЗДІЛ 1. ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ГОЛОВНИХ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ І ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ

1.1. Загальна характеристика структури та її моделей в одноатомних розплавах

Вивчення структури рідкого стану, і рідких металів та сплавів зокрема, має довгу, але ще не завершену історію. Це зумовлено з одного боку специфікою даного агрегатного стану речовини, а з іншого – відсутністю моделі ідеальної рідини. Оскільки властивості рідини пов'язані не лише з тепловим рухом її складових частинок (як у газах), а й взаємодією між ними (як у твердих тілах), то на кількісному рівні це означає, що потрібно мати потенціал такої взаємодії. Але обчислення цієї взаємодії – завдання неймовірно складне. Воно й не розв'язане і досі. Через вказані особливості важко вибрати модель, яка б була нульовим наближенням при побудові теорії рідкого агрегатного стану речовини.

З часу виходу класичних робіт Ван-дер-Ваальса та Френкеля стосовно структури рідкого стану пройшло багато часу. Поряд з цими роботами з'явився ряд нових фундаментальних результатів, що в сумі є основою сучасних уявлень в цій області фізики. Але на передній план виходять саме експерименти, оскільки багато властивостей рідин вивчені саме цим прямим методом досліджень. Аналіз і систематизацію отриманих результатів представлено у роботах [1-8].

Розглянемо декілька теорій, які задовільно описують результати експериментальних досліджень рідких металів. Однією з них є кластерна квазіполікристалічна теорія[9-13]. Її основні положення полягають в тому, що металевий розплав уподібнюється полікристалічному металевому злитку, тобто структуру розплаву представляють як сукупність кластерів – мікроскопічних

впорядкованих скупчень атомів і міжкластерної розпорядкованої області, утвореної хаотично розташованими атомами, подібно як в полікристалі містяться зерна й області між зернами. Кластери є динамічними структурами з часом життя ~ 10^{-7}– 10^{-8} с [14]. Але, разом з тим, час життя кластерів на декілька порядків більший за період теплових коливань атомів в розплаві металу (10^{-14} – 10^{-13} с)[15-17]. Кластери і міжкластерна область постійно обмінюються атомами. В результаті такого обміну в одній частині об'єму розплаву кластери можуть зменшуватись, а в іншій частині навпаки – збільшуватися в розмірах. Також вважається, що кластери рівномірно розподілені по об'єму розплаву. Розміри кластерів менші за критичні розміри кристалічних зародків, що означає відсутність чітко виражених поверхневих меж кластера. Це, в свою чергу, дає підстави стверджувати, що в розплаві не існує ніяких міжфазових границь між кластерами і міжкластерною областю, тобто розплав в цілому трактується як однофазна гомогенна система.

Внаслідок інтенсивного розвитку дифракційних методів досліджень структури речовини (Х-променевої дифракції, дифракції електронів чи нейтронів) встановлено, що структура рідких металевих розплавів, як і рідин, описується ближнім порядком. Тому варто розглянути ще деякі теоретичні моделі структури, що ґрунтуються на результатах дифракційних досліджень. Як і в теорії твердого стану, тут для характеристики будови рідини також використовуються поняття числа найближчих сусідів та відстані від певного атома, вибраного за центральний. З аналізу результатів вивчення структури розплавів дифракційними методами можна зробити висновок про поділ рідких металів, напівметалів і напівпровідників на два великі класи. Така класифікація пов'язана з виглядом першого профілю структурного фактора – величини, яка дає інформацію про розташування частинок у системі.

Структурний фактор (СФ) – це величина, яка є відношенням кутової інтенсивності розсіювання випромінювання, що припадає на один атом, який

знаходиться в рідині, до інтенсивності розсіювання від одного ізольованого атома.

$$a(k) = \frac{I(k)}{NF^2(k)} \tag{1.1}$$

де *a(k)* – структурний фактор, *I(k)* – інтенсивність розсіяння, *N* – кількість атомів, $F^2(k)$ – атомний фактор розсіяння, *k* – хвильовий вектор.

Профіль головного максимуму СФ більшості металевих розплавів є симетричним, що є тотожним щільному атомному розподілу найближчих сусідів і металічному характеру міжатомного зв'язку. Трансформація профілю СФ свідчить про зміну густини атомного розподілу і характеру взаємодії між ними.

До першого класу відносять розплави лужних (Li, K, Na, Cs, Rb), лужноземельних (Mg, Zn…), благородних (Ag, Au, Cu) та перехідних металів(Fe, Co, Ni) [18-24]. Для вищезгаданих елементів СФ симетричний без будь-яких особливостей (рис.1.1) у вигляді додаткових максимумів чи напливів і добре апроксимується гаусіаном[25, 26].

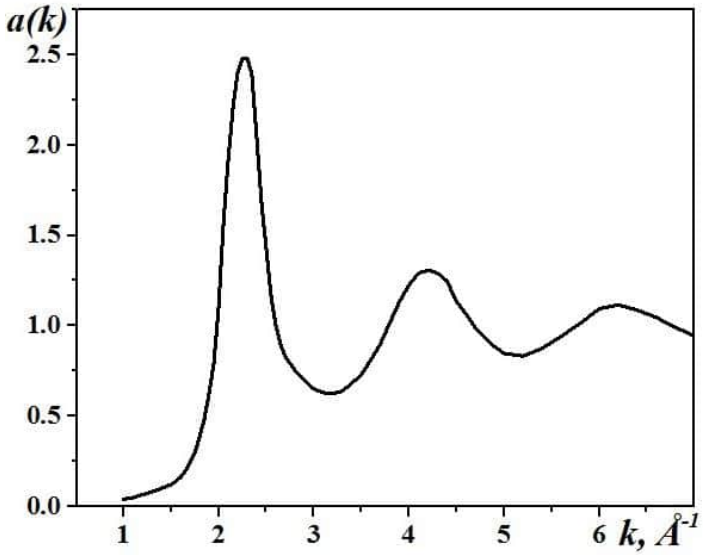

Рис. 1.1. СФ рідкого свинцю при температурі 613 К

У твердому стані ці елементи характеризуються різним типом упаковки [27]. Речовини, які мають у твердому стані щільне пакування, після плавлення, як правило, зберігають його.

Варто відзначити, що на вигляд профілю першого максимуму СФ розплаву не впливає заповненість чи незаповненість електронних оболонок його атомів.

Структуру металевих розплавів, які у твердому стані мають щільне атомне пакування, найбільш точно описує модель твердих кульок (МТК) [28]. Розрахунки СФ за допомогою МТК співпадають з отриманими дифракційними методами. Для рідких Fe, Mg, Ni, Pb та ін., в області першого піку відхилення становить не більше 3 %, а другого – порядку 10 % [28]. Щільність упаковки більшості таких рідких металів лежить в інтервалі 0,47±0,02 [28]. Це дані, які стосуються першої координаційної сфери. Для сфер більших порядків точність втрачається.

До другої групи відносять елементи, які у твердому стані є напівметалами(Ga, Bi, Sb) чи напівпровідниками(Ge, Si). Крім цього, порівняно з металами, ці елементи характеризуються наявністю ковалентного зв’язку, а також нещільною (рихлою) упаковкою. При плавленні більшість із них металізується(це видно за значеннями електроопору, коефіцієнтів Холла і т. д.), змінюється тип упаковки з тенденцією до збільшення координаційного числа і переходу до більш щільного атомного розподілу.

Структурний фактор типового представника другої групи – галію – представлений на рис 1.2. Як видно, профіль головного максимуму СФ асиметричний і має чітко виражений наплив на своїй правій вітці. З цього

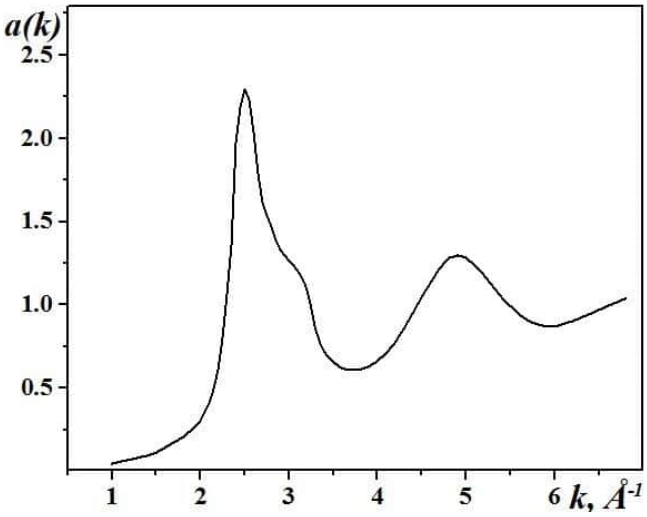

Рис.1.2. СФ галію при 323 К

можна зробити висновок, що після плавлення структура лише частково перебудовується, а частково зберігається. Ознакою збереження якраз і є наявність «плеча» на правій вітці СФ, яке присутнє за температур, близьких до точки плавлення (323 К) і зберігається в разі підвищення температури [29]. Після сильного переохолодження це плече перетворюється на явно виражений максимум[30]. Існують різні припущення про природу цього плеча, але дотепер немає його чіткого пояснення[31-35]. Більшість дослідників сходяться на думці, що саме збереження ковалентних зв'язків і є причиною аномального вигляду СФ цього класу речовин. Крім цього, їхня структура вже не може бути описана в рамках моделі твердих кульок.

Зараз ще немає чіткої відповіді про структурні трансформації в рідкому індію, що викликані зміною температури. У працях [36-39] показано, що зміна найімовірнішої віддалі коливається від 3.13 Å до 3.30 Å. У [38] зроблено висновок про те, що розподіл атомів у рідкому In може бути приблизно описаним вище згаданою моделлю твердої сфери з щільністю упаковки 0,45 в порівнянні з 0,74 в твердому тілі. Також зазначено, що найбільш імовірні міжатомні відстані та кількість найближчих сусідів зменшуються зі збільшенням температури. В роботі [40] показано, що найбільш

імовірні міжатомні віддалі зменшуються зі зростання температури. Така поведінка була пояснена трансформацією структури у зв'язку зі збільшенням вільного об'єму в рідинах та еволюцією висококоординованих кластерів з більшою довжиною зв'язку між центральним атомом та атомами в першій координаційній сфері в низькокоординовані кластери. Подібні результати описують для розплаву Sn в [41].

Структуру рідкого олова досліджено в роботі[42] в температурному діапазоні 300°С – 1700°С. Одержані результати свідчать про те, що ближній порядок в розплаві зберігається навіть при значних перегрівах над точкою плавлення. Аналіз робіт показав, що структура рідкого олова відрізняється від структури металевих розплавів зі щільно упакованим атомним розподілом, і мікронеоднорідна будова цього елемента є досить стабільною у широкому температурному інтервалі внаслідок збереження значної частини ковалентних зв'язків [43, 44].

Порівняння структури рідкого олова з кристалічним, дає можливість стверджувати, що основні структурні параметри в рідкому стані є співмірними з параметрами високотемпературної модифікації кристалічного білого олова (β–Sn).

Серед досліджуваних нами елементів найменш вираженими металічними властивостями володіє вісмут. Структура рідкого Ві добре вивчена, і в роботах[45, 46] вказується відмінність його структури від щільно упакованих металів.

У твердому стані, вісмут має нещільну упаковку. Після плавлення у розплаві вісмуту існує певний температурний інтервал, в якому спостерігається щільніше атомне впорядкування, ніж у кристалічному стані, що й зумовлює аномальні зміни головних параметрів структури. Така трансформація внутрішньої будови підтверджується деяким зростанням густини розплаву вісмуту за температур, близьких до точки плавлення.

На сьогодні є кілька моделей, що описують будову цього елемента в

рідкому стані, а також інших напівметалевих систем з урахуванням подвійної [47, 48], спотвореної [49-51] і квазікристалічної структури [52], але жодна з них не є універсальною.

1.2. Кількісний опис атомного розподілу в одноатомних розплавах

Відомо, що структура рідких металів більш близька до атомного розподілу в твердих тілах, ніж газів. Кількісно розподіл атомів у рідкому стані можна представити, використовуючи парну кореляційну функцію *g(r),* котра зазвичай виражається як число атомів в одиниці об'єму на заданій віддалі *r* від довільно взятого атома[53]. Тобто *g(r)* – це по суті 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 частинки інших частинок дорівнює нулю.

ПКФ – це фур'є-перетворення експериментально отриманого структурного фактора за допомогою дифракційних методів.

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty k[a(k) - 1]\sin(kr)dk \qquad (1.2)$$

де *a(k)* – структурний фактор, ρ_0 – середня атомна густина, *k* – хвильовий вектор.

Як видно з рис.1.3 функція *g(r)* проявляє осциляційний біля одиниці характер і має кілька чітко виражених максимумів і мінімумів. Це означає деяке впорядкування атомного розподілу на відстанях 1-1.5нм від центрального атома. Така закономірність свідчить про існування певної структури в рідині, тобто про наявність ближнього порядку.

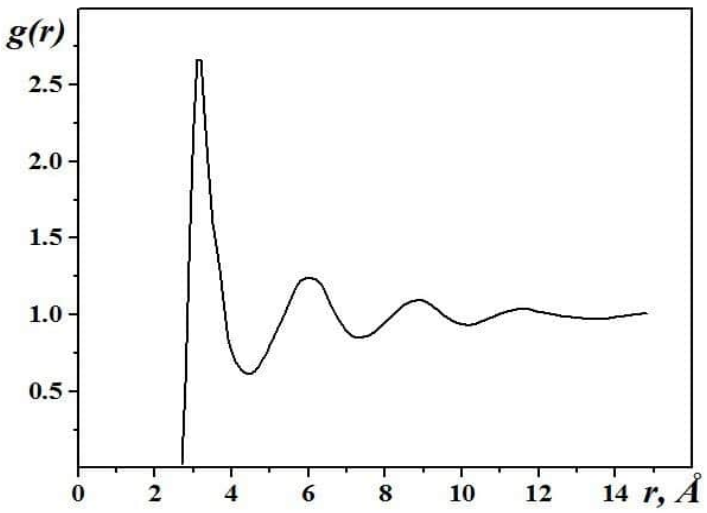

Рис.1.3. ПКФ розплаву індію при 433 К

ПКФ дає можливість визначити r_0 – найменшу відстань між двома центрами 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.

За допомогою функції *g(r)* можна отримувати інформацію про головні структурні параметри розплаву, а також розраховувати різні структурно-чутливі властивості рідини. Тому будь-яка теорія рідких металів і розплавів неможлива без використання функції *g(r)*.

Більшість рідких металів можна розглядати з точки зору моделі твердої кульки [54, 55]. Цей підхід робить доступним також розрахунок деяких фізичних властивостей – таких як в'язкість, електропровідність, ентропію тощо. Наприклад, ентропія рідкого металу може бути обчислена за рівняннями:

$$S = S_0 + S_{тк} \qquad (1.3)$$

де S_0 – ентропія газоподібної фази; $S_{тк} = k\frac{3\eta^2 - 4\eta}{(1-\eta)^2}$ – ентропія твердих кульок у рідкій фазі; η – коефіцієнт щільності упаковки; k – постійна Больцмана.

Але для ряду речовин, які у твердому стані мають нещільну структуру(Ga, Sn, Bi…) модель твердих кульок дає значні розходження з експериментом[28]. Тому потрібно розробляти інші підходи. І для одноатомної рідини з врахуванням лише парних кореляцій вираз (1.3) можна записати:

$$S = S_0 + S_{конф} \tag{1.4}$$

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

$$\frac{S_{конф}}{k} = -2\pi\rho_0 \int_0^{\infty} r^2 g(r) \ln[g(r)] dr \tag{1.5}$$

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

Наша увага спрямована саме на конфігураційну ентропію, оскільки вона становить найбільшу частку від загальної ентропії[55].

1.3. Особливості формування структури у високоентропійних системах

Відомо, що за однакових термодинамічних умов мінімум вільної енергії є ключовим у формуванні тієї чи іншої фази у розплаві. З кількісного рівняння для цього термодинамічного потенціалу випливає, що факторами, які визначають присутність певної фази є ентропійний та ентальпійний. Вони взаємодоповнюють один одного, тому що з однієї сторони у багатокомпонентній системі, при постійних температурі й тиску під час змішування виділяється чи поглинається тепло, а з іншої – для більшої термодинамічної стійкості розплав намагається досягти стану з найбільшою ентропією. До так званих ентальпійних сплавів можна віднести бінарні,

потрійні та багатокомпонентні сплави з 1,2 основними елементами і 5,6 легуючими. На сьогодні переважна більшість таких сплавів в плані структури та більшості властивостей добре вивчена.

Але нещодавно було запропоновано новий підхід у розробці багатокомпонентних розплавів: коли маємо 5-6 металевих компонент при концентрації кожного від 5 до 35 ат. % і відсутність легуючого елемента[56-59]. Вони не підпорядковуються діаграмам стану та загальновідомим закономірностям для традиційних сплавів. Зазвичай їхня структура є твердим розчином чи сумішшю твердих розчинів типу ОЦК та/або ГЦК. Інтерметаліди мають бути відсутні у таких сплавах. Згідно з концепцією багатокомпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС) висока ентропія змішування може стабілізувати утворення твердих розчинів і має запобігти формуванню інтерметалічних фаз в процесі кристалізації.

Ентропія багатокомпонентного розплаву включає ентропію утворення ідеального розчину і складову, пов'язану зі змішуванням атомів різних розмірів, яка, відповідно до принципу Больцмана, з ростом числа елементів збільшується (рис. 1.4). Максимальна ентропія досягається при еквіатомному співвідношенні компонент.

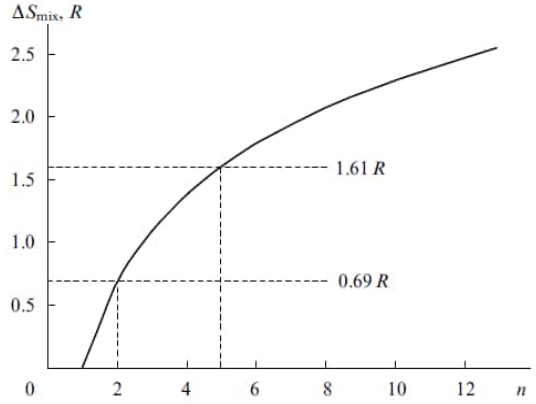

Рис. 1.4. Залежність зміни ентропії змішування еквіатомного сплаву від числа складових компонент[60]

Таким чином зростання ентропії сприяє зменшенню вільної енергії, а значить і більшій термодинамічній стійкості невпорядкованого твердого розчину заміщення, що є вигіднішим, ніж формування багатофазних структур. Оскільки атоми складових елементів ВЕСів з однаковою ймовірністю можуть зайняти довільний вузол кристалічної ґратки при формуванні твердого розчину, то це означає, що кожен складовий елемент сплаву можна розглядати як атом розчиненої речовини, який разом зі значним спотворенням кристалічної решітки робить структуру твердого розчину в ВЕСах відмінною від чистих металів і звичайних сплавів. Різна ж комбінація елементів у вузлах приводить до значних деформацій структури(рис.1.5) і, відповідно, властивостей отриманих сплавів.

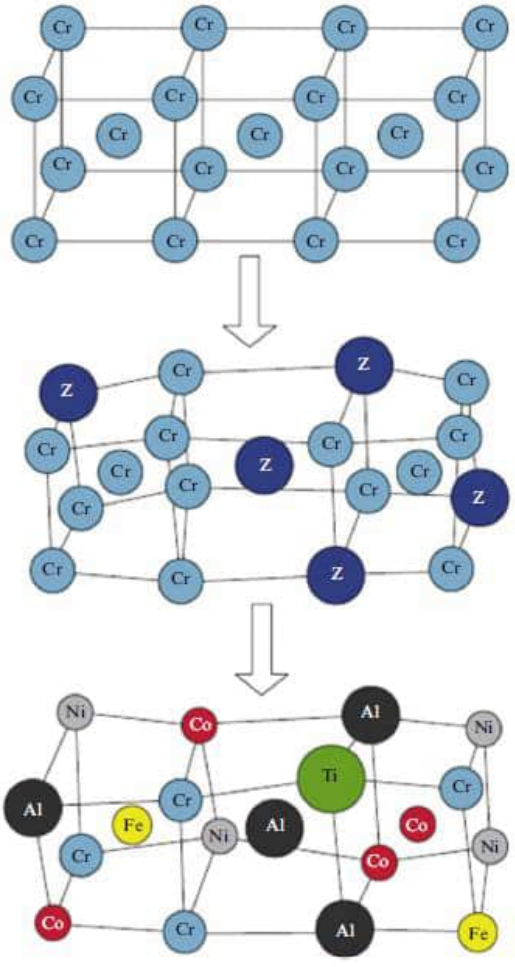

Рис.1.5. Схема формування ОЦК-решітки сплаву $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$[61]

Дослідження ВЕСів показали, що у них можливе формування й аморфних і нанорозмірних фаз саме через різницю ефективних діаметрів[62].

Відомо, що одним із чинників формування структури розплавів є електронегативність. Для ВЕС у [63] вона визначається як:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (1.6)$$

де χ_i – електронегативність за Полінгом для і-го компонента, $\bar{\chi}$ – середня електронегативність.

Було виявлено, що інтерметаліди утворюються переважно при значеннях $\Delta\chi > 0{,}133$ [64]. Дане представлення електронегативності можна використовувати лише для ВЕСів, що складаються з елементів Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Ti, V, Nb і Si, але воно не працює у випадку ВЕСів з високим вмістом Al.

Також було здійснено спробу передбачити формування певних фаз при одночасному застосуванні розмірного фактора δ та електронегативності χ [65]. Варто відзначити, що замість емпіричної шкали Полінга було використано визначення електронегативності, запропоноване в роботі [66]:

$$\Delta\chi_{Alen} = \sum_{i=1}^{n} c_i\left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right) \quad (1.7)$$

де χ_i – електронегативність і-го компонента за Аленом, $\bar{\chi}$ – середня електронегативність.

Електронегативність в цьому випадку є середньою енергією іонізації валентних електронів, що знаходяться в основному стані, і її значення часто збігаються зі значеннями електронегативності за Полінгом, однак, сильно відрізняються для перехідних металів. Було показано, що при $3 < \Delta\chi_{Ален} < 6$ і $1 < \delta < 6\%$ спостерігається формування лише твердих розчинів. Спостерігається тенденція, що при більшій невідповідності атомних радіусів елементів і меншій різниці електронегативностей з більшою ймовірністю можуть існувати тверді розчини з ОЦК-ґраткою, ніж тверді розчини з ГЦК-ґраткою.

При $\delta \approx 6\%$ і значній різниці електронегативності спостерігається проміжний стан між формуванням твердих розчинів та інтерметалічних фаз. Ці

дані показують, що параметри δ і $\Delta\chi_{Ален}$, не можуть використовуватися для однозначного прогнозу фазового складу ВЕСів, як і модель регулярного розчину[67].

Будова та фізичні властивості цих сплавів широко вивчаються за допомогою рентгеноструктурного аналізу, скануючої мікроскопії та вимірювання механічних характеристик [68]. Однак досі не існує єдиного погляду на структуру та механізми структурно-фазових перетворень при формуванні ВЕСів. Крім цього, відсутні дослідження структури таких сплавів у рідкому стані. Тому дослідження цих рідких систем є актуальною задачею, розв'язання якої матиме фундаментальну та практичну цінність.

1.4. Загальна характеристика поверхневого натягу одноатомних металевих розплавів

Теоретичне та експериментальне вивчення поверхневого натягу розплавів залишається актуальним завданням. З одного боку це зумовлено тим, що КПН є однією з найважливіших величин, які характеризують стан поверхні рідини, а з іншого – результати вивчення поверхневих явищ знаходять широке практичне застосування: від отримання надчистих матеріалів до створення систем з перетворенням енергії. У літературі є чимало досліджень, присвячених поверхневому натягу чистих металевих розплавів. Однак слабо вивченими є бінарні сплави з малим вмістом легуючого компонента, а надійних даних по ПН багатокомпонентних систем ще немає. Також практично відсутні роботи, в яких би пов'язували поверхневі властивості рідких металів з їхньою мікронеоднорідною будовою.

Відомо, що для однокомпонентних металевих розплавів залежність КПН від температури є лінійною з від'ємним температурним коефіцієнтом[69] і описується формулою (1.8). Так само поводиться густина(1.10).

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_{пл}) \quad (1.8)$$

де σ_0 – поверхневий натяг рідини за температури плавлення $T_{пл}$;

$\frac{d\sigma}{dT}$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу (ТКПН).

Також в чистих металах тангенс кута нахилу залежності $\sigma(T)$ дорівнює надлишковій питомій ентропії утворення одиниці поверхні[70], як це випливає з адсорбційного рівняння Гіббса:

$$d\sigma = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.9)$$

де $S_s = -(\frac{d\sigma}{dT})$ – питома поверхнева ентропія, Γ_i , μ_i – адсорбція та хімічний потенціал i-го компонента(домішки).

Оскільки $\frac{d\sigma}{dT}<0$, то $S_s > 0$, тобто утворення поверхні супроводжується зростанням ентропії.

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{d\rho}{dT}(T - T_{пл}) \quad (1.10)$$

де ρ_0 – густина рідини при температурі плавлення $T_{пл}$; $\frac{d\rho}{dT}$ – температурний коефіцієнт густини.

Зменшення поверхневого натягу зумовлене збільшенням міжчастинкових відстаней, що пов'язане зі зменшенням взаємодії і розпорядкуванням структури речовини. Іншим чинником, який приводить до зменшення ПН, як це випливає з (1.9), може бути неконтрольована десорбція поверхнево-активних домішок.

Точність визначення температурного коефіцієнта поверхневого натягу майже на порядок менша за точність виміру поверхневого натягу. Значення ТКПН коливаються в межах $0{,}03 - 0{,}70 \frac{\text{мН}}{\text{м}*\text{К}}$ [71].

Більшість значень ТКПН металів вимагає уточнення, яке необхідне для перевірки різних співвідношень аналітичного опису температурних і концентраційних залежностей поверхневого натягу $\sigma(T, x)$, оцінки співвідношень вільних об'ємів у поверхневому шарі, встановлення різних кореляцій ПН і ТКПН з іншими фізико-хімічними властивостями [72].

Щодо КПН рідкого галію, то в літературі є багато суперечливих даних. У деяких роботах спостерігається нелінійна залежність поверхневого натягу від температури[73-77]. Автори [74] пов'язують це зі зростанням координаційного числа у розплаві цього елемента в деякому температурному інтервалі вище точки плавлення[78]. Варто відзначити, що в роботі [77] використовували галій більш високої чистоти й отримали лінійну залежність. Також заслуговує уваги той факт, що ПН чистого галію, як і бінарних сплавів на його основі є доволі великий (>500 мН/м)[79].

Коефіцієнт поверхневого натягу чистого індію досліджувався багатьма авторами[72, 80-85]. Зокрема у [80] вимірювання ПН проводилось методом великої краплі в інтервалі температур від 433 до 573 K. Обробка отриманих даних показала, що політерми індію задовільно описуються рівнянням: $\sigma(T) = 566{,}7 - 0{,}0666(T - T_{пл})$[80]. Приблизно такі самі політерми отримані й в інших роботах [81-85]. Стосовно температурної залежності поверхневого натягу рідких розплавів олова та вісмуту можна сказати, що вона є лінійною з від'ємними температурними коефіцієнтами. Отримані дані добре апроксимуються лінійними функціями[86].

У [87] приведено політерми поверхневого натягу при високих температурах для чистих *In, Bi, Ga, Sn*.

$$\begin{aligned}
&\sigma_{In}(T) = 600 - 0.082T\ (мН/м), \quad (673 < T < 993\ \text{K}) \\
&\sigma_{Bi}(T) = 417 - 0.079T(мН/м), \quad (773 < T < 873\ \text{K}) \\
&\sigma_{Sn}(T) = 579 - 0.066T(мН/м), \quad (723 < T < 993\ \text{K}) \\
&\sigma_{Ga}(T) = 737 - 0.062T(мН/м), \quad (823 < T < 993\ \text{K})
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Наявність кисню сильно впливає на значення коефіцієнта поверхневого натягу. Його присутність зазвичай знижує значення КПН для металевих розплавів. Такий вплив досліджувався у роботах[88-93]. Під час експерименту наявність кисню в досліджуваній атмосфері, чи окислення зразка призводили до недостовірних даних стосовно КПН для *In, Bi, Ga, Sn*[94-98].

1.5. Взаємозв'язок поверхневого натягу з іншими величинами, що описують структуру та властивості розплаву

В літературі є недостатньою кількість робіт, що стосуються досліджень взаємозв'язку структури розплавів з результатами вимірювання фізичних властивостей і особливо це стосується поверхневих характеристик. Наявні кореляції між поверхневими та іншими властивостями походять в основному з теорії шару скінченної товщини і теорії поверхневих явищ Гіббса. Відповідно до термодинаміки Гіббса, для однокомпонентної рідини, відокремленої від парової фази, поверхневий натяг задається формулою

$$\sigma = kT(\frac{\partial \ln Z}{\partial S})_{N,V,T} \qquad (1.12)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу, k – постійна Больцмана, Z – статистична сума, S – площа поверхні, N – число частинок, V – об'єм системи, а T – температура.

Але формулу (1.12) не застосовують через неможливість визначення Z, оскільки обчислення цієї величини потребує потенціалу міжчастинкової взаємодії. Тому довелося шукати інші способи обчислення поверхневого натягу рідини.

Одним з рівнянь для бінарної системи ідеального розчину, яке добре корелює з експериментальними даними, є рівняння Батлера[99]

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{X_i^S}{X_i^B} + \frac{1}{A_i}[G_i^{E,S}(T, X_i^S) - G_i^{E,B}(T, X_i^B)] \quad (1.13)$$

де σ_i – поверхневий натяг i-тої компоненти, R – універсальна газова стала, A_i – молярна площа(віднесена до моля речовини) в моношарі чистої рідини i, X_i^S і X_i^B – молярні частки i-го компонента в поверхневій і об'ємній фазах відповідно, а $G_i^{E,S}(T, X_i^S)$ і $G_i^{E,B}(T, X_i^B)$ – надлишкові енергії Гіббса i-тої компоненти, виражені як функції температури і молярних часток, в поверхневій і об'ємній фазах.

Величина A_i у рівнянні (1.13) апроксимується виразом

$$A_i = LV_i^{2/3} N_A^{1/3} \quad (1.14)$$

де Vi – молярний об'єм чистої рідини, а N_A – стала Авогадро, L – величина, яка становить для рідких металів при щільній упаковці 1,091.

Найбільш відомим і теоретично обґрунтованим співвідношенням для розрахунку КПН є рівняння Ван-дер-Ваальса, отримане на основі принципу відповідних станів:

$$\sigma = kT_c^{1/3} p_c^{2/3} (1 - \frac{T}{Tc})^n \quad (1.15)$$

де k, n – універсальні постійні, T_c і p_c – критичні температура і тиск.

Просту кореляцію, яка б пов'язала ПН зі щільністю упаковки одноатомного розплаву, запропоновано у [100]:

$$\sigma = \frac{9kT\eta^2(1+\eta)}{2\pi r_0^2(1-\eta)^3} \quad (1.16)$$

де σ – КПН розплаву, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, η – щільність упаковки при даній температурі, r_0 – ефективний діаметр твердої кульки.

Варто також відзначити, що дослідниками конденсованого стану речовини запропоновано більше десятка різних рівнянь для розрахунку КПН на основі даних по теплоті випаровування і структурних характеристик рідини. В роботі [101] отримано рівняння для КПН у випадку плоскої вільної поверхні рідини:

$$\sigma = \frac{\Delta H_{конд} - RT}{\nu^{\alpha}} \frac{\Delta z}{z^{\alpha}} \tau \qquad (1.17)$$

де $\Delta H_{конд}$ – теплота конденсації, ν^{α} – число відсутніх сусідів в поверхневому шарі, z^{α} – координаційне число в структурі рідини, Δz – товщина поверхневого шару рідини.

Формула (1.17) справедлива для розрахунку КПН далеко від критичної точки, при температурах близьких до критичної вільна енергія стає негативною.

Просте співвідношення для розрахунку КПН пропонується в роботі [102], яке має вигляд

$$\sigma = \frac{\Delta H_{конд}}{2\pi} \left(\frac{\mu \rho^2}{N_A} \right)^{1/3} \qquad (1.18)$$

де $\Delta H_{конд}$ – теплота конденсації, ρ – густина рідини, μ – молярна маса, N_A – число Авогадро.

Оскільки поверхневі явища на межі поділу двох фаз речовини відіграють фундаментальну роль при дослідженні особливостей міжмолекулярної взаємодії в конденсованих середовищах, то доцільно є розглянути їх в рамках мікроскопічної теорії. Розробка теоретичних методів розрахунку КПН проводиться в рамках різних теорій і моделей речовини, огляд яких можна знайти в роботах Ріда та Бретшнайдера.

У теоретичному плані найбільш загальне співвідношення для розрахунку КПН отримано в рамках теорії кореляційних функцій і кінетичної теорії рідин [103]:

$$\sigma = \frac{\pi\rho_0^2}{8}\int_0^\infty \frac{\partial\varphi(r)}{\partial r} g(r) r^4 dr \qquad (1.19)$$

де ρ_0 – середня атомна густина рідини, $\varphi'(r)$ – похідна потенціалу міжчастинкової взаємодії, $g(r)$ – парна кореляційна функція, r – відстань між частинками.

Практично використовувати співвідношення (1.19) важко через невизначеність в розрахунках радіальної функції розподілу $g(r)$ і складнощів в підборі потенціалу міжмолекулярної взаємодії $\varphi(r)$, але воно дає кількісне узгодження макропараметра КПН з мікрохарактеристиками рідини. Ще однією перевагою є те, що це рівняння дозволяє встановити взаємозв'язок з іншими важливими термодинамічними величинами, наприклад з коефіцієнтом динамічної в'язкості η [104, 105]:

$$\sigma = \frac{15\eta}{16}\left(\frac{RT}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (1.20)$$

Також варто відзначити, що у 80-х роках минулого століття було встановлено, що вигляд ізотерми ПН бінарної системи повністю визначається характерною взаємодією частинок системи. З того часу кількість експериментальних ізотермів ПН бінарних систем подвоїлась. Більшість із них приведено в [86, 106-109] і в тих оригінальних роботах, які з'явилися в друку з 1994 року після виходу на світ монографії [108].

1.6. Результати експериментальних досліджень поверхневих властивостей бінарних систем на основі галію

Як відомо, бінарні системи на основі галію є важливим об’єктом досліджень для електроніки в якості напівпровідникових матеріалів, а також для матеріалознавства як припої[110]. Багато сплавів та напівпровідникових

сполук типу $A_{III}B_{V}$ чи $A_{III}B_{VI}$ на основі галію та індію використовуються в напівпровідникових приладах[111], а також як теплоносії в ядерних реакторах[112].

Сплави на основі Ga мають низькі температури плавлення, тому їх можна застосовувати як теплоносії[113–116]. Щодо поверхневих властивостей галієвих систем, то тут характерною ознакою є складний характер ізотерм поверхневого натягу[86, 117-119]. Це є також додатковим фактором, який сприяє більш детальному їхньому вивченню.

Нижче представлений аналіз деяких бінарних систем, які на наш погляд є найбільш важливими для вирішення поставлених завдань.

У літературі є дані, що описують температурні й концентраційні залежності поверхневих властивостей та густини сплавів на основі галію. Цікавими теоретичними та експериментальними роботами, в яких досліджуються ці властивості рідких сплавів Ga-Sn є у посиланнях [120-123], для Ga-Bi в [124, 125], для Ga-In в [117-119, 121, 124, 126].

У роботі [123] проведено вимірювання густини, поверхневого натягу та в'язкості системи Ga-Sn у широкому температурному та концентраційному інтервалах. На ізотермах густини та поверхневого натягу відсутні особливості у вигляді точок перегину. Те саме можна сказати й про систему Ga-In[124].

Стосовно системи Ga-Bi варто додати, що вона характеризується значною областю макророзшарування у рідкому стані в порівнянні з двома попередніми. Такий двофазний стан є термодинамічно стабільним і може зберігатися після кристалізації, що є додатковим фактором, який сприяє дослідженню цієї системи. Тому ми вирішили зупинитися на її аналізі більш детально.

Автори роботи [126] отримали перегин на ізотермах ПН при концентрації домішкового елемента ~ 40 ат. % (рис.1.6) і пояснювали таку поведінку адсорбцією і ближнім впорядкуванням в розплаві при зміні концентрації компонент.

Натомість у [127] не виявлено екстремумів для вищезгаданих систем. Крім цього, при додаванні вісмуту спостерігається зменшення значення коефіцієнта поверхневого натягу.

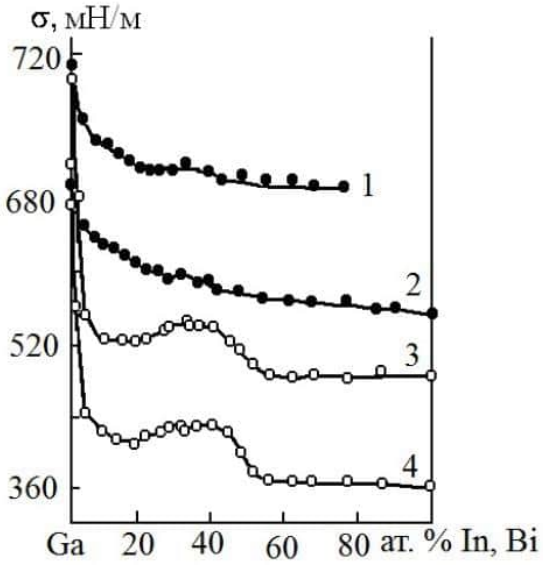

Рис. 1.6. Ізотерми поверхневого натягу системи Ga-In (1-373 K, 2 – 473 K) і Ga-Bi (3- 573 K, 4-673 K)[126]

Варто відзначити, що у всіх сплавах системи галій-вісмут поверхневий шар збагачений атомами вісмуту. Про це свідчать ізотерми молярних часток вісмуту в поверхневому шарі[127].

Наостанок можна відмітити, що спільною рисою цих трьох систем є суттєве зменшення коефіцієнта поверхневого натягу порівняно з чистим розплавом галію. Також ще одним фактором, який їх об’єднує, є їхній евтектичний тип, що означає переважаючу взаємодію односортних атомів.

Висновки до розділу 1.

Аналіз літературних даних свідчить що:

1) температурна залежність структури та КПН для чистих однокомпонентних металевих розплавів добре вивчена. Зокрема,

виявлено, що структура рідких металів, які у твердому стані мають щільне пакування, може бути задовільно описана моделлю твердих кульок, а профіль головного максимуму СФ є симетричний і добре апроксимується гаусовими функціями. Стосовно елементів, які у твердому стані мають нещільну(рихлу) упаковку, єдиного погляду на їхню структуру немає;

2) заслуговують уваги дослідження проявів індивідуального впливу структури кожного компонента на ближній порядок в багатокомпонентних розплавах. Наявні дані є нечисленними, що не дозволяє робити остаточних висновків щодо фізичних механізмів формування атомного розподілу в таких системах. Крім того, відсутні дані щодо структури багатокомпонентних сплавів у рідкому стані;
3) з аналізу стану дослідження ПН бінарних галієвих систем виявлено, що КПН таких систем (з легуючим елементом In, Bi, Sn) зменшується порівняно з відповідною величиною для чистого галію, що є свідченням поверхневої активності цих домішок;
4) наявні фрагментарні експериментальні дані по структурі та практична відсутність робіт стосовно поверхневого натягу у багатокомпонентних розплавах не сприяють створенню теоретичних наближень, які б допомогли глибше зрозуміти специфіку температурної поведінки структури й властивостей такого класу матеріалів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ І РОЗРАХУНКІВ

2.1. Методи дослідження структури металевих розплавів

Дослідження структури зразків проведено за допомогою методу дифракції Х-променів[27]. Він ґрунтується на аналізі кутового розподілу інтенсивності розсіяного Х-випромінювання. У даному методі функція, яка визначає атомну амплітуду когерентного Х-випромінювання (атомний фактор), залежить від електронної густини зразка і визначається виразом:

$$F_a^2 = \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} dr \qquad (2.1)$$

F_a^2 – атомний фактор розсіяння; k – хвильовий вектор.

Для невпорядкованих систем (аморфні сплави, рідини і т. д.) в просторовому розташуванні атомів спостерігається певна кореляція атомної функції розсіяння зі збільшенням хвильового вектора, що приводить до виникнення стійкої інтерференційної картини при розсіянні Х-променів. На відміну від кристалічних твердих тіл невпорядковані системи характеризуються відсутністю дальнього порядку в розміщенні атомів. Впорядковане ж розміщення спостерігається на невеликих (1-2 нм)[21] відстанях відносно довільного вибраного атома (ближній порядок). Тому взаємне розміщення атомів вже у прямому просторі описується певною функцією $g(r)$, що визначає імовірність знаходження атома на віддалі r від центрального атома. Кутова залежність середньої інтенсивності розсіяння пов'язана з функцією атомного розподілу наступним співвідношенням:

$$I(k) = NF_a^2[1+ \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} dr] \qquad (2.2)$$

де $I(k)$ – інтенсивність Х-випромінювання; N – кількість атомів в об'ємі V.

Розділивши ліву і праву частини рівняння (2.2) на добуток NF_a^2 отримаємо вираз для структурного фактора – величини, яка дає інформацію про розташування частинок у системі:

$$a(k) = \frac{I(k)}{NF_a^2} = 1 + \frac{N}{V}\int_0^\infty 4\pi r^2[g(r) - 1]\frac{\sin(kr)}{kr}dr \qquad (2.3)$$

Введемо позначення: $\rho_o = \frac{N}{V}$ – середня атомна густина; і $\rho(r) = \rho_o \cdot g(r)$ – функція розподілу атомної густини.

Тоді вираз (2.3) для структурного фактора запишеться наступним чином:

$$a(k) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin(kr)}{kr}dr \qquad (2.4)$$

Поряд з парною кореляційною функцією і структурним фактором для опису ближнього порядку в невпорядкованих системах використовується радіальна функція розподілу, яку отримують шляхом Фур'є-перетворення структурного фактора[21, 27]:

$$4\pi r^2\rho(r) = 4\pi r^2\rho_0 + 2\frac{r}{\pi}\int_0^\infty k[a(k) - 1]\,sin(kr)\,dk \qquad (2.5)$$

За допомогою функції $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ визначають координаційні числа – кількість атомів в радіально розподілених координаційних сферах. При віддалях 1-2 нм вона осцилює навколо функції $4\pi r^2 \cdot \rho_o$, що свідчить про наявність ближнього порядку в атомному розподілі. На більших віддалях осциляції припиняються ($\rho(r) \to \rho_o$), що свідчить про відсутність кореляції в розміщенні атомів. Межа, при якій осциляції $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ навколо $4\pi r^2 \cdot \rho_o$ стають несуттєвими, характеризує розміри областей з упорядкованим розміщенням атомів, так званий радіус кореляції. Максимуми функції радіального розподілу визначають набір найбільш імовірних міжатомних віддалей, а площа під максимумами – число найближчих сусідів атома,

умовно вибраного за центральний (координаційні числа).

Інтерпретація функцій атомного розподілу ґрунтується на порівнянні розрахованих значень структурних параметрів з отриманими експериментально. Для цього на основі структурних та термодинамічних даних, діаграм стану сплавів будують апріорну модель ближнього порядку.

2.2. Рентгенівський високотемпературний дифрактометр

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

Дифракційні картини розсіяного випромінювання були отримані на такому автоматизованому θ – θ дифрактометрі з горизонтальною віссю обертання за методикою [128]. 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[129, 130]. Конструктивно дифрактометр складається з таких функціональних блоків як показано на рис 2.1. Зразок поміщається у високотемпературну камеру, у якій максимальне значення температури може становити 1500 К у вакуумі та в захисній атмосфері інертного газу (в даному

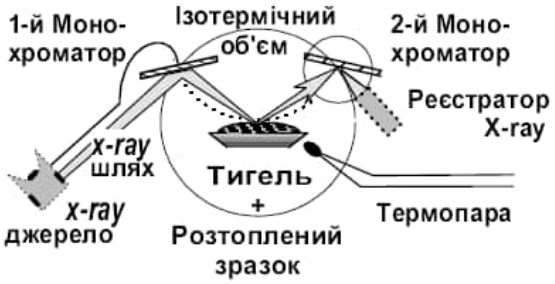

Рис. 2.1. Схема дифрактометра

дослідженні гелію). Стабілізація температури – автоматична, точність підтримання якої становить ±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^o до 58^o по θ.

Основними функціональними частинами дифрактометра є: високовольтне джерело живлення рентгенівської трубки, детектор, гоніометр, захисний кожух, блок управління і збору даних.

Варто зазначити, що рентгенівська трубка з мідним антикатодом($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha}$ = = 1.5418 Å) марки БСВ-28 поміщена в захисний кожух зі свинцю, який забезпечує обслуговуючий персонал надійним захистом від іонізаційного випромінювання. Монохроматор знаходиться безпосередньо в первинному пучку. Після монокристалу стоять дві горизонтальні паралельні щілини (0,3 та 0,2 мм), які обмежують вертикальне розходження пучка, ширина пучка обмежується за допомогою вертикальної щілини.

Вакуумна система побудована на основі вакуумного агрегату ПОРА-1. Вакуумний агрегат сполучений через редуктор з балоном, який наповнений гелієм.

Тримач зразка виготовлено у формі циліндра, що містить графітовий тигель діаметра 2,5 см. Нагрівач зроблено з молібденової фольги. Джерелом живлення молібденового нагрівача є низьковольтний тиристорний блок У-252. Реєстрація та контроль температури здійснюється за допомогою двох вольфрам-ренієвих термопар, одна з яких підключена до цифрового мілівольтметра, а друга – до блоку стабілізації температури.

Лічильник марки БДС-6-03 служить для реєстрації розсіяних

рентгенівських квантів. Система щілин складається із двох горизонтальних (0,2 і 0,3 мм) та однієї вертикальної щілин змінної ширини, які обмежують розсіяний рентгенівський пучок.

Гоніометр установки виконаний на основі ГУР-5, який переобладнаний з θ-2θ на θ-θ. За час проведення експериментів був створений субблок реєстрації кутів, практичне застосування якого полягає в узгодженні роботи пристроїв: ГУРа та блоку керування.

Блок керування зроблено на базі стійки керування УЕВУ-М1. Перехідний пристрій виконує узгоджувальну функцію між стійкою керування та персональним комп'ютером, який проводить керування експериментом.

2.3. Математична обробка експериментальних дифракційних даних

Одержані в процесі дослідження дані, оброблялись з використанням прикладних програм та OriginPro2016. Первинне опрацювання експериментальних даних містило процедуру згладжування згідно з методом Савицького-Голая по двох точках зліва і двох точках справа, використовуючи поліном першого степеня. Цей метод виявився одним з найефективніших для згладжування дифракційних максимумів.

Інтенсивність розсіяного Х-випромінювання визначається наступним виразом:

$$I^{експ}(k) = PgA[I^{ког}(k) + I^{неког}(k)] \qquad (2.6)$$

де P і A – поправки, що враховують поляризацію та поглинання Х-променів у зразку; $I^{ког}$ та $I^{неког}$ – когерентна та некогерентна складові розсіяного випромінювання.

Якщо монохроматизацію випромінювання отримують методом відбивання від монокристала, то поляризаційна поправка описується рівністю[131]

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos(2\varphi)}{2} \qquad (2.7)$$

де φ – кут відбивання від монокристала. Для θ-θ –дифрактометрії поправка на поглинання в $I^{експ}(k)$ не вводиться, оскільки вона не змінюється у всьому кутовому діапазоні.

Експериментальну інтенсивність розсіяння отримують у відносних одиницях, в той час інтенсивність некогерентного розсіяння визначається в електронних одиницях. Тому потрібно експериментальну криву інтенсивності привести до електронних одиниць. Процедура знаходження коефіцієнта переводу до електронних одиниць отримала назву нормування кривих інтенсивності. Серед методів нормування можна виділити наступні:

1) метод суміщення при великих кутах розсіяння.

Відомо, що на великих кутах розсіяння ($k \to \infty$) множник $\frac{\sin(kr)}{kr} \to \infty$, $I(k) \to NF^2(k)$, тобто крива інтенсивності когерентного розсіяння співпадає з кривою незалежного "газового" розсіяння. При цьому, розрахувавши значення $NF^2(k_{max})+I_n(k_{max})$ в крайній точці кутового інтервалу та порівнявши зі значенням $I_{екс}(k_{max})$, можна розрахувати значення нормуючого множника:

$$\alpha = \frac{\mathrm{NF}^2(k_{\max}) + I_n(k_{\max})}{I_{екс}(k_{\max})} \qquad (2.8)$$

Недоліком методу є наявність осциляцій кривих інтенсивності при великих k, що зумовлене як особливостями експерименту, так і чутливістю та роздільною здатністю реєструючої апаратури.

2) метод Вайнштейна

Суть методу ґрунтується на тому, що при зміні характеру атомного розподілу інтегральна інтенсивність розсіяння залишається сталою. Відповідно, площі під кривими $I(k)k^2$ та $F(k)k^2$ в широкому інтервалі значень k повинні співпадати.

Таким чином, з врахуванням некогерентної складової інтенсивності розсіяння можна отримати наступне співвідношення для розрахунку α:

$$\alpha = \frac{\int_0^{k_{\max}} [I_n(k) + F^2(k)]k^2 dk}{\int_0^{k_{\max}} I_{експ}(k)k^2 dk} \qquad (2.9)$$

3) метод Крог-Мое і Нормана

При віддалях менших розміру атома (0.1- 0.2 нм) функція розподілу атомної густини $\rho(r) \to 0$. Тому при умові, що при $r \to 0$ $\frac{\sin(kr)}{kr} \to 1$

можна отримати вираз для нормуючого множника:

$$\alpha = \frac{\int_0^{k_{\max}} \frac{I_n(k) + F^2(k)}{F^2(k)} k^2 dk - 2\pi\rho_0}{\int_0^{k_{\max}} \frac{I_{експ}(k)k^2}{F^2(k)} dk} \qquad (2.10)$$

Як видно з формули (2.5) розрахунок функцій радіального розподілу атомів шляхом фур'є-перетворення буде достовірним тільки при інтегруванні в межах від нуля до безмежності. Однак, експериментальні криві інтенсивності отримують в деякому скінченному інтервалі значень хвильового вектора *k*. В області малих кутів розсіяння на криву інтенсивності впливає первинний пучок. Максимальне значення *k* визначається, крім апаратурних можливостей, довжиною хвилі рентгенівського випромінювання. Скінченність верхньої межі інтегрування призводить до появи на кривій радіального розподілу ряду хибних максимумів та мінімумів, що призводить до зменшення роздільної здатності та зростання неточностей у визначенні параметрів ближнього порядку. Положення хибних максимумів та мінімумів визначається з наступних співвідношень:

$$r_{max} = r_1 \pm 7.73/k_{max}$$
$$r_{min} = r_1 \pm 4.5/k_{max} \qquad (2.11)$$

Отримані вирази (2.11) для знаходження положення осциляцій обриву ґрунтуються на факті, що положення максимумів функцій радіального розподілу визначається коренями рівняння $\frac{\sin(kr)}{kr} \to 0$. Вказана закономірність добре виконується для аморфних металічних сплавів зі щільною упаковкою атомів.

Нормування експериментальної кривої інтенсивності до електронних одиниць проводять за законом збереження інтенсивності, згідно з яким коефіцієнт нормування знаходиться з виразу[132]:

$$K_H = \frac{\int_{k_{min}}^{k_{max}} [\frac{I^{неког}(k)}{F^2(k)} + 1]k^2 dk}{\int_{k_{min}}^{k_{max}} \frac{I^{екс}(k)}{PF^2(k)} k^2 dk} \qquad (2.12)$$

де $F^2(k)$ – атомний фактор розсіяння, в якому враховано поправки на некогерентне розсіювання та аномальну дисперсію[133-135]. Когерентна складової інтенсивності розсіяного випромінювання в електронних одиницях визначається рівнянням:

$$I^{во}(k) = \frac{1}{P} K_H I^{експ}(k) - I^{неког}(k) \qquad (2.13)$$

Далі $I^{во}(k)$ використовувалась для обчислення СФ та ФРРА у розплавах. Структурний фактор отримуємо, як вже було зазначено вище, із формули:

$$a(k) = \frac{I^{во}(k)}{F^2(k)} \qquad (2.14)$$

2.4. Аналіз похибок структурних параметрів

Точність отриманих головних структурних параметрів таких як положення першого максимуму СФ та його висоти і півширини визначається інструментальними похибками (геометричні особливості високотемпературного рідинного рентгенівського дифрактометра), флуктуаціями інтенсивності та точністю 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 наявна похибка у визначенні положення максимумів СФ. Кут гоніометра дифрактометра визначається з точністю $\pm 0{,}01^0$. Після переходу від геометричних розмірів та кутових величин до простору хвильових векторів отримаємо, що відхилення від положення головного піку СФ буде становити $\pm 0{,}01 Å^{-1}$.

Серед випадкових похибок найбільш суттєвою є статистична похибка визначення кількості імпульсів. Для її зменшення потрібно або збільшувати інтенсивність випромінювання, або час експозиції.

Відносна похибка значення інтенсивності, отриманої на експерименті, впливатиме на визначення висоти СФ, кутового розміщення його гілок, а, отже, й півширини. Вона визначається за методикою, запропонованою у[134, 135]:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{N\tau_0}{T}}} \tag{2.15}$$

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

В околі головного максимуму інтенсивність була порядку 5000, то ε не перевищує 1,5%; на хвості же кривої інтенсивності відносна похибка становить

5%. Похибку відповідного значення міститиме і структурний фактор розрахований із цих кривих.

Достовірність парної кореляційної кривої та найімовірнішої міжатомної віддалі, отриманої з неї, визначаються точністю визначення СФ та межами інтегрування. Вплив другого фактора добре вивчений. Згідно з роботами[136, 137] помилкові осциляції, зумовлені "ефектом обриву", розміщуються симетрично відносно реального максимуму на відстанях $\Delta r = (2n+0.5)\pi/k_{max}$ (де k_{max} – верхня межа інтегрування, n – порядок максимуму).

2.5. Метод лежачої краплі. Сферичне наближення

На сьогодні існують різні методи вимірювання густини і ПН рідких металів і сплавів. Їх поділяють на дві групи: статичні та динамічні.

Статичними методами визначається поверхневий натяг практично нерухомих поверхонь, утворених задовго до початку вимірювань, і які через це знаходяться в рівновазі з об'ємом рідини. До цих методів відноситься метод капілярного підняття і метод лежачої(великої) або висячої краплі (бульбашки). Інколи зі статичних методів ще виділяють напівстатичні – методи визначення поверхневого натягу межі розділу фаз, що виникають і періодично оновлюються в процесі вимірювання (метод максимального тиску бульбашки та сталагмометричний метод). Ці методи дозволяють визначити рівноважне значення поверхневого натягу, якщо вимірювання проводяться в таких умовах, що час, протягом якого відбувається формування поверхні розділу, значно більший за час встановлення рівноваги в системі.

В основі динамічних методів лежить той факт, що деякі види механічних впливів на рідину супроводжуються періодичним розтягуванням і стиском її поверхні, на які впливає поверхневий натяг. Цими методами визначається нерівноважне значення КПН. До динамічних методів відносять метод капілярних хвиль.

Найбільш поширеними є метод лежачої краплі та метод максимального

тиску в газовій бульбашці. Близько 40% всіх даних температурної залежності густини та поверхневого натягу отримано з використанням методу лежачої краплі і йому присвячено широкий літературний огляд [72, 86, 138-140].

В його основі лежить обчислення поверхневого натягу за визначеними діаметром та висотою краплі, що перебуває на горизонтальній поверхні[141]. Великі розміри бульбашки сприяють її деформації в напрямку сили земного тяжіння. Крім цього на деформацію впливає поверхневий натяг середовища, в якій знаходиться бульбашка. Якщо мова йде про краплі, то кривизну поверхні визначає поверхневий натяг рідини, тобто в рівноважному стані форма краплі визначається одночасною дією сил поверхневого натягу і гравітацією.

Перевагами даного методу є:

– статичність, невеликий об'єм досліджуваних металів і простота вимірювань;

– можливість вимірювань як у вакуумі, так і в газовому середовищі.

У цьому методі спочатку визначається густина рідкої краплі відомої маси, за розмірами і формою оцінюється об'єм, форма краплі підпорядковується першому рівнянню капілярності (формула Лапласа):

$$\Delta p = \sigma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \qquad (2.16)$$

де Δp – додатковий тиск Лапласа; σ – ПН рідини на межі з газовим середовищем; R_1 і R_2 – головні радіуси кривизни поверхні краплі.

Найбільш тривіальним спрощенням рівняння Юнга-Лапласа є сферична апроксимація рівняння. Враховуючи, що лежачі краплі зазвичай невеликого розміру, дією сил, таких як сила тяжіння, часто можна знехтувати в порівнянні з впливом поверхневого натягу. Відповідний підхід розглядає Δp як константу в рівнянні (2.16) і формує поверхню з постійною кривизною, тобто сферу. Під час

обробки контуру сфери легко отримати кут змочування, використовуючи кілька точок з контуру краплі.

Метод лежачої краплі використовується, якщо переважаючою силою є тільки гравітація. За таких умов, а також горизонтальної й однорідної поверхні підкладки, лежача крапля вважається осесиметричною. Якщо окрім тяжіння більше ніякі сили не діють, то різниця тиску зростає лінійно, відповідно до формули (2.17):

$$\Delta p = \Delta p_0 + \Delta \rho g h \tag{2.17}$$

У рівнянні (2.17) Δp_0 є градієнтом тиску на опорній площині, h позначає висоту щодо цієї площини, $\Delta \rho$ являє собою різницю густин фаз, і g – гравітаційна стала.

Для осесиметричних крапель, два головні радіуси кривизни рівні між собою на вершині краплі. Розмістивши опорну площину в цій точці, одержимо рівняння (2.18):

$$\Delta p_0 = \frac{2\sigma}{b} \tag{2.18}$$

де b є радіусом кривизни при вершині.

У такому випадку профіль осесиметричної лежачої краплі добре описується відомим рівнянням Юнга-Лапласа(2.19).

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g h + \frac{2\sigma}{b} \tag{2.19}$$

Або використовуючи капілярний коефіцієнт $a = \frac{g \Delta \rho}{\sigma}$

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \mathrm{a} h + \frac{2}{b} \tag{2.20}$$

2.6. Опис установки для вимірювання поверхневого натягу

Для дослідження густини та коефіцієнта поверхневого натягу вибрано метод лежачої краплі. Розроблена установка (рис.2.2) дала можливість отримувати зображення профілю краплі під час нагріву в інертній атмосфері в температурному діапазоні до 1300 К.

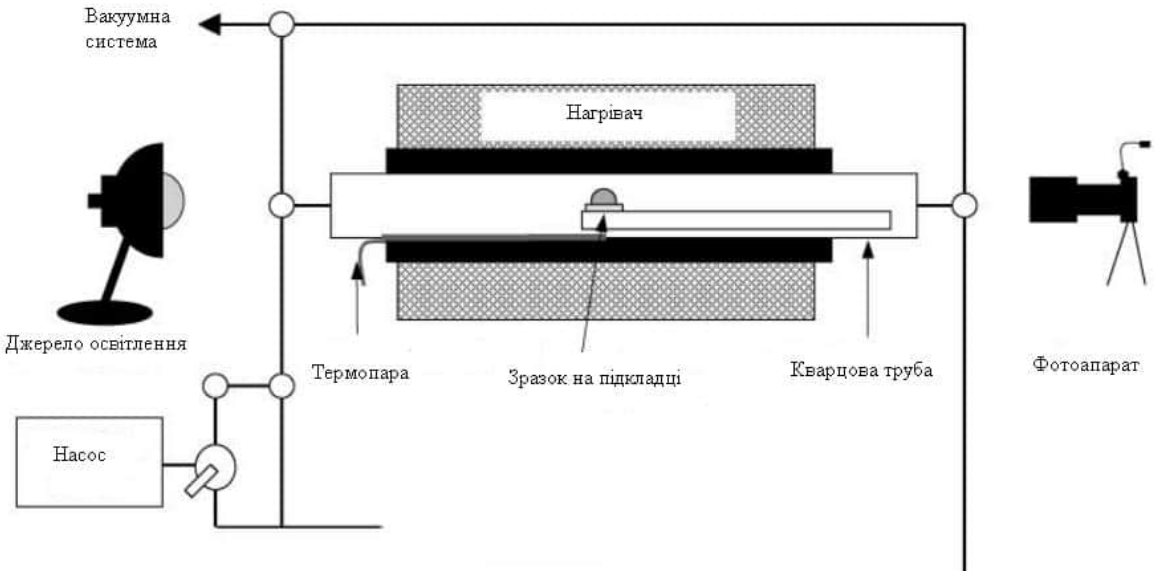

Рис.2.2. Схема установки для дослідження густини та коефіцієнта поверхневого натягу

До початку будь-яких вимірювань робоча камера відкачується. Розрідження в робочій камері може сягати до $3 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. і створюється форвакуумним насосом і вакуумним постом АВП-100. Воно контролюється за допомогою вакуумметра ВИТ-2. Система кранів дозволяє заповнювати робочу камеру інертним газом визначеної якості (аргон класу А1), тиск якого контролюється газовим манометром. Після цього починається експеримент з визначення густини та поверхневого натягу за методом лежачої краплі. Спочатку відбувається нагрів зразка з графітовою підкладкою певного діаметра за допомогою ніхромової електричної печі. Якщо інертне середовище не використовувалося, то тиск залишкової парової фази не перевищував 1 Па. Контроль і вимірювання температури здійснюється за участі платино-

родієвої термопари з точністю ± 1 К. Зображення отримувались камерою, спряженою з комп'ютером, з температурним інтервалом ΔT = 40 К, по 3 зображення для кожної температури, що давало можливість одержувати усереднені значення. Перед кожною зйомкою краплю витримується 15 хв при постійній температурі. Через невеликі розміри досліджуваної краплі (~0,5см^3) і рівномірності температури в зоні розміщення зразка температурним градієнтом по перетину краплі можна знехтувати.

Фотографія профілю краплі розплаву показана на малюнку 2.3.

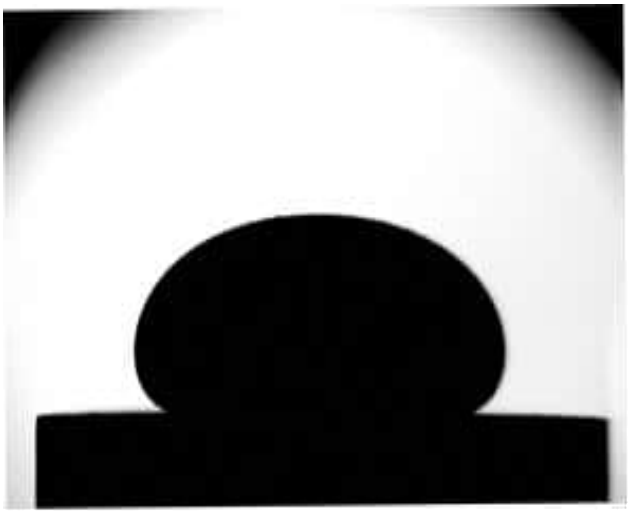

Рис.2.3. Цифрова фотографія профілю краплі розплаву

Поверхневий натяг в даній роботі обчислювався за допомогою програмного комплексу для визначення об'єму, густини, кутів змочування та коефіцієнта поверхневого натягу зразків, досліджуваних методом лежачої краплі.

Програма в загальному містить в собі три послідовних кроки:

– обробку цифрових зображень;

– розрахунок об'єму, густини, поверхневого натягу і крайового кута;

– виведення результатів.

Під час обробки зображень відбувається зчитування інформації з графічних файлів, отриманих за допомогою цифрового фотоапарата. Сам контур краплі знаходиться за різницею інтенсивності кольорів сусідніх пікселів зображення. Оскільки різниця інтенсивності пікселів може бути різною для різних фотографій в залежності від яскравості підсвітки, витримки фотокамери та температури зразка, передбачено можливість зміни нижнього рівня різниці інтенсивності.

Обчислення густини та коефіцієнта поверхневого натягу відбувається у декілька етапів. Першим етапом є знаходження положення підкладки та розпізнавання контуру по точках(рис. 2.4). Програма знаходить точки з вставленим значенням різниці яскравості та відправляє знайдені точки у масиві.

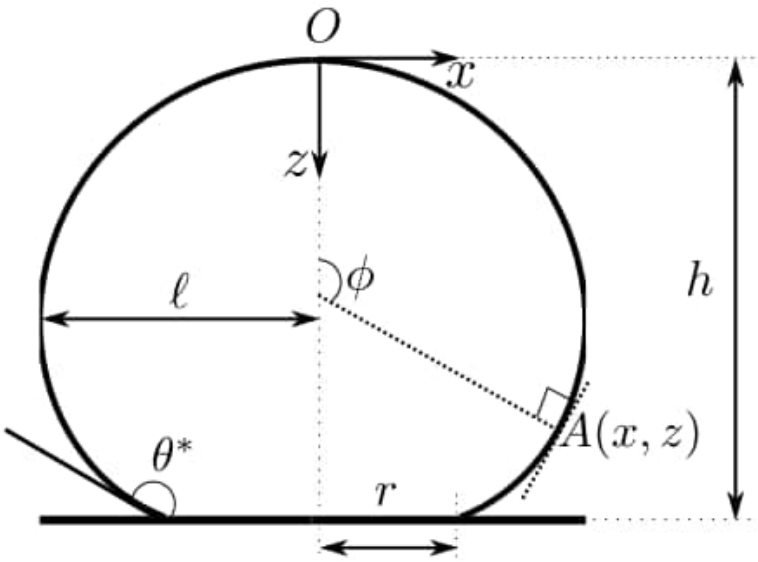

Рис. 2.4. Визначення системи координат для осесиметричної форми краплі, що лежить на горизонтальній поверхні.

Об’єм краплі розраховується за формулою:

$$V_{px} = \int_0^{h_{max}} \frac{\pi}{4} R^2 dh = \int_0^{h_{max}} \frac{\pi}{4} (x_R - x_L)^2 dh \qquad (2.21)$$

де x_R, x_L – значення координат контуру по осі *x* зліва та справа при рівному значенні висоти точки. Оскільки знайдені точки дискретні і значення *dh* у розмірності піксель рівне одиниці, отримаємо:

$$V_{px} = \sum_{i=0}^{ih\,max} \frac{\pi}{4} (x_{R[i]} - x_{L[i]})^2 \quad (2.22)$$

Для перерахунку розміру зразка з пікселів у міліметри застосовується формула:

$$V = \frac{d_{C_{mm}}^3}{d_{C_{px}}^3} \cdot V_{px} \quad (2.23)$$

де $d_{C_{mm}}^3$ та $d_{C_{px}}^3$ – діаметри калібрувального інструменту отримані у даному експерименті.

Обчислення густини зразка проводилось за формулою

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.24)$$

де m – маса краплі, яка знаходиться за допомогою електронних терезів з точністю до 10^{-4} г; V – об'єм зразка, знайдений за допомогою (2.23).

Для знаходження коефіцієнта поверхневого натягу програма визначає висоту краплі на підкладці та крайовий кут θ (рис. 2.4) і при цьому використовується формула (2.25)

$$\sigma = \frac{\rho g h^2}{2(1+cos\theta)} \quad (2.25)$$

де h – висота краплі (рис. 2.4), ρ – її густина, знайдена за формулою (2.24), g – прискорення вільного падіння, σ – коефіцієнт поверхневого натягу зразка, θ – крайовий кут змочування.

Крайовий кут змочування обчислюється як арктангенс коефіцієнта k рівняння $z = kx + b$ (рис. 2.4), яке описує контур краплі поблизу підкладки й

отримується під час лінійної інтерполяції точок контуру на проміжку x, що відповідають $h \in [0;\ h/10]$. Для збільшення точності з обох сторін краплі отримуються значення кута, а потім усереднюються.

Іншим методом знаходження поверхневого натягу в даній програмі є його обчислення за чотирма точками контуру, використовуючи емпіричну формулу

$$\sigma = d^2 \rho g \frac{1}{H} \tag{2.26}$$

де $d = 2l$ – діаметр краплі (рис. 2.4), ρ – її густина, g – прискорення вільного падіння, $\frac{1}{H}$ – функція $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d}{2h}\right)$ задана таблично [142].

Варто відзначити, що спостерігається добра кореляція результатів, отриманих цими двома способами.

В загальному випадку похибка визначення ПН залежить від різкості контуру краплі на фотознімку, від точності визначення й абсолютної величини коефіцієнта збільшення краплі, від точності юстування підкладки в горизонтальній площині, від якої залежить осесиметричність краплі та ін. Повна похибка вимірювань поверхневого натягу становить < 2% при виконанні умови (r_0/a < 0.05), де r_0 – максимальний радіус краплі, a – капілярна стала.

Після завершення всіх розрахунків в блоці виведення формується файл звіту, що містить дані про температуру, об'єм, густину, поверхневий натяг і крайовий кут змочування досліджуваного зразка речовини.

2.7. Метод диференційного термічного аналізу

Одним із методів фізико-хімічного аналізу речовини є диференційний термічний аналіз (ДТА). Він є одним із найточніших джерел інформації про температуру фазових переходів. На відміну від прямого термічного аналізу ДТА дозволяє отримати дані про теплові ефекти, що протікають разом з фазовими переходами. Такі перетворення супроводжуються поглинанням або

виділенням тепла, завдяки чому температура зразка й термічно інертного еталона починають відрізнятися[143-146]. Підвищена чутливість диференціального методу також дозволяє досліджувати зразки малої маси (до декількох мг).

Еталон підбирається таким чином, щоб його теплоємність при постійному тиску C_p і маса слабо залежали від температури ($C_p(T)$ = const і m = const). Тоді зміна ΔT буде визначатися або зміною теплоємності досліджуваного зразка або його маси. Відомо, що маса металевих розплавів з збільшенням температури якщо і змінюється, то на незначну величину через випаровування, тому відхилення ДТА-кривої від деякого постійного рівня в цьому випадку (звичайно за умови нагріву з однаковою швидкістю) буде визначатися зміною теплоємності зразка [143-145].

Пік на кривій диференціального термічного аналізу в загальному випадку є несиметричним. Згідно з різними теоріями ДТА [143, 144], площа піку експериментальної кривої, обмежена базовою лінією, пропорційна теплоті хімічної реакції або фазового переходу і масі зразка при різних процесах в ньому. Це дозволяє визначити теплоту процесу ΔH по площі піку кривої ДТА

$$\Delta H = kS \qquad (2.27)$$

де k – калібрувальний коефіцієнт, який залежить від форми і теплопровідності тримача зразка.

В загальному випадку вираз для k залежить від типу приладу і методу реєстрації кривих ДТА. Базова лінія містить інформацію про теплоємність досліджуваного зразка й еталону та їхньої температурної залежності. При стандартній методиці проведення ДТА-експерименту її положення необхідно моделювати (що вносить похибку в розраховані величини).

У випадку фазового переходу першого роду температура досліджуваного зразка або залишається постійною (в разі квазірівноважного процесу), або змінюється за лінійним законом, тому частина піку, що відповідає фазовим перетворенням, буде описуватися лінійною функцією температури.

У даній роботі для вивчення фазових перетворень і визначення температури ліквідус використовувалась установка LINSEIS STA PT1600, що функціонує у Міжфакультетській лабораторії диференціального термічного аналізу у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Її схематично представлено на рис. 2.5.

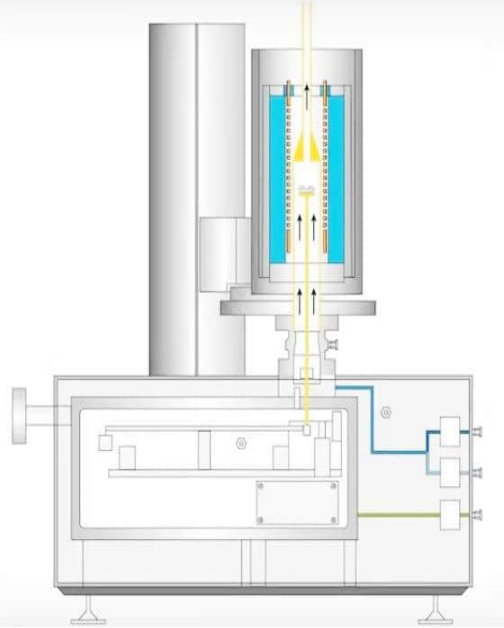

Рис. 2.5. Блок-схема ДТА-установки STA PT1600

Термоаналізатор STA PT1600 дає можливість визначити температуру фазових перетворень до 1500 °C в інертній атмосфері, з різними швидкостями нагріву та охолодження. Основна частина термоаналізатора – це вимірювальний термостат, який має два циліндричні тиглі з Al_2O_3 для зразка та еталону. Контроль виміру температури здійснювався за допомогою платино-родієвої термопари. Втрати маси зразка в ході експерименту практично відсутні (< 0.3 %).

Установка керується за допомогою комп'ютерної програми. Повний комплект програмного забезпечення складається з трьох модулів: контролю температури, модуля збору даних і модуля обробки даних.

Висновки до розділу 2.

1) Розглянуто будову й принцип роботи високотемпературного дифрактометра, що дозволяє отримувати криві інтенсивності в широкому температурному інтервалі. За допомогою методу дифракції Х-променів було отримано головні параметри структури ближнього порядку досліджуваних металевих розплавів, зокрема середні значення міжатомних відстаней, середні координаційні числа, середні розміри кластерів та ін., що дозволило зробити висновки про атомний розподіл у заданих системах. У випадку досліджень багатокомпонентних і високоентропійних розплавів для більшої ефективності необхідне нейтронне джерело і наявність декількох ізотопів атомів складових елементів, що б дало можливість говорити про парціальний вклад кожного компонента на структуру цілого розплаву.
2) Проведено опис установки, що дозволяє проводити вимірювання температурних залежностей густини, поверхневого натягу та кута змочування розплавів рідких металів методом лежачої краплі.
3) Розглянуто програмний комплекс для оцінки політерм густини, поверхневого натягу та кута змочування. Однією з головних особливостей даного комплексу є можливість багаторазових вимірювань при однакових зовнішніх умовах. З використанням установки та програмного забезпечення до неї було отримано результати даної роботи – політерми поверхневого натягу та густини.
4) Описано принцип роботи ДТА-установки STA PT1600, а також методику отримання кривих ДТА для досліджуваних розплавів.
5) Комплексне застосування описаних методів вивчення структурних трансформацій та властивостей досліджуваних розплавів дозволить встановити взаємозв’язок між структурою та властивостями, що безумовно сприятиме розв’язанню задачі контрольованої зміни властивостей матеріалу шляхом структурних змін.

РОЗДІЛ 3. КЛАСТЕРНА БУДОВА РОЗПЛАВІВ Pb, In, Ga, Sn, Bi

3.1. Структура розплавів Pb, In, Ga, Sn, Bi

Кластерна модель протягом тривалого часу застосовується для опису структури рідких металів і ґрунтується на аналізі результатів дифракційних досліджень і вимірювань структурно-чутливих властивостей, до яких в першу чергу відносять густину, в'язкість, електропровідність та ін.[147-149]. Однак використання даної моделі є дещо обмеженим, оскільки носить головним чином якісний характер. Це зумовлено специфікою кластерів рідини, які не є стабільними структурними одиницями, а виявляють себе як динамічні угрупування атомів, що можуть змінювати розміри, зникати і заново утворюватися. Незважаючи на це, на сьогодні розроблені деякі наближення, які дають змогу оцінити кількісні характеристики в рамках цієї моделі. Це стосується в першу чергу двопараметричної моделі Ортона[48], моделі Новохатського[10] та інших.

Використання кластерної моделі для опису розплавів, будова яких виявляє відхилення від моделі простої рідини, що проявляється на аномальній поведінці структури та фізичних властивостей, має свої особливості. Як відомо, такі рідини задовільно описуються моделлю твердих кульок, а їхня структура також може бути розрахована методами комп'ютерного моделювання. З цієї причини ми обрали для дослідження метали, на прикладі яких можна було б прослідкувати зміну кластерної будови залежно від ступеня відхилення від наближення простої рідини. Як вже було сказано раніше, СФ багатьох розплавів виявляють симетричний перший пік. Сюди відносять зріджені інертні гази, розплави лужних, лужноземельних, благородних та перехідних металів та ін. Для вищезгаданих елементів СФ не має будь-яких особливостей у вигляді додаткових максимумів чи напливів і добре описується функцією

Гауса[25]. З цієї причини доцільно розпочати аналіз кластерної будови рідких металів саме з таких елементів, оскільки у структурному відношенні вони є найпростішими. Серед них типовим представником є Pb, який ми вибрали для досліджень.

Літературні дані зі структури рідкого свинцю свідчать про щільний розподіл атомів і відсутність структурних перетворень при зміні температури [17, 20, 21]. Однак аналіз результатів таких робіт показує деяку відмінність структурних параметрів, особливо координаційних чисел, а тому виникає необхідність подальших досліджень.

Відомо, що свинець у твердому стані має кубічну ґратку типу ГЦК і володіє металічним зв'язком, який зберігається після плавлення, і зумовлює атомне впорядкування лише на малих відстанях, завдяки чому і формуються динамічні структурні одиниці – металеві кластери. Крім симетричного першого максимуму СФ особливість структури проявляється і на інших характеристиках. Зокрема, температурна залежність положення першого піку, а також висоти СФ рідкого свинцю (рис. 3.1) демонструє типову

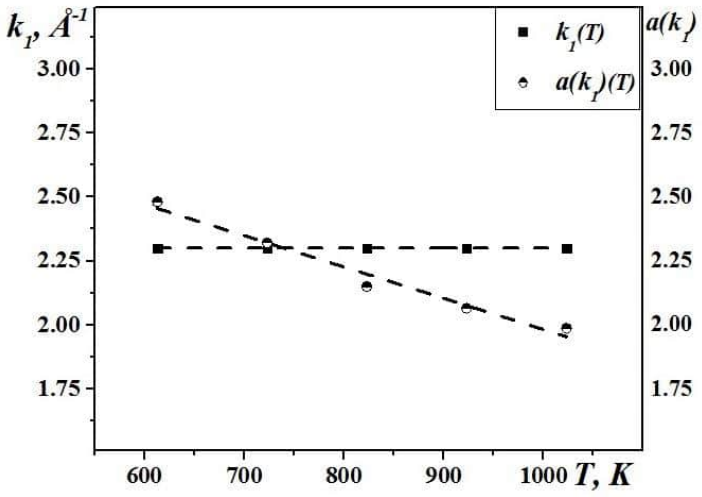

Рис. 3.1. Температурна залежність положення першого піку(k_1) та висоти першого піку($a(k_1)$) розплаву свинцю

поведінку для такої групи розплавів. Як бачимо, положення першого піку не змінюється з ростом температури, що є свідченням незмінності міжчастинкових

відстаней. Висота ж першого піку демонструє спадну залежність, характерну для цього класу розплавів і свідчить про температурне розпорядкування структури, яке полягає у покиданні найшвидшими атомами кластерів і приводить до зменшення щільності упаковки. Це прямо підтверджується іншим параметром структури розплаву – середнім розміром кластера(рис.3.2), який визначається з півширини головного максимуму СФ за формулою (3.2). Для нього, як і у випадку з висотою СФ, спостерігається зменшення з ростом температури, яке означає, що атоми, отримуючи достатній запас кінетичної енергії, покидають кластери і переходять в міжкластерну область.

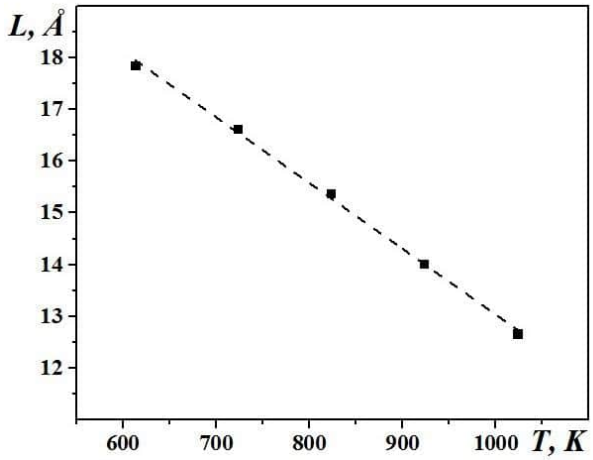

Рис. 3.2. Температурна залежність середнього розміру кластера в розплаві Pb

В порівнянні зі свинцем індій, який належить до третьої групи таблиці елементів, має менш виражені металічні властивості. Структурні фактори рідкого індію досліджувались нами в широкому інтервалі температур[150-152]. Аналіз профілю першого максимуму показує відмінність структури рідкого індію від структури свинцю зокрема та простих рідин загалом[153]. В наших дослідженнях, так само як і в деяких інших [20] спостерігається асиметрія головного максимуму (рис. 3.3), але, попри це, структура розплаву індію може бути наближено описаною моделлю твердих кульок [152]. Середнє координаційне число в дослідженому нами температурному інтервалі є достатньо велике (0,47)[152] і практично не змінюється. Це вказує на щільний характер атомного розподілу і металічний тип міжатомного зв'язку.

Крім того, ми встановили, що в рідкому індію існують мікрообласті зі щільною упаковкою, в якій міжатомна віддаль є менша, ніж найбільш імовірна. Якщо порівнювати міжатомну відстань у розплаві, визначену з парної кореляційної функції, з відповідним значенням для кристала, то видно, що після плавлення спостерігається певне ущільнення.

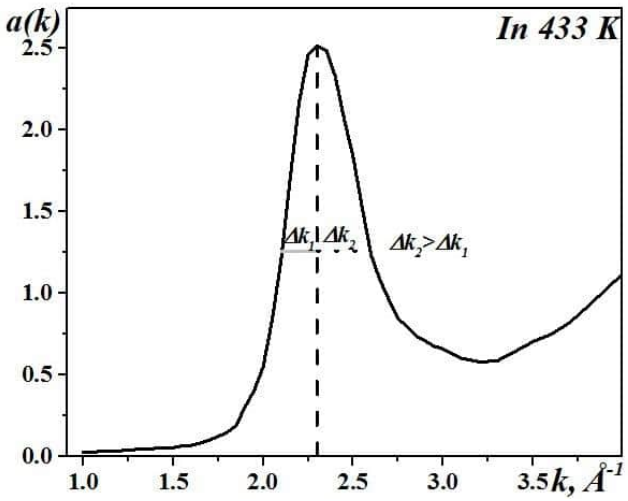

Рис. 3.3. Профіль першого піку СФ рідкого індію, де (Δk_1+Δk_2) – півширина СФ

Не дивлячись на деяку асиметрію, все-таки слід відзначити, що вона не переростає у наплив на правій вітці СФ, як це має місце для галію, олова, вісмуту та стибію.

Для оцінки відмінності структури розплаву при формуванні асиметрії на першому максимумі ми інтерпретували його в адитивному наближенні. Припускалось, що експериментальний перший максимум є результатом розсіяння від двох типів мікрообластей – щільноупакованих атомних одиниць і деякої кількості кластерів з меншою щільністю атомного розміщення. Оскільки розкладання експериментального СФ на парціальні складові приводить до отримання двох кривих з різними положеннями максимумів, то цілком очевидно, що й міжатомні відстані в цих кластерах будуть різними, а значить матимемо структурні одиниці двох типів(рис.3.4). Для кількісної інтерпретації ми провели розбиття першого максимуму СФ рідкого індію на парціальні лоренцівські компоненти згідно з адитивним наближенням:

$$Q(k_1) = xQ(k_1) + (1-x)Q(k_1) \tag{3.1}$$

де $Q(k_1)$ – площа під першим максимумом СФ, x – частка кластерів з меншою щільністю упаковки.

В результаті розбиття виявилось дві лоренцівські криві, параметри яких були використані для визначення структурних характеристик кожної з двох типів мікрообластей – найбільш імовірної відстані до сусідніх атомів і середнього розміру кластерів[17](3.2):

$$L \approx \frac{10}{\Delta k} \tag{3.2}$$

де L – середній розмір кластера, Δk – півширина СФ.

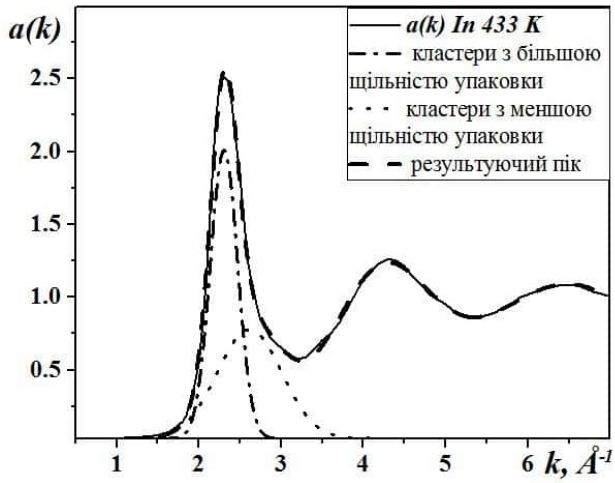

Рис. 3.4. Інтерпретація СФ рідкого індію

Температурна залежність положень мікрообластей з різними міжатомними відстанями в просторі хвильових векторів представлена на рис. 3.5. Бачимо невелике зменшення цього параметра зі зростанням температури для структурних одиниць, що відповідає збільшенню відстані до найближчих атомів в кластері, тобто відбувається по суті топологічне розпорядкування структури без істотних змін середньої відстані між атомами. Видно, що температурні залежності параметра k_1 для обох типів кластерів є

приблизно однаковими за характером і відрізняються лише кількісно. Однак можна зауважити, що для кластерів з більшим значенням k_1 у досить значному

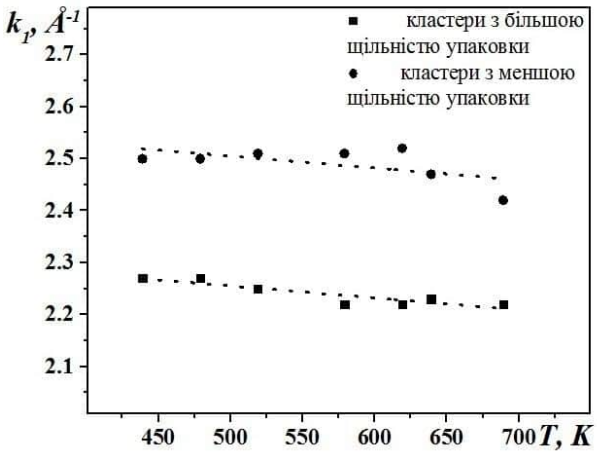

Рис. 3.5. Температурна залежність положень парціальних піків першого максимуму СФ для кластерів двох типів у розплаві індію

інтервалі температур цей параметр практично не змінюється, тоді як для кластерів з меншим k_1 він дещо спадає. Така особливість свідчить про більшу термічну стабільність кластерів з меншою міжатомною відстанню, а значить і про сильнішу міжатомну взаємодію.

Також було проаналізовано температурну залежність середнього розміру кластерів для кожного типу мікрообластей (рис. 3.6). Як видно з графіка, при

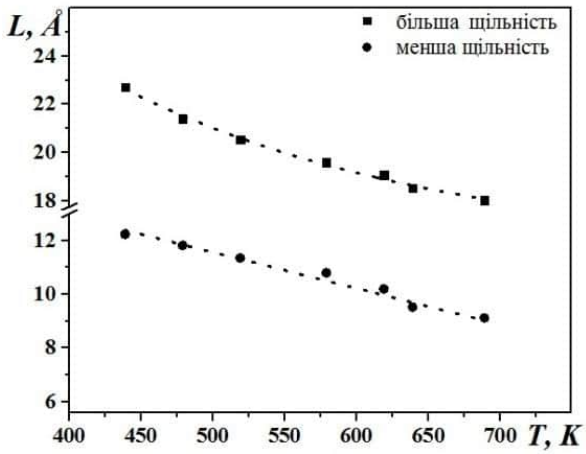

Рис.3.6. Залежність середнього розміру кластера для двох структурних типів від температури у розплаві індію

температурі, близькій до температури плавлення, розміри кластерів з більшою міжатомною відстанню є достатньо великі (2,3 нм), тоді як розміри кластерів другого типу при тій же температурі приблизно вдвічі менші й обмежуються приблизно трьома координаційними сферами. При подальшому нагріванні відбувається зменшення розміру кластерів внаслідок зростання інтенсивності атомних коливань, і в кінцевому результаті найбільш активні поверхневі атоми покидають кластер, переходячи в міжкластерну зону, й розплав ще більше металізується. Наше пояснення такої температурної поведінки середнього розміру задовільно корелює з [154]. У випадку кластерів з меншою міжатомною відстанню спостерігається подібна закономірність. Завдяки збільшенню амплітуди атомних коливань і колективним збуренням при вищих температурах в кластерах зростає ступінь структурного розпорядкування і деякі з них стають нестабільними. Спочатку частина атомів з кластерів, які розпалися, додається до наявних стабільніших кластерів, які після цього також стають нестабільними. Результатом такого динамічного процесу стає і спостережуване на експерименті подальше зменшення розмірів кластера. З отриманих нами результатів випливає, що в розплаві індію слід враховувати різну міжатомну відстань і її зміну в кластерах різного типу та температурну залежність їхніх розмірів при спробі інтерпретації його властивостей.

Не зважаючи на різні типи кристалічних ґраток у Bi, Ga і Sn, у рідкому стані ці елементи демонструють подібність структури. Для них характерний сильно виражений наплив на правій вітці першого дифракційного піка, що зумовлено значною часткою ковалентних зв’язків, які зберігаються навіть після плавлення й існують в широкому температурному інтервалі[155]. З підвищенням температури плече зменшується. Також доцільно відмітити, що атомний розподіл, зумовлений такими напрямленими зв’язками, впливає на внутрішню будову цих елементів. Вона відрізняється від металічних структур, для яких притаманний щільний атомний розподіл. Варто зауважити, що для деяких з цих розплавів характерне зменшення об’єму під час нагрівання в

певному температурному інтервалі.

Оскільки ковалентні зв'язки зберігаються не лише біля точки плавлення, а існують в широких температурних інтервалах, то і зрозумілим є припущення про існування специфічного розподілу атомів, які утворюють два типи підструктур: ковалентну і металічну з переважанням останньої. Зрозуміло, що мова не може йти про існування двофазних утворень в розплаві з атомів одного сорту, які знаходяться в однакових термодинамічних умовах. Вони лише просторово розділені мікрообластями з різним типом міжатомної взаємодії. В такому випадку потрібно трактувати таку систему як металічну рідку матрицю, в яку випадково вкраплені атоми з ковалентними зв'язками. При такій конфігурації обидва типи мікрообластей структурно пов'язані. Варто також зауважити, що окремо вони не реалізуються, а являють собою фрагмент або підструктуру єдиного цілого[156]. Також розмір таких ковалентно зв'язаних груп зменшується з підвищенням температури, і, як наслідок, зменшується плече СФ при нагріванні розплаву. Отже, підсумовуючи все вище сказане, можна стверджувати, що залишкові гомеополярні зв'язки є однією з домінуючих причин мікронеоднорідної будови розплавів Ga, Sn та Bi.

Для кількісної інтерпретації напливу, пов'язаного з цими структурними неоднорідностями, ми представляємо його як суму [157] парціальних кривих (у зв'язку з тим, що дифракційна картина формується на структурних одиницях цих двох типів)[158-160].

Структура рідкого галію вивчалась багатьма авторами в широкому температурному інтервалі[25, 29-35, 161]. Однак, як і у випадку інших рідких металів тут також спостерігаються деякі розбіжності у структурних параметрах, зокрема у значеннях координаційних чисел. Також неоднозначним є тлумачення отриманих результатів і, особливо, є недостатня кількісна інтерпретація кластерної будови. Найбільше уваги різні автори приділили аналізу напливу на правій вітці основного максимуму, але на жаль його природу ще до кінця не з'ясовано. У роботі [161], висловлено припущення про

те, що такий наплив є результатом прояву середнього порядку на довжинах, які перевищують розміри першої координаційної сфери. Іншим тлумаченням структури рідкого галію із залученням методів молекулярної динаміки з парним потенціалом взаємодії є припущення про наявність локально впорядкованих структур[161]. Ми припускаємо, що складна структура першого максимуму зумовлена мікронеоднорідною будовою розплаву[162]. Зрозуміло, що у найбільшій мірі така мікронеоднорідність повинна проявитись на першому максимумі СФ і тому його інтерпретація повинна це враховувати. Запропоноване нами тлумачення полягало у припущенні, що формування дифракційної картини і перш за все головного максимуму зумовлене адитивною сумою інтенсивностей від кожного типу мікрообластей. У першому наближенні вважаємо, що таких мікрообластей є два типи. Мікрообласті одного типу, або як ми вважаємо кластери, є відповідальними за формування симетричної частини першого максимуму, а другого типу є характеристикою побічного напливу. Тому ми представляємо головний максимум СФ як суму двох парціальних складових(рис. 3.7), параметри яких використовуються для

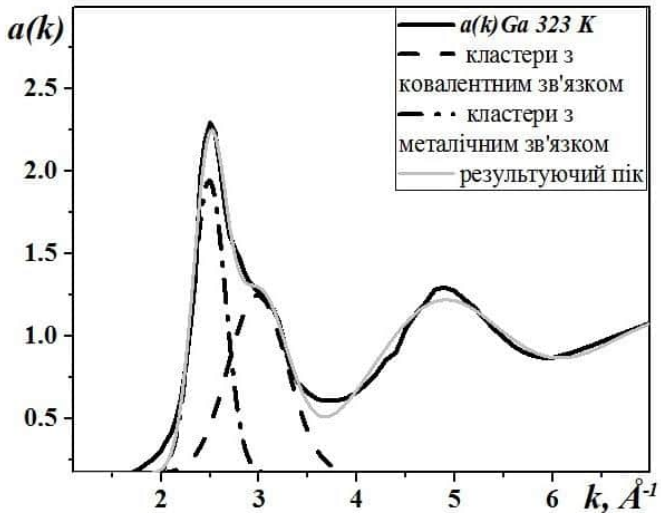

Рис. 3.7. Інтерпретація СФ рідкого галію

оцінки основних структурних параметрів. Аналіз температурних залежностей положень першого максимуму парціальних піків СФ (рис.3.8) вказує на їхнє

незначне спадання з температурою[157]. Така поведінка є типовою для простих рідин і означає збільшення міжатомних відстаней у кластері та є підтвердженням топологічного розпорядкування і зростання вільного об'єму в рідкому стані. Також встановлено, що міжатомна відстань для металевих кластерів рівна 3,11Å в той час як для ковалентних – 2,54Å поблизу точки

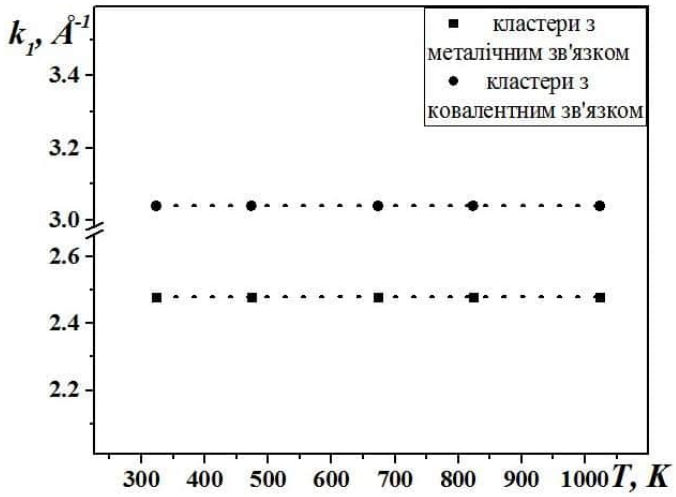

Рис. 3.8. Температурна залежність парціальних піків першого максимуму СФ для кластерів двох типів у розплаві галію

плавлення. Якщо порівняти ці дані з кристалічним галієм, який володіє ромбічною структурою, то в цьому разі віддаль між ковалентно зв'язаними атомами становить 2,44 Å, а між металічними – 2,8 Å. Як видно, у ковалентних кластерах відстань між атомами не сильно змінюється після плавлення, в той час як для металічних тенденція до зростання відстані більша. Відбувається певне розмиття кристалічної будови. Також ми проаналізували температурну залежність середнього розміру кластера для кожного типу структурних одиниць (рис. 3.9). З графіка видно, що при температурі близькій до температури плавлення розміри металічних кластерів досить великі і становлять близько 23 Å, тоді як розміри кластерів другого типу приблизно в два рази менші.

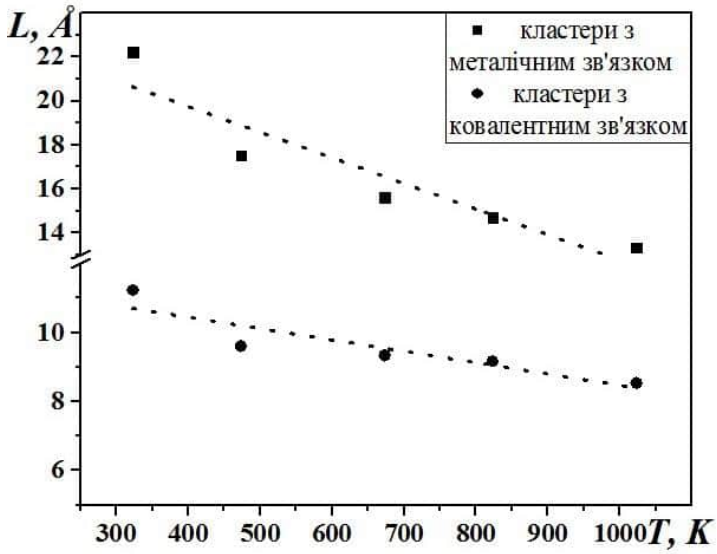

Рис. 3.9. Залежність середнього розміру кластера для двох структурних типів від температури у розплаві галію

Для кластерів першого типу їхній розмір виявляє спадну функцію температури. Отже, нагрівання сприяє зменшенню розмірів кластера внаслідок зростання інтенсивності теплового руху в рідині, що обумовлює переміщення найбільш активних атомів з кластерів.

Стосовно другого типу, то тут розміри кластерів значно менші. Ми бачимо, що при нагріванні спостерігається лише невелике зменшення розміру цих структурних мікрообластей, що свідчить про їхню високу температурну стабільність. Тому ці залежності дозволили нам припустити, що структурні одиниці першого типу є кластерами з металевими зв'язками, а структурні одиниці другого типу містять меншу кількість атомів, які мають ковалентний зв’язок. Зрозуміло, що ковалентний зв'язок сильніший, ніж металічний, і тому в кластерах цього типу немає швидкого зменшення розмірів, як у випадку з металевими. Таким чином, структура рідкого галію є мікронеоднорідною, головною її характеристикою є наявність кластерів з різним атомним зв'язком та різним числом атомів. Наші дані узгоджуються з аналізом даних структури рідких металів з асиметричним основним піком, що розглянуті в [2, 17, 20] та інших.

До групи елементів з подібними структурними особливостями належить також олово. В результаті Х-променевого дослідження структури рідкого Sn було виявлено його мікронеоднорідність, що проявляється у вигляді напливу на правій вітці СФ і є свідченням неповної перебудови структури після плавлення. Літературні дані свідчать, що для цього елемента в рідкому стані характерний нещільний атомний розподіл, що приводить до зростання його неметалічних властивостей [163, 164].

Ми інтерпретуємо структуру цього розплаву так само як і структуру рідкого галію. На рисунку (3.10) представлено розбиття СФ олова при

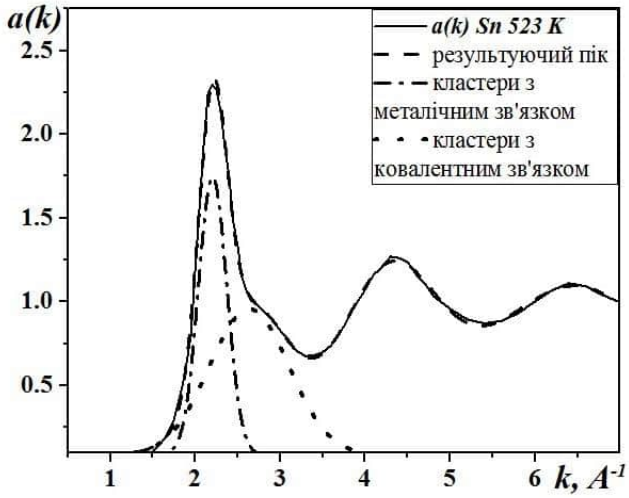

Рис. 3.10. Інтерпретація СФ рідкого олова

температурі близькій до точки плавлення. Як бачимо, олово так само характеризується залишковими ковалентними зв’язками поряд з металічними, але з переважанням останніх. З підвищенням температури симетрія ближнього оточення в рідкому олові підвищується, і в першій координаційній сфері атомний розподіл все більше стає подібний до розміщення атомів в ОЦК-структурі.

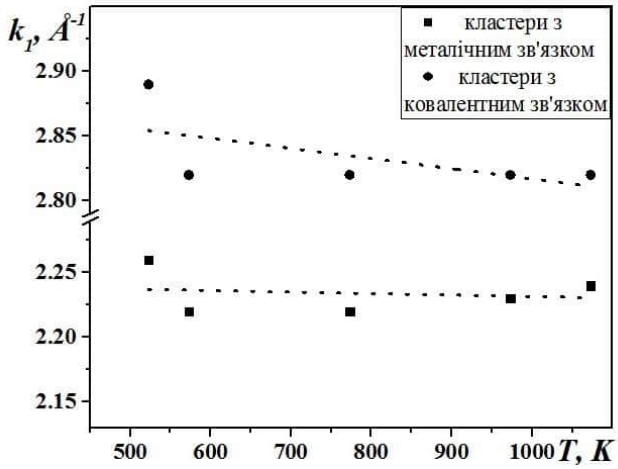

Рис. 3.11. Температурна залежність положень парціальних піків СФ рідкого олова

Як бачимо з графіка, положення парціального піка, який відповідає ковалентним кластерам, зменшується з ростом температури(рис.3.11), що свідчить про збільшення міжатомних відстаней в них і зростання вільного об'єму, а також про топологічне розпорядкування. Натомість частка металічних кластерів показує по суті температурну стабільність: зміна температури майже не впливає на зміну міжатомних віддалей в металевих кластерів.

Зміна середнього розміру кластерів залежно від температури показана на рис. 3.12. Як видно, в кластерах обох типів спостерігається незначне зменшення їхніх розмірів з нагріванням розплаву. Зрозуміло, що збільшення температури приводить до росту кінетичної енергії теплового руху атомів, і найшвидші з них покидають кластер. Але оскільки зміна розмірів незначна, то це є свідченням термічної стабільності цих кластерів олова. Також з рис. 3.11, можна стверджувати про більше розпорядкування ковалентних кластерів, оскільки в них, окрім зменшення середнього розміру, при збільшенні

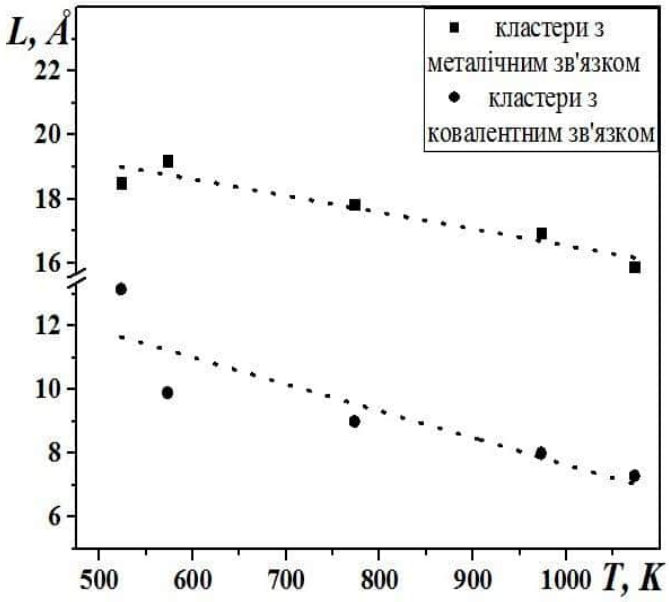

Рис. 3.12. Температурна залежність середнього розміру кластерів рідкого олова

температури відбувається ще й збільшення середньої міжатомної відстані. Натомість для структурних одиниць іншого типу спостерігається лише зменшення розмірів за рахунок зменшення кількості атомів в кластері, але без значної зміни відстаней в ньому.

Серед досліджених нами елементів найменш вираженими металічними властивостями володіє вісмут. Під час його плавлення відбувається деяка перебудова структури, що зумовлює збільшення його густини. Така поведінка є аномальною і впливає на його властивості. Як і в попередніх елементів, у вісмуту спостерігається асиметричний профіль першого максимуму СФ. В результаті розбиття його на парціальні складові так само виявлено структурні складові: металічну і ковалентну(рис.3.13)[165, 166].

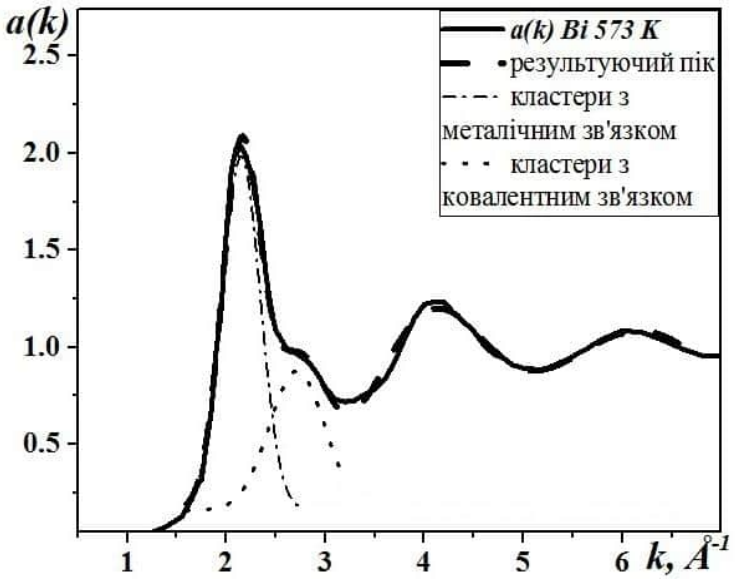

Рис. 3.13. Інтерпретація СФ рідкого вісмуту

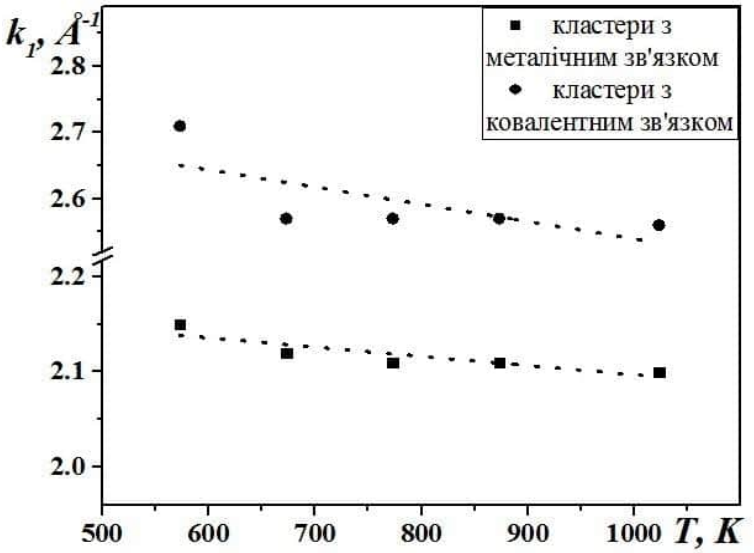

Рис. 3.14. Залежність положень парціальних піків СФ розплаву вісмуту від температури

Аналізуючи графічні залежності рис. (3.14), можна стверджувати, що відбувається топологічне розпорядкування металічних і ковалентних кластерів зі зростанням температури і при цьому відбувається збільшення середньої міжатомної відстані і вільного об’єму. З графіка також видно, що більша зміна відстаней характерна саме для структурних одиниць з ковалентним зв’язком.

Як і для розплавів попередніх елементів, для двох типів структурних мікроугруповань рідкого вісмуту характерне зменшення їхнього середнього розміру зі зростанням температури (рис.3.15). Але на відміну від розплавленого олова, де розмір металевих і ковалентних кластерів змінюється приблизно однаково за характером, то тут спостерігається тенденція до швидшого

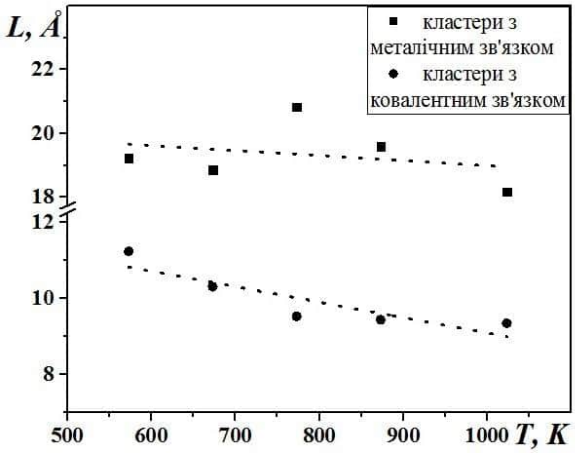

Рис. 3.15. Залежність середнього розміру кластерів у розплаві вісмуту від температури

зменшення розміру ковалентних кластерів. Це підтверджується спостережуваними на експерименті менш вираженими металічними властивостями розплаву вісмуту порівняно з іншими досліджуваними нами елементами і його металізацією в процесі нагрівання. Тому, узагальнюючи результати структурних досліджень, розглянемо основні параметри кластерної структури досліджуваних рідких металів.

3.2. Параметри кластерної будови рідких металів

Як вже відзначалось раніше ступінь асиметрії головного максимуму СФ є першою ознакою відхилення структури розплаву від щільноупакованого атомного розподілу з координаційним числом близьким до 12 і металічним

характером хімічного зв'язку. Таке відхилення пов'язане з проявом кластерної будови та кількісно в найпростішому випадку може бути описане індексом асиметрії першого максимуму СФ. Якщо аналізувати положення досліджуваних розплавів у періодичній таблиці елементів, то найбільшу металічність хімічного зв'язку виявляє свинець, а за ним ступінь металічності зменшується у такій послідовності: In-Ga-Sn-Bi. Така закономірність задовільно корелює з оцінками металічності, зробленій з інших параметрів, насамперед таких як електроопір, електронегативність та інші. Деякі розбіжності можуть стосуватися Sn і Bi. Слід відзначити, що ця група металів належить до постперехідних металів, які володіють низькою температурою плавлення і високою температурою кипіння. Такі їхні властивості пов'язані перш за все з особливостями електронної будови цих елементів. Зокрема їхня d-зона є повністю заповнена, тоді як p-зона заповнена лише частково і тому може утворювати ковалентні чи металеві зв'язки.

В таблиці 1 представлені значення основних параметрів, які характеризують профіль першого максимуму СФ і пов'язані з проявом кластерної структури та її взаємозв'язку зі ступенем металічності.

Таблиця 1. Характеристики профілю першого максимуму СФ розплавів Pb, In, Ga, Sn, Bi

Елемент	*T, K*	*α*	L_1, нм	L_2, нм	$x_{ков}$, %
Pb	613	1	1.79	-	-
	723	1	1.66	-	-
In	433	1.38	4.88	*2.80**	29.3*
	479	1.42	4.04	2.28*	28.7*
Ga	323	2.50	2.73	1.63	28,8
	473	2.64	2.39	1.36	26.4
Sn	523	1.54	2,68	1.37	31,7
	573	1.58	2.70	1,37	28,8
Bi	573	1.79	2,52	1.42	34,3
	673	2.03	2,35	1.39	32,5

де α – індекс асиметрії профілю першого максимуму СФ; L_1 – розмір кластерів

з металічним зв’язком; L_2 – розмір кластерів з ковалентним зв’язком; $x_{ков}$ – частка кластерів з ковалентним зв’язком.

* – об’ємна частка і розмір кластерів з меншою щільністю упаковки.

Для визначення частки кластерів кожного типу ми використовували співвідношення (3.1), тобто виходили з припущення, що інтегральна інтенсивність розсіяння Х-променів розплавів є адитивною сумою інтенсивностей розсіяння від них. У такому припущенні нехтується вкладом розсіяння від пар атомів, які належать різного типу кластерам.

Як видно з таблиці, двокластерна модель структури не проявляється у рідкого свинцю, а простежується у рідких In, Ga, Sn і Bi. Це виявляється на індексі асиметрії першого максимуму і на відносній об’ємній частці кластерів кожного типу. Також видно, що розмір кластерів з металічним типом міжатомного зв’язку є більший за відповідний розмір для кластерів з гомеополярним зв’язком. Слід також зауважити, що на відміну від Ga, Sn і Bi для рідкого індію обидва типи кластерів характеризуються металічним зв’язком, але їхній ближній порядок відрізняється. Порівняння СФ з найбільш інтенсивними рефлексами для кристалічних модифікацій дає змогу припустити, що один тип кластерів володіє структурою на основі ГЦК-, а другий на основі ОЦК-граток. Також з кількісної оцінки ступеня мікронеоднорідності випливає, що розмір кластерів з більшою щільністю атомного розподілу майже у два рази перевищує розмір кластерів з меншою щільністю упаковки. Об’ємна частка останніх також є меншою і з підвищенням температури зменшується

Для повнішої інформації про структуру доцільно доповнити дані прямих дифракційних досліджень результатами вимірювання структурно-чутливих властивостей. Для цього нами вимірювалися значення коефіцієнта поверхневого натягу досліджуваних одноатомних розплавів.

3.3. Поверхневі властивості мікронеоднорідних розплавів

В літературі опубліковано багато праць, присвячених вивченню поверхневих властивостей рідких металів, в тому числі й поверхневого натягу і зроблено їхній системний аналіз[86, 108]. Але разом з тим відсутні роботи, які показують залежність поверхневих властивостей розплавів від атомного розподілу в них, зокрема й від ближнього порядку. Завданням наших досліджень було показати як структурна неоднорідність у вигляді кластерів відображається на поверхневих властивостях. Якщо для подвійних розплавів існує низка наближень, які дають змогу передбачити поведінку поверхневого натягу при відхиленні від структурного стану, характерному ідеальному&регулярному розчину, то для однокомпонентних розплавів з кластерною будовою таких наближень немає.

В літературному огляді є доволі значна кількість робіт, присвячених взаємозв'язку різних параметрів розплаву з його поверхневим натягом[90-104]. Ми зупинились на моделі твердих кульок. Відповідно до цієї моделі, взаємозв'язок структури ближнього порядку одноатомного металевого розплаву і його поверхневого натягу задається співвідношенням[100]

$$\sigma = \frac{9kT\eta^2(1+\eta)}{2\pi r_0^2(1-\eta)^3} \qquad (3.3)$$

де σ – КПН розплаву, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, η – щільність упаковки за даної температури, r_0 – ефективний діаметр твердої кульки.

Як бачимо, відповідно до цієї моделі, поверхневий натяг є функцією двох параметрів: щільності упаковки та температури. При постійній температурі значення поверхневого натягу визначаються лише щільністю упаковки. В рамках кластерної моделі ми розглядаємо рідкі розплави In, Ga, Sn, Bi як випадкові вкраплення ковалентних кластерів у металічну рідку матрицю.

Оскільки частка ковалентних кластерів відповідно до табл. 1 є ~ 30 %, це дає нам можливість інтерпретувати такий розплав у квазіколоїдному наближенні, коли ковалентні кластери вважаються дисперсною фазою, а металічні – відповідно дисперсним середовищем. В'язкість такої системи наближено можна описати формулою Айнштайна. Скориставшись тим фактом, що поверхневий натяг і в'язкість є структурно-чутливими величинами й прямо пропорційним зв'язком між ними відповідно до формули (1.20), ми отримали наступне наближене співвідношення для поверхневого натягу:

$$\sigma = \sigma_м \left(1 + \frac{2V}{(1 - 1{,}2V^{2/3})^2} \right) \tag{3.4}$$

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

Результати розрахунків поверхневого натягу поблизу точки плавлення відповідно до моделі твердих кульок і в кластерному наближенні (табл. 2) показують, що модель ТК добре описує поверхневий натяг розплавів In, Sn і Bi поблизу точок плавлення. Деякі розбіжності спостерігаються в галію та свинцю.

Таблиця 2. Поверхневий натяг розплавів Pb, In, Ga, Sn і Bi в моделі твердих кульок й кластерній моделі поблизу точки плавлення

Елемент	T, K	$\sigma_{експ}$, мН/м	$\sigma_{ТК}$, мН/м	$\sigma_м$, мН/м
Pb	613	440	776	-
In	433	554	548	151
Ga	323	714	260	281
Sn	523	545	562	168
Bi	573	379	406	75

Також для порівняння подано експериментальні значення політерм. Використання формули (3.4) дозволяє оцінити значення поверхневого натягу металічної матриці, коли б розплав In, Ga, Sn і Bi був би однокластерним. Бачимо, що у всіх випадках порівняно з реальним розплавом спостерігається зменшення поверхневого натягу самих лише металевих кластерів, значення якого близькі до відповідної величини в розплавах лужних металів[86, 100]. Це дозволяє стверджувати, що присутність ковалентно впорядкованих мікроугрупувань збільшує значення величини поверхневого натягу в досліджених розплавах. Отже, незважаючи на те, що використання такого методу розрахунку є значною мірою наближеним, можна вважати, що такий результат є підтвердженням існування кластерної структури в досліджуваних розплавах.

Іншим важливим параметром, який описує поверхневі властивості розплаву, є ТКПН. Відомо, що він характеризує зміну парціально-молярних властивостей, а також гістерезис поверхневого натягу розплаву в режимі нагрів-охолодження і т. д.

В літературі ТКПН пов’язують з поверхневою ентропією розплаву [70], цікавою особливістю якої є її практична незмінність зі зміною температури. Ми проаналізували кореляції між значеннями для розплавів чистих елементів коефіцієнта поверхневого натягу і найбільш імовірної віддалі в першій координаційній сфері та температурного коефіцієнта поверхневого натягу (ТКПН) й середнього розміру кластера(рис. 3.16 а, б). Всі значення взято для ліній одного перегріву. Як видно, кореляція ПН з радіусом першої координаційної сфери демонструє типову поведінку: чим більша найбільш імовірна віддаль між частинками, тим менше значення коефіцієнта поверхневого натягу.

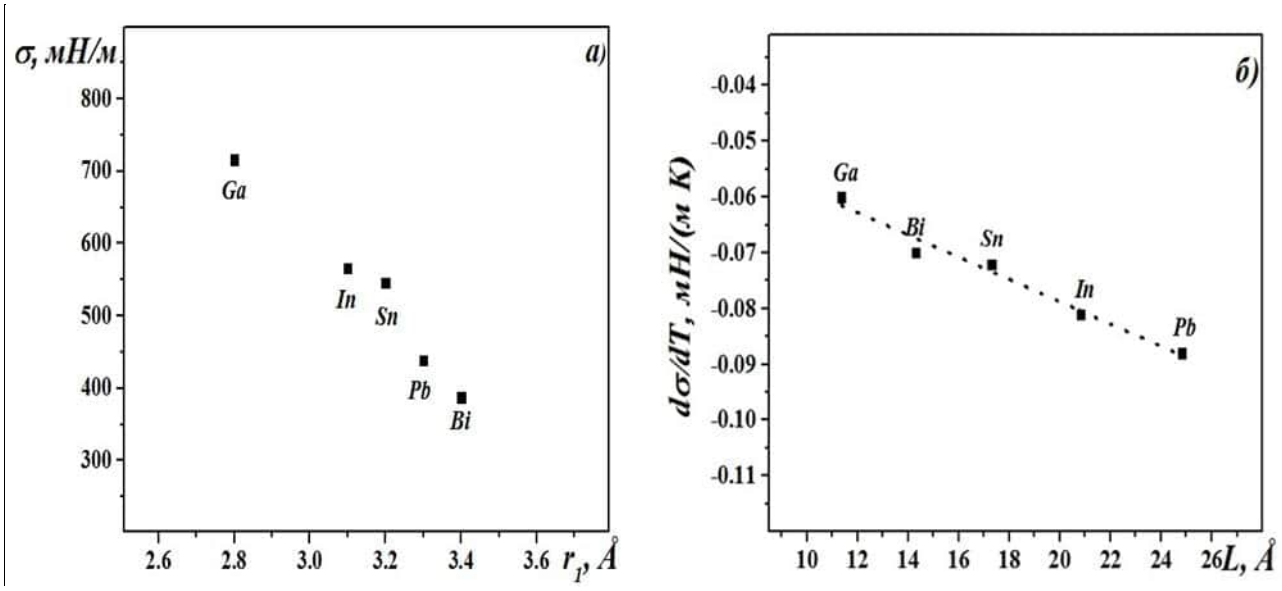

Рис. 3.16. Кореляція поверхневого натягу з найбільш імовірною міжатомною відстанню (а) і його температурного коефіцієнта з середнім розміром кластера (б)

Бачимо з графіка (3.16 б), що ТКПН є слабо чутливим до розмірів структурних утворень незалежно від їхньої структури чи хімічних зв'язків, а також і типу структурних одиниць в рідині. Також можна сказати, що у випадку утворення одиниці площі поверхні розплаву свинцю така поверхня буде найбільш термодинамічно стійкою, оскільки відповідно до формули (1.9) володітиме найбільшою поверхневою ентропією, а поверхня галію буде найбільш впорядкованою, і відповідно матиме найменшу поверхневу ентропію. Подальша інтерпретація поверхневої ентропії з точки зору мікронеоднорідної будови ускладнена тим, що сама поверхнева ентропія слабо залежить від температури. Крім цього, як вже було сказано раніше, значення ТКПН навіть для чистих одноатомних розплавів потребують уточнення, тому отримані результати носять лише якісний оцінювальний характер, демонструючи загальну тенденцію поведінки цієї величини в залежності від атомного розподілу й ближнього впорядкування.

Таким чином результати досліджень структури рідких елементів з різним ступенем металічності (Pb, In, Ga, Sn, Bi) вказують не лише на різні основні

структурні параметри, які характеризують ближній порядок у розміщенні атомів (найбільш імовірна міжатомна віддаль і середня кількість найближчих сусідів), 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.

Висновки до розділу 3.

1) В результаті дослідження структури рідкого індію показано, що його СФ є асиметричним порівняно з Pb, але разом з тим без напливу, як у Ga, Sn чи Bi, що є ознакою відхилення його атомного пакування від щільного розподілу. Після плавлення в індію спостерігається наявність кластерів двох типів з різним типом ближнього порядку, що і приводить до структурної мікронеоднорідності розплаву.
2) Дослідження розплавів Ga, Sn і Bi показали, що їхню структуру можна представити як дві підструктури, що складаються в переважній більшості з металевих кластерів і меншою мірою з ковалентних. Ковалентні кластери є доволі термічно стабільними. Підвищення температури приводить до металізації розплаву: руйнуються зв'язки між атомами мікрообластей й атоми переходять в міжкластерну область, електрони із зовнішніх орбіталей покидають атоми, тобто структура розплавів в цілому намагається стати однокластерною.
3) Запропонований метод кількісної інтерпретації структури металевих розплавів дозволив вперше отримати головні параметри таких типів підструктур, що дає змогу кількісно оцінювати ступінь структурної мікронеоднорідності рідких металів з асиметричним профілем головного максимуму СФ.

4) В рамках кластерної моделі показано, що наявність ковалентних кластерів приводить до зростання поверхневого натягу розплавів.
5) Показано, що у випадку збільшення середнього розміру кластера значення температурного коефіцієнта поверхневого натягу зменшується.

РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ Ga-Sn

Оскільки формування сплавів пов'язане з утворенням різних фаз, опис яких здійснюється за допомогою діаграм стану, то на сьогодні існує низка термодинамічних наближень, які дають змогу встановити закономірності їхнього співіснування та оцінити їхні кількісні параметри. Однак з точки зору фазових діаграм для температур вище лінії ліквідус розплав є атомарним розчином і його структурні особливості не враховуються, коли маємо перехід до твердого стану. Крім цього, у більшості процесів кристалізація не є рівноважною, і тому важливо, у якій мірі наслідуватиметься структура з рідкого стану.

Хоч фазові діаграми дають змогу встановити фазовий стан сплаву і взаємозв'язок між типом діаграм стану та індивідуальними характеристиками складових елементів (атомні розміри, електронегативності, тип кристалічної ґратки, особливості електронної структури тощо), однак вони не враховують ті параметри, які описують рідину та відповідають за формування того чи іншого структурного стану у передкристалізаційному інтервалі температур. Такий структурний стан залежатиме від міжатомної взаємодії і може призводити до відхилення від стану статистичного атомного розподілу. При переважаючій взаємодії атомів одного сорту формуються мікроугрупування, які після кристалізації утворюють евтектику чи монотектику, а коли переважає взаємодія різносортних атомів, то формуються хімічно впорядковані структурні комплекси, які перед кристалізацією стають зародками хімічних сполук. І накінець при рівності сил взаємодії між одно- та різносортними атомами утворюється ідеальний структурний стан з максимальною ентропією – атомний розчин. Умови формування того чи іншого структурного стану визначаються також і різницею атомних розмірів та координаційних чисел.

Водночас на сьогодні практично не враховується роль кластерної структури у формуванні структури в рідкому стані і тому не розглядається можливість формування не лише атомарного розчину, а й кластерного. З цієї причини розглянемо, як особливості атомарної та кластерної структур впливають на формування структури у подвійних сплавах на основі досліджених нами елементів.

4.1. Структура рідкої евтектики Ga-Sn(8,5 ат.% Sn)

Галій та олово знаходяться у сусідніх групах періодичної таблиці елементів і виявляють схожі фізико-хімічні властивості, але їхні атомні радіуси не є близькими і дорівнюють 1,41 Å для галію і 1.62 Å для олова, завдяки чому розмірний фактор цієї системи є досить великий (~14.9 %) і не передбачає значної розчинності елементів один в одному. Це відображає діаграма стану системи Ga-Sn(рис. 4.1), яка вказує на існування евтектичної точки з температурою плавлення 293,6 К і концентрацією 8,5 ат.% Sn.

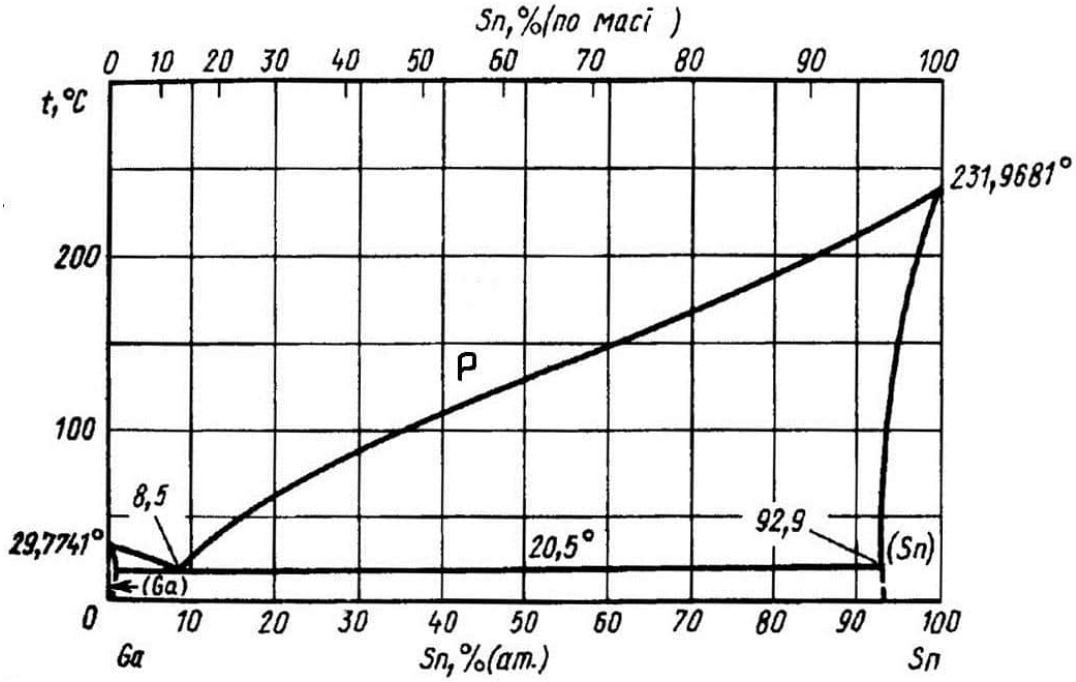

Рис. 4.1. Діаграма стану системи Ga-Sn[167]

Розчинність олова у галію є незначною, тоді як олово може розчиняти галій більше (до 6,4 ат.%)[167]. Ця система утворена елементами, які в рідкому стані мають подібну структуру, хоча їхні структурні параметри відрізняються, що і підтверджується результатами попереднього розділу. Якщо оцінити відносну різницю найбільш імовірних міжатомних відстаней, то видно, що вона близька до 15%, що також вказує на відсутність схильності до утворення випадкового атомного розподілу. Деяка відмінність існує і в значеннях координаційних чисел (10,9 для Sn і 10,4 для Ga)[20]. Таким чином індивідуальні структурні особливості компонент системи узгоджуються з тим, що діаграма стану даної системи належить до діаграм евтектичного типу.

Літературні дані, присвячені дослідженню розплавів системи Ga-Sn, свідчать про структуру ближнього порядку на основі атомів одного сорту[168, 169]. Однак практично не вивчена особливість профілю першого максимуму СФ розплаву та її взаємозв'язок з аналогічними особливостями у розплавлених галію та олова. Отримані нами СФ для евтектичного розплаву при різних температурах свідчать, що жоден з компонентів не є визначальним у формуванні структури розплаву (рис.4.2). Незважаючи на те, що вміст галію у розплаві є переважаючим (91,5 ат.%), СФ розплаву суттєво відрізняється від аналогічної характеристики чистого розплаву Ga. Положення його першого максимуму СФ є проміжним відносно аналогічних положень максимумів компонент, а ширина значно перевищує їхні ширини[170]. Це дає змогу припустити, що розплав у структурному відношенні характеризується мікрообластями на основі галію та олова. Як бачимо(рис.4.2), структурні фактори є асиметричними з чітко вираженим напливом на правій вітці, як і в складових компонент, що так само є свідченням мікронеоднорідної будови

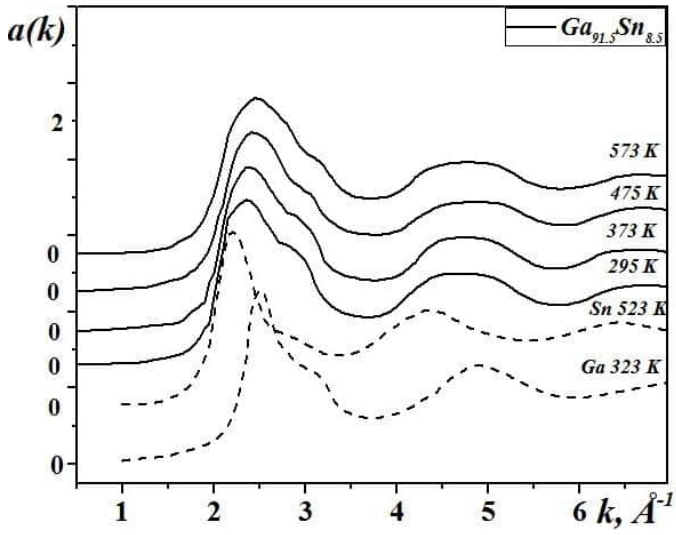

Рис. 4.2. СФ евтектичного розплаву Ga-Sn за різних температур

досліджуваної нами бінарної системи. Зроблені припущення не суперечать встановленому факту, що після плавлення у більшості простих евтектик спостерігається наявність мікрообластей зі структурою чистих компонент.

Важлива особливість першого максимуму СФ – плече на правій вітці, яке зберігається і при вищих температурах, що вказує на його термічну стійкість. Таким чином, маємо підстави інтерпретувати СФ системи як суму СФ її складових. Проаналізуємо детальніше температурну залежність основних структурних параметрів. На рис. 4.3 представлено температурну залежність

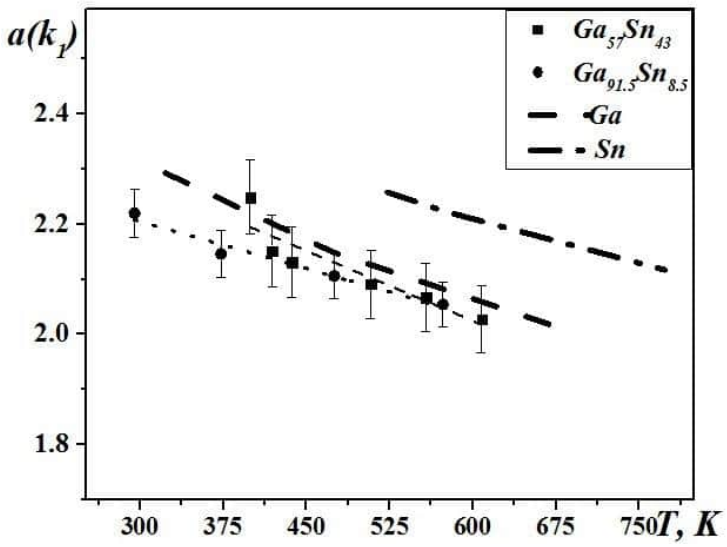

Рис. 4.3. Залежність висоти СФ для системи Ga-Sn від температури

висоти СФ. Як бачимо, цей параметр зменшується майже лінійно з ростом температури. Така поведінка є типовою для більшості розплавів і свідчить про зменшення щільності упаковки і зумовлена зростанням частки вільного об'єму.

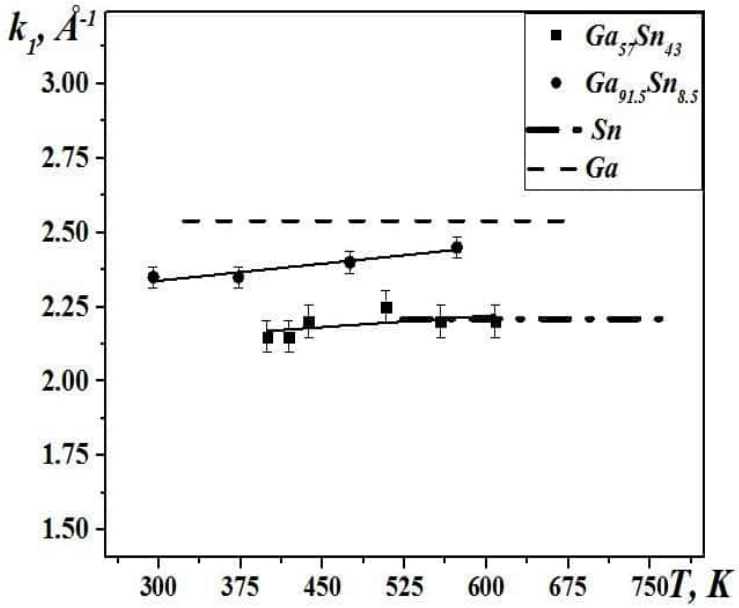

Рис. 4.4. Температурна залежність положень першого піку СФ розплаву Ga-Sn

На рисунку 4.4 показано залежність положень першого піку СФ бінарної системи Ga-Sn від температури. Як бачимо, існує тенденція до незначного зміщення положення піку першого максимуму в бік більших хвильових векторів, що означає деяке ущільнення структури, яке зумовлено зменшенням середніх міжатомних відстаней (рис. 4.7). Таким чином можна припустити, що структура евтектичного розплаву характеризується наявністю кластерів на основі чистих компонент. З підвищенням температури зростає частка вільного об'єму і кластери починають ставати дрібнішими, а деякі з них, які є менш стабільними, руйнуються, при цьому їхні атоми формують розчин. Це підтверджується температурною залежністю середнього розміру кластера, тобто кластера, який відповідає ефективній одноатомній рідині (рис.4.5). Слід відзначити, що тут також враховуються кластери двох типів, оскільки у розплавленій евтектиці вони продовжують існувати, про що свідчать напливи на правій вітці основного максимуму. Розмір кластера при різних

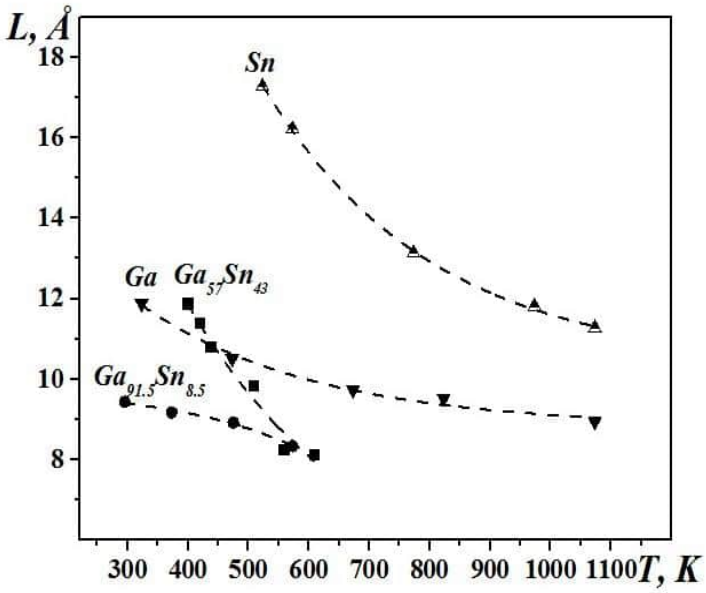

Рис. 4.5. Залежність середнього розміру кластера у розплаві Ga-Sn від температури

температурах (рис.4.5) є дещо менший порівняно з відповідним розміром для чистого галію. Тобто можна стверджувати, що при формуванні евтектичного розплаву спостерігається деяке подрібнення кластерів галію внаслідок перемішування його атомів з атомами олова. Середній розмір кластера, визначений з півширини максимуму СФ, корелює з аналогічним параметром, оціненим з парних кореляційних функцій (рис. 4.6).

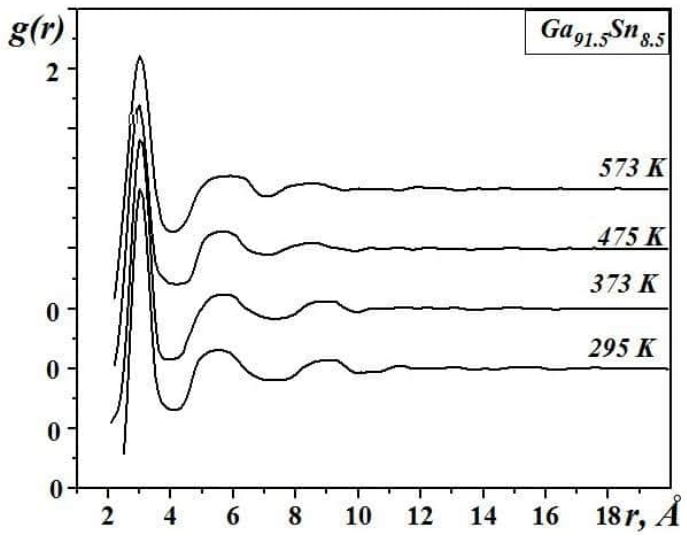

Рис. 4.6. ПКФ розплаву $Ga_{91.5}Sn_{8.5}$ при різних температурах

Як бачимо, *g(r)* проявляє осцилюючий характер, з чіткою присутністю трьох максимумів, які відповідають координаційним сферам. Віддаль, на якій перестають виділятися координаційні сфери, є ефективним розміром кластера і вона стає меншою при вищих температурах. Ближній порядок зберігається приблизно до 12 Å при менших температурах і до 10 Å при більших. При вищих температурах бачимо розмиття третьої координаційної сфери, що свідчить про зменшення стабільності кластерів.

Зменшення розміру кластерів й утворення мікрообластей із розподілом атомів близьким до випадкового при вищих температурах також підтверджується залежністю найбільш імовірної міжатомної віддалі від температури (рис. 4.7). Як видно, для цього розплаву характерна дещо

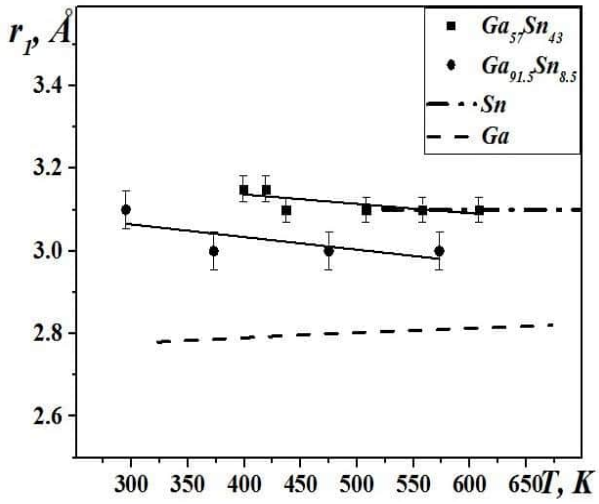

Рис. 4.7. Температурна залежність найбільш імовірної віддалі у розплаві Ga-Sn

нетипова поведінка найбільш імовірної віддалі при збільшенні температури на відміну від аналогічної залежності для ідеальних рідин, в яких відсутня структурна мікронеоднорідність.

За допомогою парних кореляційних функцій було обчислено конфігураційну ентропію – міру топологічного впорядкування в структурі рідини порівняно зі структурою ідеального газу. Але формула (1.5) у строгому

вигляді отримана лише для одноатомних розплавів. Тут ми замінили реальну досліджувану рідку систему на ефективну однокомпонентну, припускаючи, що всі параметри є усереднені, а ПКФ такої ефективної рідини відповідає нашій *g(r)*, визначеній з експериментального структурного фактора. Як бачимо (рис.4.8), відбувається зменшення конфігураційної ентропії зі зростанням температури, що свідчить про зростання загальної ентропії відповідно до

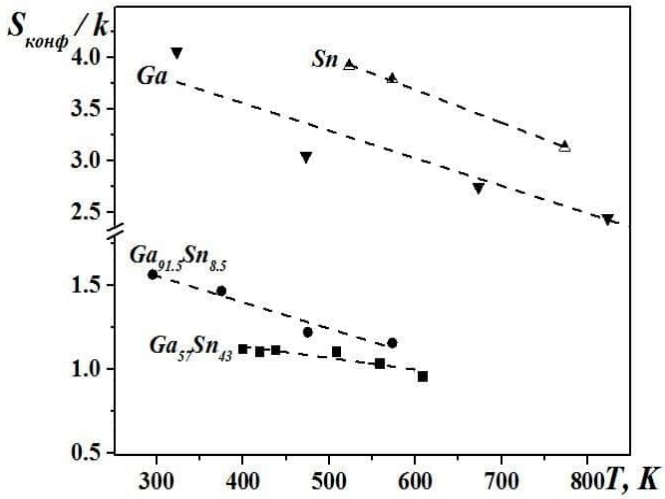

Рис. 4.8. Температурна залежність конфігураційної ентропії для рідких розплавів Ga-Sn

формули (1.4). Поясненням такої поведінки є температурне розпорядкування системи, що зумовлене подрібненням кластерів, і формуванням матриці з розподілом атомів близьким до статистичного, яке й приводить до того, що сумарна ентропія розплаву наближається до значення ентропії ідеального газу, який складається з тих же атомів, що й досліджувана система.

4.2. Структура та властивості розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$

Діаграма Ga-Sn цікава не лише існуванням евтектичного сплаву(рис.4.1), а ще й тим, що лінія ліквідус виявляє особливість в околі еквіатомного складу. Деякі автори вважають, що тут спостерігається перегин, а інші вказують на

звичайну зміну нахилу кривої. Це дає змогу очікувати, що розплав з концентрацією, яка відповідає цій точці, має певні особливості кластерної будови, які відрізняються від будови евтектичного розплаву. Важливо відзначити, що системи такого типу вважаються перехідними до розплавів, що не змішуються в рідкому стані, вивчення структури яких показало, що існує значна сегрегація атомів одного сорту [171, 172]. На відміну від мікророзшарування, яке проявляється як метастабільний стан в рідких евтектиках, розплави монотектичних систем з макророзшаруванням термодинамічно стійкі.

Особливості атомної будови рідких рівноважних фаз в бінарних металевих системах з розшаруванням, а також причини, що приводять до обмеженої змішуваності компонент в рідкому стані, вивчені недостатньо. Дослідження їхньої структури та фізичних властивостей у рідкому стані дали змогу виявити певні особливості поведінки багатьох фізичних параметрів в околі критичної точки розшарування [173].

Враховуючи велике значення розмірного фактора δ для цієї системи, можна очікувати, що розплав виявлятиме тенденцію до обмеженої розчинності, яка, з врахуванням кластерної будови, може мати особливий прояв.

$$\delta = \frac{r_1^A - r_1^B}{r_1^B} \tag{4.1}$$

де r_1^A, r_1^B – радіуси відповідних атомів.

Для системи Ga-Sn значення δ становить 14,9 %, що передбачає значну мікронеоднорідність, оскільки при δ >16 % вже може існувати розшарування[156].

В результаті аналізу діаграми стану системи Ga-Sn виявлено особливість з тенденцією до незмішування при концентрації олова 43 ат. % і тому нами проведено її рентгеноструктурне дослідження.

Структурні фактори для розплаву Ga-Sn відповідної концентрації

зображені на рис. 4.9. Видно, що СФ розплаву виявляє перший максимум по положенню близький до першого максимуму чистого олова, а головний максимум галію формує побічний наплив. Таким чином крива СФ розплаву є адитивною сумою СФ компонент системи і це дає змогу вважати, що розплав містить кластери на основі галію та олова. Також на правій вітці СФ при

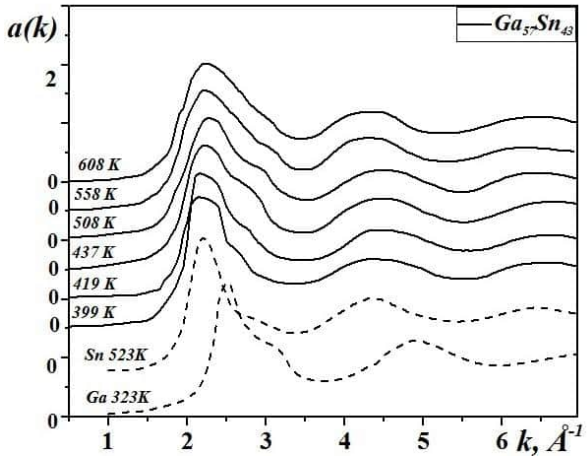

Рис. 4.9. СФ розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$ при різних температурах

нижчих температурах присутнє плече, яке хоча і зменшується з ростом температури, але продовжує виявлятися у досліджуваному температурному інтервалі. Положення цього плеча збігається з положенням напливу на СФ рідкого олова. Отже, розплав можна розглядати як суміш кластерів олова та галію, причому існують як кластери з металічним зв'язком, так і з ковалентним, тобто ступінь мікрогетерогенності розплаву зростає, оскільки існують чотири типи кластерів. Цілком імовірно, що деяка частина атомів покидає кластери й утворює матрицю зі статистичним атомним розподілом, а при нагріванні цей процес стає більш вираженим. Зростання температури супроводжується трансформацією побічного максимуму і ця характеристика виявилась однією з найбільш чутливих до температури.

Можна відмітити збільшення ширини основних піків і згладження кривої СФ поряд зі зменшенням їхньої висоти при підвищенні температури, що відповідає зменшенню розміру кластера і зменшенню щільності упаковки.

Іншим важливим параметром, який пов'язаний з віддалями до найближчих сусідів і координаційним числом є щільність упаковки. Так само як і *Z*, ця характеристика в нашому випадку є усередненою ефективною і визначалась наступним чином:

$$\eta = \frac{ZV_0}{V} \tag{4.2}$$

де *Z* – число найближчих сусідів, V_0 – об'єм атома, *V* – об'єм комірки, які обчислюються за формулами (4.3)

$$V_0 = \frac{\pi r_{\max}^3}{6} \tag{4.3}$$

$$V = \frac{4\pi r_{\min}^3}{3}$$

З врахуванням (4.3) формула (4.2) перепишеться наступним чином

$$\eta = \frac{Z}{8}\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right)^3 \tag{4.4}$$

де *Z* – число найближчих сусідів(табл. 3), r_{max} і r_{min} – положення першого максимуму і мінімуму на ПКФ.

Таблиця 3. Координаційні числа та щільність упаковки системи Ga-Sn поблизу точки плавлення

	Розплав	*Z*	η
1	Sn	10.9	0.43
2	$Ga_{57}Sn_{43}$	10.6	0.43
3	$Ga_{91.5}Sn_{8.5}$	10.4	0.43
4	Ga	10.4	0.43

Значення щільності упаковки поблизу точки плавлення для розплавів системи Ga-Sn представлено у таблиці 3.

Отже, незважаючи на деяке зменшення середньої міжатомної відстані, спостерігається збільшення вільного об'єму, що є результатом трансформації атомно-кластерної структури у досліджуваній нами системі Ga-Sn.

Як вже було сказано раніше, для даної системи висота СФ зменшується з підвищенням температури (рис. 4.3). Така поведінка свідчить про те, що найшвидші атоми залишають межі першої КС і переходять в міжкластерну область. Це вказує на зменшення середньої атомної густини і щільності упаковки за рахунок теплового розширення і до зростання частки мікрообластей зі статистичним розподілом атомів. Натомість положення першого піку (рис. 4.4) виявляє незначну тенденцію до росту при підвищенні температури, так само як і для розплаву евтектичної концентрації. У прямому просторі це означає незначне зменшення середніх міжатомних відстаней(рис. 4.7).

Використовуючи формулу (3.2), було отримано середні розміри кластера для різних температур і побудовано відповідну залежність. Результати представлені на рис. 4.5. Проводячи паралелі з тою самою величиною для евтектичної концентрації, можна відмітити більший розмір кластерів для розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$ у порівнянні з розмірами кластерів галію. Причиною цього може бути слабка взаємодія між різносортними атомами і тому кластери на основі односортних атомів намагаються зберегти свої розміри, а при нагріванні починають руйнуватися, що приводить до утворення розчину атомів різного сорту.

Видно(рис.4.5), що при підвищенні температури до приблизно 650 К розмір кластерів розплавів евтектичної та біляеквіатомної концентрацій стає майже однаковим.

Аналіз ПКФ (рис. 4.10) показав більше розпорядкування структури розплаву в точці біляеквіатомного складу порівняно з евтектикою. Як

бачимо, спостерігається присутність трьох координаційних сфер при нижчих температурах. Як і в попередньому випадку, спостерігається суттєве зменшення кореляцій між розташуваннями частинок на великих відстанях. Нагрівання розплаву приводить до розмиття третьої координаційної сфери та її зникнення при високих температурах, розкид міжатомних відстаней та валентних кутів через зменшення середнього розміру кластерів.

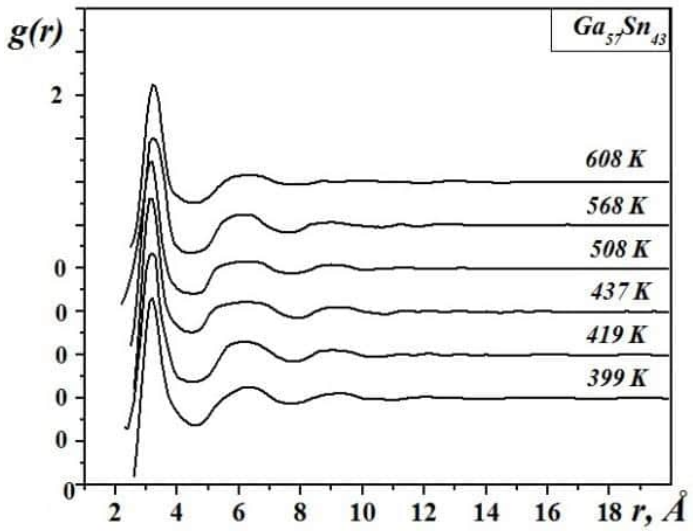

Рис. 4.10. ПКФ для розплаву $Ga_{57}Sn_{43}$ за різних температур

Залежність конфігураційної ентропії від температури для заданої системи показано на рис. 4.8. Бачимо, що ця величина демонструє незначне зменшення з нагріванням, що обумовлює розпорядкування системи згідно з формулою(1.5). Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що наближення до атомарного розчину супроводжується змінами ближнього порядку, які пов'язані з трансформацією структури в межах найближчих сусідів.

Оскільки в розплаві Ga-Sn згідно з ДС[167] відсутні тенденції до хімічного впорядкування, то його структуру наближено можна описати або моделлю хаотичного розподілу атомів, коли енергія взаємодії між різносортними атомами задовольняє співвідношення $\varepsilon_{AB} \approx \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}$ або

квазіевтектичною моделлю, коли взаємодія між односортними атомами є більшою, ніж між різносортними. В обох моделях для кількісної оцінки використовується площа під першим максимумом кривої ФРРА, отриманої з експериментального СФ і порівнюється з відповідним теоретично розрахованим її значенням згідно з наступними формулами[17]:

$$S_{ст} = Z_{ст}(x_1 k_1 + x_2 k_2)^2 \qquad (4.5)$$

$$S_{кв} = Z_1 x_1 k_1^2 + Z_2 x_2 k_2^2$$

де $Z_{ст} = x_1 Z_1 + x_2 Z_2$, Zi та x_i – координаційне число та атомна концентрація відповідного компонента, а $k_i = \frac{f_i}{\langle f_c \rangle}$ – відносний атомний фактор розсіяння.

Результати представлено у таблиці 4. Як бачимо, в обох випадках структура розплаву більше підпадає саме під модель квазіевтектики, що є додатковим підтвердженням переважаючої взаємодії односортних атомів у досліджуваній системі.

Таблиця 4. Структура розплаву Ga-Sn в моделі квазіевтектики та статистики

	$Ga_{91,5}Sn_{8,5}$	$Ga_{57}Sn_{43}$
$S_{екс}$, в. о.	12,44	22,20
$S_{ст}$, в. о.	9,16	21,59
$S_{ке}$, в. о.	9,31	21,67

З даних результатів випливає, що тенденція до формування кластерної структури з переважною взаємодією односортних атомів, яка проявляється не лише в евтектичному розплаві, а також при концентраціях близьких до еквіатомного складу, дає можливість передбачати, що при 57 ат.% галію може існувати точка перегину на лінії ліквідус.

4.3. Поверхневий натяг та густина системи Ga-Sn

Для глибшого розуміння впливу кожного з компонент на трансформацію кластерної структури бінарного розплаву Ga-Sn потрібно мати дані, які описують його властивості. Застосування кластерної моделі до опису явищ перенесення в розплавах, зокрема кінематичної в'язкості та самодифузії показало задовільне узгодження[174, 175]. Ми ж спробували застосувати кластерну модель для пояснення поведінки іншої величини, яка пов'язана з в'язкістю – поверхневого натягу. Таке комплексне поєднання вивчення кластерної структури, а також поверхневих властивостей загалом і поверхневого натягу зокрема дозволить встановити структурні зміни, пов'язані з індивідуальним впливом кожного компонента.

Політерми поверхневого натягу для розплавів Ga-Sn відповідних концентрацій (рис. 4.11) виявляють монотонне зменшення цього параметра з ростом температури. Статистичний аналіз отриманих результатів показав, що найкраща аналітична апроксимація експериментальних даних досягається з

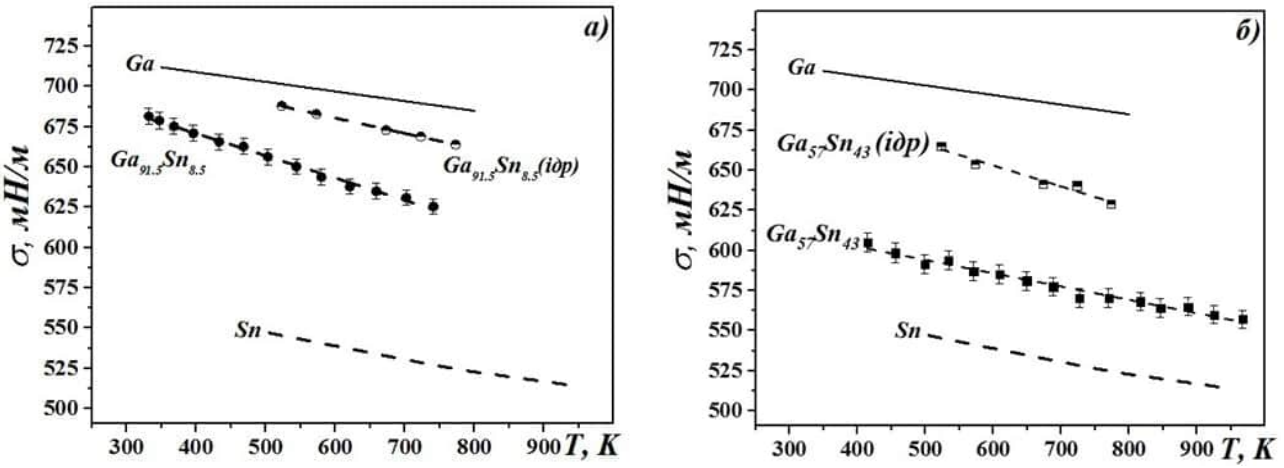

Рис. 4.11. Політерми поверхневого натягу системи Ga-Sn

використанням лінійних залежностей, отриманих методом найменших квадратів. Від'ємні температурні коефіцієнти поверхневого натягу і значення поверхневого натягу в точці плавлення представлено у таблиці 5. Для порівняння приведено також політерми чистих компонент і політерми

поверхневого натягу системи Ga-Sn в моделі ідеального розчину. Бачимо, що значення ПН досліджуваної системи лежать між значеннями поверхневого натягу складових елементів.

Таблиця 5. ПН та ТКПН для досліджуваних розплавів

№	Розплав	$d\sigma/dT$, *мН/м*К*	σ_0, *мН/м*
1	*Ga*	-0.060	714
2	$Ga_{91.5}Sn_{8.5}$	-0.130	685
3	$Ga_{91.5}Sn_{8.5}$*(ід. р)*	-0,061	700
4	$Ga_{57}Sn_{43}$	-0.079	606
5	$Ga_{57}Sn_{43}$*(ід. р)*	-0,065	642
6	*Sn*	-0.072	547

Отримані 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 рідкої системи Ga-Sn, згідно з яким її поверхневий шар збагачений оловом. Це підтверджується з одного боку політермами для ідеального розчину, а з іншого – результатами дифракційних досліджень цих розплавів. Збільшення концентрації Sn в рідкій системі Ga-Sn біляеквіатомного складу веде до ще більшого зменшення ПН розплаву порівняно з відповідною величиною для чистого рідкого галію і політерм ідеального розчину[176]. Зрозуміло, що в такому разі спостерігатиметься збільшення середнього розміру кластерів (рис. 4.5), що тим самим забезпечуватиме найменше значення поверхневої вільної енергії досліджуваної системи Ga-Sn за даних умов. Можна припустити, що зі зростанням температури відбувається подрібнення кластерів олова, їхнє подальше перемішування з атомами Ga.

Значення ТКПН показують різну швидкість зменшення поверхневого натягу відповідно до формули(1.9) в результаті нагрівання. Так для розплаву евтектичної концентрації поверхневий натяг зменшується швидше в порівнянні

зі значеннями ПН в розплаві біляеквіатомного складу й чистих компонент. Це свідчить, що надлишкова питома ентропія утворення одиниці поверхні S_s системи Ga-Sn згідно з виразом(1.9) в цьому випадку є найбільшою і що утворення кластерів під час перемішування елементів Ga-Sn збільшує ентропію поверхні, забезпечуючи тим самим її термодинамічну стабільність. Підвищення температури сприяє руйнуванню одних кластерів, зменшенню розмірів інших відповідно до даних з попереднього параграфа, що означає, що конфігураційна ентропія такої системи зменшуватиметься, а сумарна зростатиме, утворюючи тим самим розподіл атомів близький до статистичного. Варто також відзначити, що в евтектичному розплаві та в розплаві з тенденцією до перегину спостерігається незначне додатнє відхилення від закону Рауля, котре означає, що взаємодія односортних атомів є переважаючою. Згідно ж принципу найменшої вільної поверхневої енергії в стані термодинамічної рівноваги у поверхневому шарі має більше прослідковуватись взаємодія різносортних атомів. Це ще раз підтверджує тезу про те, що поверхнева ентропія у вищезгаданих системах є більшою, ніж для чистих компонент. Зростання температури сприяє подрібненню кластерів, переводячи кластерний розчин в атомарний, створюючи передумови зростання взаємодії різносортних атомів у поверхневому шарі, що в кінцевому результаті приводить до зменшення поверхневого натягу досліджуваних розплавів.

Як відомо, одним із головних завдань молекулярної фізики і матеріалознавства зокрема, є встановлення взаємозв'язку між структурою речовини та її властивостями. Зрозуміло, що для вирішення цієї задачі у конденсованих системах потрібно мати вираз для міжчастинкової взаємодії. Є багато модельних потенціалів, які можуть теоретично описати ті чи інші властивості речовини з високим ступенем точності, але універсального ще немає. Крім того, зазвичай таке використання моделей приводить до певних наближених результатів, які потім порівнюються з експериментом. Для вирішення нашого завдання ми скористались формулою Фаулера(1.19), яка дає

гарні результати у випадку простих рідин. Але рівняння (1.19) застосувалося нами для обчислення поверхневого натягу бінарної рідини. Це вимагає таких же наближень, як і у випадку розрахунку конфігураційної ентропії: досліджуваний розплав заміняється на ефективний одноатомний з усередненим атомним радіусом, парна кореляційна функція такої рідини дорівнює нашій, отриманій зі СФ, а взаємодія ефективних частинок описується виразом для парних кореляцій Ленарда-Джонса(4.6)

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{r_0^{6}}{r^{6}}\right) \tag{4.6}$$

де ε – усереднена глибина потенціальної ями, а r_0 – ефективний діаметр, а r – відстань між центрами частинок.

Результати такої процедури представлені на рис. 4.12. Для порівняння показано експериментальні політерми ПН. З графіка бачимо непогане

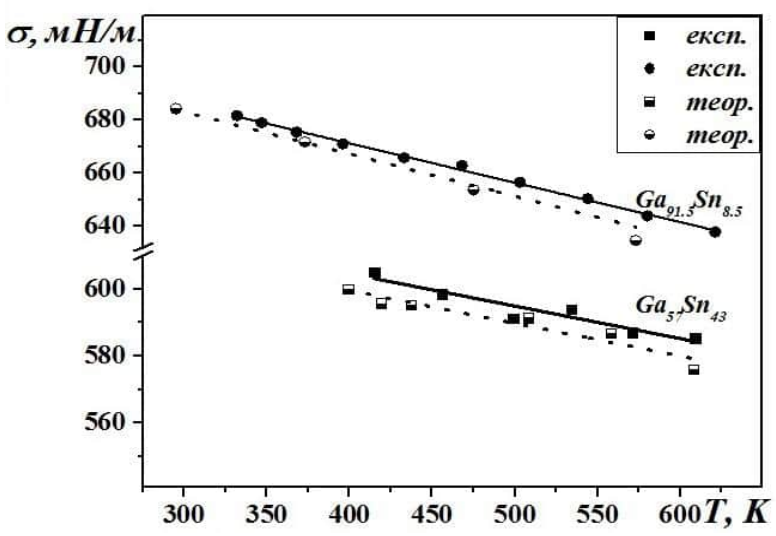

Рис. 4.12. Температурні залежності КПН, розраховані за Фаулером

узгодження теорії з практикою. Видно, що теоретичні значення КПН менші за експериментальні. Це пов’язано з тим, що у формулі Фаулера враховуються лише парні взаємодії. Це є доволі виправданим припущенням, оскільки

імовірність взаємодії одночасно двох частинок є найбільшою (порядку 80-90%) порівняно зі взаємодією вищих порядків[55]. Також адсорбційно-десорбційні процеси, які зумовлюють переміщення поверхнево-активних частинок з об'єму рідини на її поверхню, зумовлені в основному молекулярними силами, які добре описуються виразом парної взаємодії(4.6), що було додатковим фактором при виборі модельного потенціалу.

Також варто відзначити неповне співпадіння. І справді при вищих температурах зростає вклад багаточастинкових взаємодій, що підтверджується швидшим зменшенням теоретично розрахованого поверхневого натягу порівняно з експериментальною кривою. І галій та олово, як вже було сказано раніше, характеризуються значною долею ковалентного зв'язку, що також вимагає врахування у потенціалі взаємодії при теоретичних розрахунках.

Експериментальні залежності густини від температури показано на рис. 4.13. Вони так само описуються лінійними рівняннями з негативними

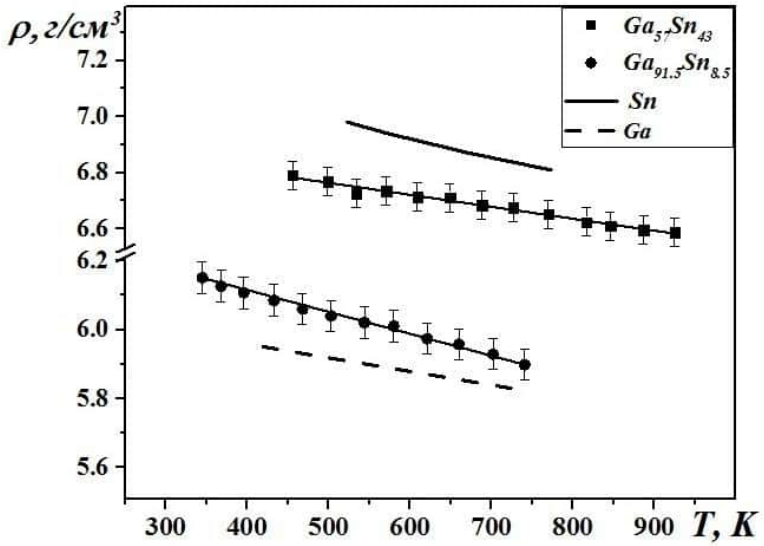

Рис. 4.13. Політерми густини системи Ga-Sn

температурними коефіцієнтами ($-6.35*10^{-4}\frac{г}{см^3*K}$ для евтектики й $-4.26*10^{-4}\frac{г}{см^3*K}$ для розплаву біляеквіатомної концентрації) і густина

розплаву за абсолютною величиною, як і КПН, знаходиться між значеннями для складових компонент. Наші дані добре узгоджуються з даними, отриманими для евтектичної концентрації у роботі[123]. Можна відмітити, що густина рідкої евтектики є меншою за аналогічну величину в точці з тенденцією до незмішування. Крім цього, вартими уваги ще є декілька наступних фактів. Як видно з графіка, густина олова є більшою за густину галію. При цьому навіть незначне додавання олова (8,5 ат. %) суттєво підвищує густину розплаву і послаблює поверхневий натяг. Можна припустити, спираючись також на відповідні температури плавлення, що сили міжатомної взаємодії в кластерах олова є сильнішими, ніж між атомами в кластерах галію. Це також можна підтвердити різною швидкістю зменшення густини в досліджуваній системі при різних концентраціях.

Оскільки густина описує багато структурно-чутливих властивостей розплаву, зокрема розширення, то, в рамках квазікристалічного підходу, використавши параметри модельного потенціалу(4.6), було отримано вираз для обчислення коефіцієнта термічного розширення ефективної рідини(4.9). Розглянемо малі зміщення ефективної частинки. Якщо $r = r_0 + x$, де r_0 – середня відстань між частинками, а $x = r - r_0$ – зміщення від положення рівноваги, то коефіцієнт лінійного розширення α можна записати у вигляді

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{r_0 T} \tag{4.7}$$

де $\langle x \rangle = \dfrac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left[-\dfrac{\varphi(x)-\varphi_0}{kT}\right] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\dfrac{\varphi(x)-\varphi_0}{kT}\right] dx}$, $\varphi(x)$ – потенціал взаємодії, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Розкладаючи $\varphi(x)$ в ряд Тейлора по малих зміщеннях x, отримаємо

$$\varphi(x) \approx \varphi_0 + \frac{\delta x^2}{2} - \frac{\gamma x^3}{3} \tag{4.8}$$

де $\delta = \left(\frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial r^2}\right)_{r_0}$ – коефіцієнт пружності коливань, $\gamma = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 \varphi(r)}{\partial r^3}\right)_{r_0}$ – коефіцієнт ангармонізму.

Тоді з врахуванням отриманих виразів і після нескладних математичних дій розв'язок рівняння (4.7) запишеться так

$$\alpha = \frac{k\gamma}{r_0 \delta^2} = \frac{77k}{4332\varepsilon} \tag{4.9}$$

Оскільки рідина ізотропна, то коефіцієнт об'ємного розширення дорівнює потроєному коефіцієнту лінійного розширення.

$$\beta = 3\alpha = \frac{77k}{1444\varepsilon} \tag{4.10}$$

Також традиційно коефіцієнт термічного розширення β теоретично розраховують з температурної залежності густини розплаву.

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = - \frac{1}{\rho}\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_p \tag{4.11}$$

Отож, використовуючи формулу (4.10), а також дані з графіка (4.13) і рівняння (4.11) було одержано значення β. Результати подано в таблиці 6.

Таблиця 6. Значення коефіцієнта термічного розширення для системи Ga-Sn, де (1) – результати, обчислені за (4.10), (2) – результати, обчислені за (4.11)

Розплав	β, $*10^{-5}$ K^{-1} (1)	β, $*10^{-5}$ K^{-1} (2)
$Ga_{91.5}Sn_{8.5}$	7,7	10,3
$Ga_{57}Sn_{43}$	5,8	10,7

На жаль, сьогодні ще немає експериментальних даних коефіцієнта об’ємного розширення для бінарних і багатокомпонентних рідких систем, тому неможливо остаточно сказати, яким є його значення, чи виявляється його нетипова поведінка і чи не залежить воно від температури.

Варто також відзначити, що в бінарному розплаві Ga-Sn досліджуваних концентрацій містяться компоненти, що значно відрізняються густиною. Це може призвести до виникнення концентраційних флуктуацій, які в результаті приведуть до флуктуації густини, що може істотно модифікувати не лише структуру, зокрема призводити до утворень мікронеоднорідностей, а й багато властивостей розплаву таких як стисливість, в’язкість, поверхневий натяг і т. д. У підсумку можна сказати, що додавання олова до галію формує стабільніші кластери в системі, як це випливає з попередніх даних, та приводить до зростання густини розплаву.

4.4. Профіль першого максимуму структурного фактора розплавів системи Ga-Sn та ближній порядок

Як вже зазначалося, наявність залишкових ковалентних зв’язків у досліджуваних однокомпонентних та бінарних розплавах приводить до асиметрії СФ і напливу на його правій вітці. Така форма першого максимуму СФ проінтерпретована нами як прояв існування кластерів двох типів, що приводить до структурної мікронеоднорідності. Цікаво простежити, як мікронеоднорідність проявлятиметься у подвійних системах і як вона пов’язана з кластерною структурою компонент системи. Зрозуміло, що у випадку чистих металів симетризація першого максимуму СФ є більш обґрунтованою, а у випадку подвійних розплавів ця процедура не буде такою строгою. Але, якщо припустити, що кластери з металевим зв’язком у структурному відношенні є подібними і їхні атоми можуть розчинятися, формуючи металевий кластер на

основі атомарного розчину, то така процедура може бути певною мірою виправданою.

На рис. 4.14 зображено процедуру симетризації та «зшиття» кривої інтенсивності евтектичного розплаву $Ga_{91.5}Sn_{8.5}$ за допомогою лоренціана.

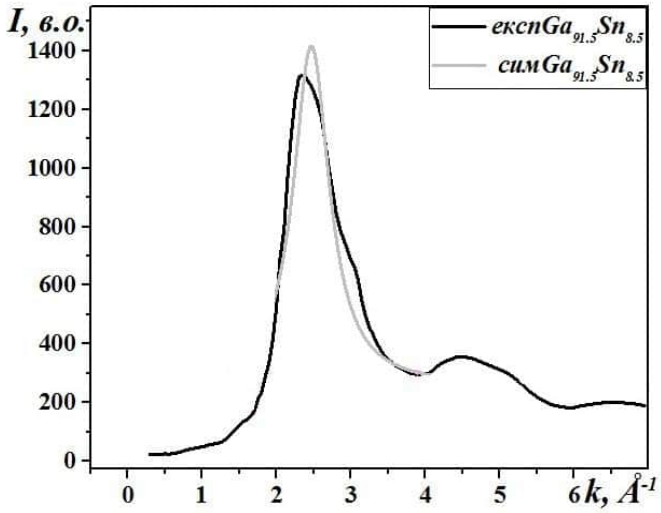

Рис. 4.14. Симетризація кривої інтенсивності евтектичного розплаву Ga-Sn

Отримавши симетризований пік інтенсивності, ми будували симетризовані СФ, які використовувались для визначення положень і висоти перших піків, їхньої півширини, а також для розрахунку радіальних функцій атомного розподілу. Результати симетризації СФ представлені на рис. 4.15.

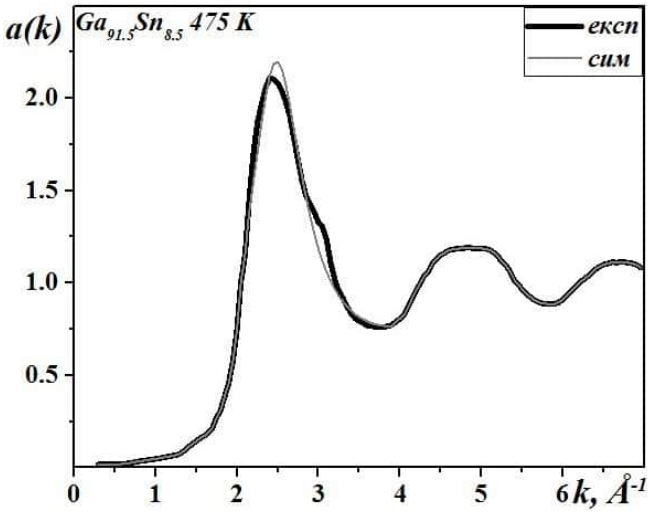

Рис. 4.15. Симетризований СФ розплаву $Ga_{91.5}Sn_{8.5}$

Для порівняння наведений експериментальний СФ при такій же температурі. Можна бачити, що в даному випадку частка кластерів з ковалентним зв'язком є значно менша, ніж у випадку експериментально отриманого СФ евтектичного розплаву. Таким чином в евтектичному розплаві деяка частина ковалентних кластерів руйнується. Враховуючи результати симетризації першого максимуму, а також те, що розплав містить переважаючу кількість атомів Ga, можна стверджувати, що домінуючими структурними одиницями є металічні кластери на основі цього елемента, а кластери на основі олова представлені головним чином ковалентними кластерами. Завдяки цьому і спостерігається деяке зміщення симетризованого піка в бік максимуму. Параметри СФ симетризованих кривих та експериментальних для різних температур виявляють майже однакову залежність (рис.4.16) і свідчать про незначну зміну структури ближнього порядку в їхніх кластерах.

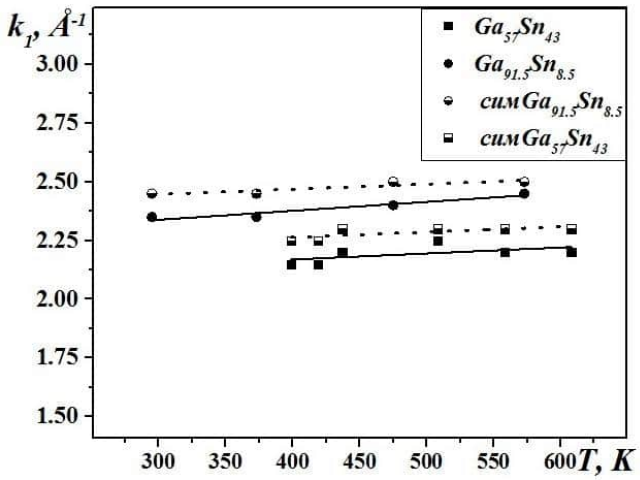

Рис. 4.16. Температурна залежність положення першого піку симетризованих СФ для системи Ga-Sn

Підтвердженням домінуючої ролі металічних кластерів є температурна залежність висоти основного максимуму (рис.4.17).

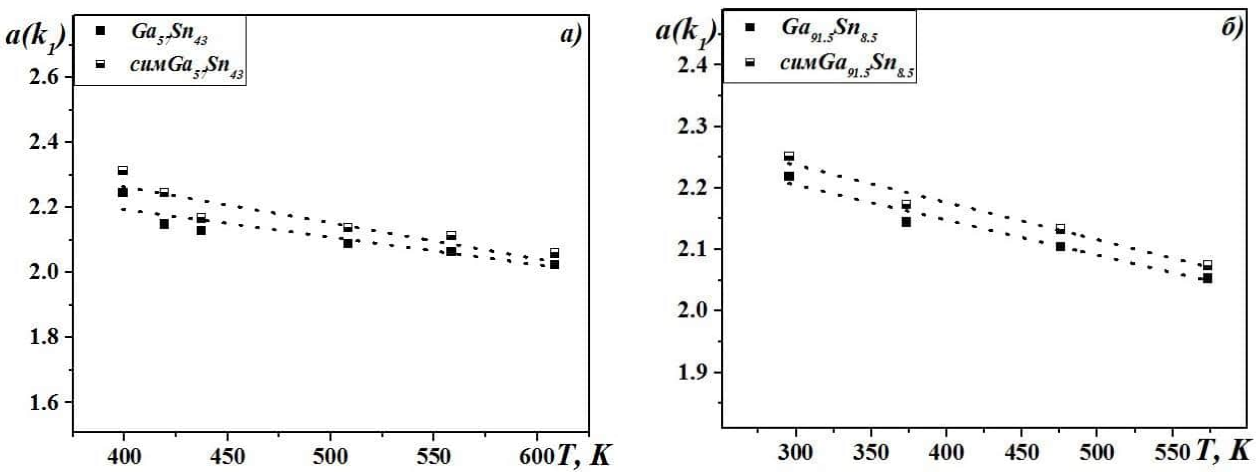

Рис. 4.17. Температурна залежність висоти першого піку симетризованих СФ для системи Ga-Sn[а) – система $Ga_{57}Sn_{43}$, б) – евтектична концентрація]

Відомо, що ця величина відповідає щільності упаковки: чим більша висота СФ, тим щільніше упаковані атоми в межах першої координаційної сфери. Також відомо, що чим більша висота СФ, тим менша інтенсивність теплового руху, і тим вищий ступінь ближнього впорядкування в даному розплаві. Для розплавів даної системи також було оцінено середній розмір мікроугрупувань (рис. 4.18). Видно, що розмір металічних кластерів є дещо більший за

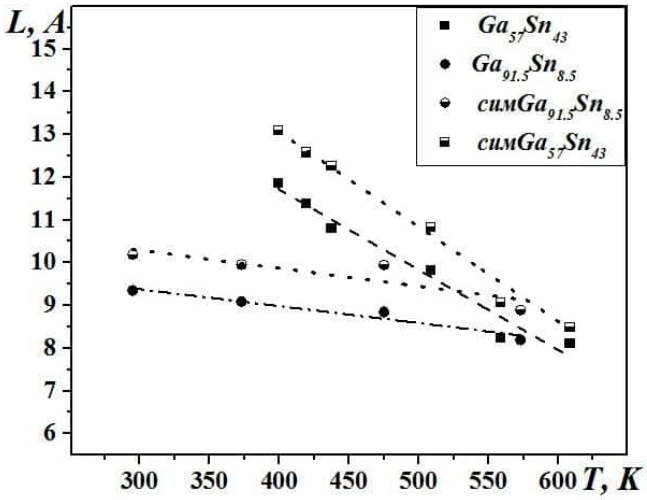

Рис. 4.18. Температурна залежність середнього розміру кластерів розплаву Ga-Sn, визначеного зі симетризованих СФ

усереднений експериментальний розмір і він є більший для розплавів біляеквіатомного складу порівняно з евтектичним. Правда зі збільшенням температури цей розмір зменшується швидше, а при температурі приблизно 600 К цей параметр для обох розплавів стає майже однаковий.

Для чисельної оцінки ступеня впорядкованості розплавів після симетризації СФ було обчислено конфігураційну ентропію. Результати порівнювались зі значеннями, отриманими з асиметричних СФ. На рисунках 4.19а і 4.19б представлено температурні залежності зведеної конфігураційної ентропії для системи Ga-Sn.

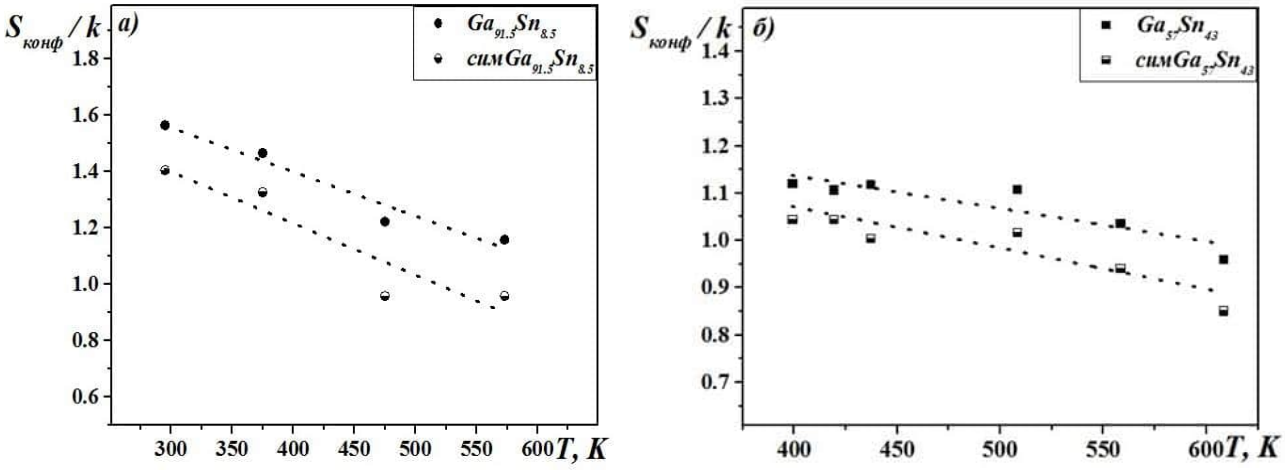

Рис. 4.19. Температурна залежність конфігураційної ентропії системи Ga-Sn, отримана зі симетризованого СФ

Як видно з рис.4.19, значення конфігураційної ентропії евтектичного розплаву та з вмістом 57 ат.% галію є близькими і меншими, ніж відповідні значення в чистих компонент. Таким чином підтверджуються зроблені раніше висновки, що кластери в розплаві стають меншими й частина атомів утворює матрицю зі статистичним розподілом атомів, що і наближує конфігураційну ентропію до значень, які відповідають такому атомному розподілу. Отже, сумарна ентропія у випадку металічних кластерів стає більшою, тобто змішування металічних кластерів відбувається легше.

Висновки до розділу 4.

1) Встановлено, що в структурі евтектичного розплаву Ga-Sn в дослідженому інтервалі температур існує значна сегрегація атомів одного сорту. Хоч розплав містить переважаючу кількість галію (91,5 ат %), його головні структурні параметри мають проміжне значення між відповідними величинами компонент.
2) З аналізу діаграми стану Ga-Sn виявлено точку з тенденцією до незмішування в околі еквіатомної концентрації(43 ат. % олова). СФ такого заевтектичного розплаву є асиметричними як і в складових компонент. Положення першого піку є близьким до відповідної величини в рідкого олова, а положення напливу близьке до положення головного максимуму в галію. Це означає, що розплав у структурному відношенні є адитивною сумою структур компонент, отже, мікронеоднорідність порівняно зі складовими елементами та розплавом Ga-Sn евтектичної концентрації ще більше посилюється.
3) Додавання олова до галію спричиняє подрібнення кластерів останнього й приводить до зростання поверхневої ентропії бінарних розплавів порівняно з чистими розплавами Ga і Sn.
4) Використання моделі квазіевтектики підтвердило зроблені висновки про переважаючу взаємодію односортних атомів і відхилення від статистичного атомного розподілу в розплавах Ga-Sn.
5) Значення КПН та густини досліджених розплавів Ga-Sn лежать між відповідними значеннями складових компонент і описуються лінійно-спадними функціями з негативними температурними коефіцієнтами. Порівняння експериментальних політерм з політермами ідеального розчину свідчить про значне відхилення розподілу атомів в досліджених розплавах від випадкового.

РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ЕКВІАТОМНИХ РОЗПЛАВІВ InBiGaSn та InPbGaSnCu

5.1. Головні параметри структури розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ та їхня температурна залежність

Останнім часом зріс інтерес до створення багатокомпонентних сплавів, що мають в якості матриці кілька елементів в еквіатомних пропорціях[177-181]. Особливу увагу звернуто на досягнення таких умов, при яких утворюються невпорядковані тверді розчини. Виявлення механізму та закономірностей формування таких структур становить значний фундаментальний і практичний інтерес. Одним із кроків, які наближають до розв'язання цих завдань, є вивчення структури цих систем в рідкому стані. На прикладі системи Ga-Sn показано, як особливості кластерної структури рідких Ga і Sn проявляються на структурі евтектичного і біляеквіатомного рідких розплавів. Слід відзначити, що в даному випадку існує діаграма стану евтектичного типу, яка передбачає тенденцію до утворення структурних одиниць з переважаючою взаємодією атомів одного сорту, тоді як у випадку четверної системи In-Ga-Sn-Bi діаграми стану не побудовано, а окремі подвійні діаграми належать до різних типів, що передбачає складну взаємодію між атомами різного сорту. Тому тепер прослідкуємо, як подальше зростання кількості елементів до чотирьох приводитиме до трансформації кластерної будови еквіатомного розплаву і як структурні особливості рідких елементів, так само як і утворюваних кластерів, впливатимуть на ступінь хімічної впорядкованості, а, отже, і на ентропію в ньому.

Оскільки не існує діаграм стану багатокомпонентних систем, то перш за все потрібно знати їхню температуру плавлення. В результаті ДТА-аналізу,

проведеного за методикою, описаною в розділі 2, було визначено температуру ліквідусу досліджуваного еквіатомного розплаву(рис. 5.1). Для кращої точності експеримент проводився двічі з різними швидкостями нагріву та охолодження, що дало змогу отримати температуру плавлення 347 К [182]. Як бачимо, розплав демонструє тенденцію до переохолодження, що можна пояснити наявністю атомів галію, для якого переохолодження є суттєвими і можуть сягати до 150 К. Крім цього, на кривій ДТА після ендотермічного піка

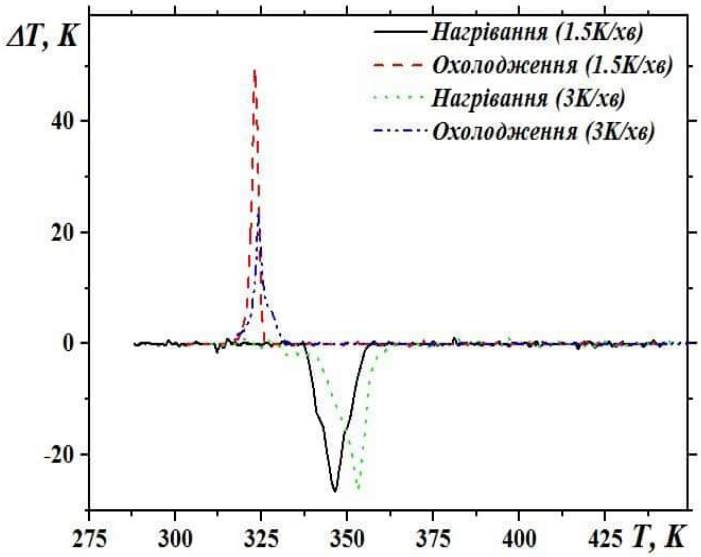

Рис. 5.1. Криві ДТА системи $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

відсутні «хвости», які спостерігались у випадку термічного аналізу подібних сплавів у роботах[183,184].

Для аналізу структурного та фазового станів було проведено дослідження структури в твердому стані за допомогою дифракційних методів (рис. 5.2). Враховуючи можливість існування ліквації під час кристалізації, нами проводилось дослідження як верхньої, так і нижньої частин зразка. Як видно з дифрактограм, спостерігається присутність інтерметаліду InBi та

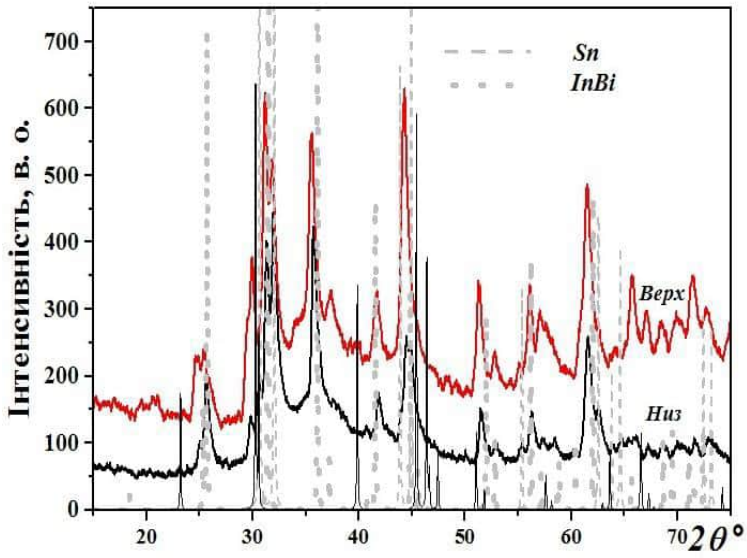

Рис. 5.2. Дифрактограма твердого $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ сплаву

чистого олова. Оскільки утворення сполуки InBi потребує рівних концентрацій обох елементів, то це дає нам підстави передбачати, що утворення потрійних систем в цьому сплаві є утруднене, у зв'язку з тим, що найменша ентальпія змішування характерна саме для InBi[185]. Варто зауважити, що з аналізу діаграми стану випливає, що, крім InBi, можуть утворюватись також сполуки іншої стехіометрії, але при рівноважній кристалізації найбільш вірогідним буде утворення інтерметалічної сполуки з еквіатомним складом. Однак для перевірки цього припущення необхідно дослідити структуру в рідкому стані, тому що можуть існувати такі структурні стани, які при кристалізації перетворюються в інші фази.

СФ для рідкого $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ при різних температурах (рис. 5.3) виявляють типовий вигляд, який є аналогічний до менш складних розплавів і, так само як у напівметалах, спостерігається плече на правій вітці, положення якого близьке до положення аналогічного напливу в олова, а з лівого боку простежується 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. Отже, маємо структурний стан, який не відображає існування

атомарного розчину, що є необхідним для досягнення максимального значення ентропії у високоентропійних сплавах.

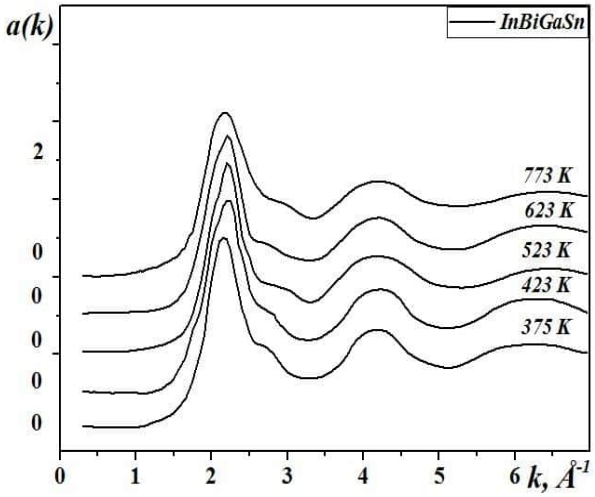

Рис. 5.3. СФ $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ при різних температурах

Враховуючи багатокомпонентність складу, а також дані вивчення структури сплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ у твердому стані(рис. 5.2), ми провели порівняння СФ з відповідними величинами для бінарних систем[186-188] однакового перегріву над ліквідусом. Результати представлено на рис. 5.4. Як видно, СФ для еквіатомного розплаву InBiGaSn більше подібні до СФ рідкої системи InBi, ніж для розплавів Ga-Sn чи $Ga_{70}Bi_{30}$. Зокрема, основні профілі максимумів, включаючи положення, близькі до аналогічних у InBi, але спостережуваний на експерименті наплив для цього рідкого інтерметаліду не виявляється. Таким чином структура даного розплаву порівняно зі структурою відповідних бінарних систем стає більше мікронеоднорідною і, крім кластерів на основі чистих елементів, також існують хімічно впорядковані кластери InBi. Слід також відзначити, що висота першого максимуму для четверного розплаву є вищою за відповідний параметр для порівнюваних подвійних. Це не виключає того, що деяка частка атомів галію може заміщувати атоми індію. Також можливою є деяка заміна частини атомів вісмуту атомами олова, що в кінцевому випадку приведе до зростання ступеня хімічної впорядкованості

розплаву. Загалом структура багатокомпонентної системи InBiGaSn ближча до структури розплаву InBi, що за даними XRD та фізико-хімічними вимірюваннями виявляє наявність хімічно впорядкованого розподілу атомів[182,189]. Тому отримані результати дозволили нам констатувати, що тенденція до гетерокоординованого розподілу атомів у цьому бінарному розплаві також повторюється у четверному еквіатомному розплаві InBiGaSn.

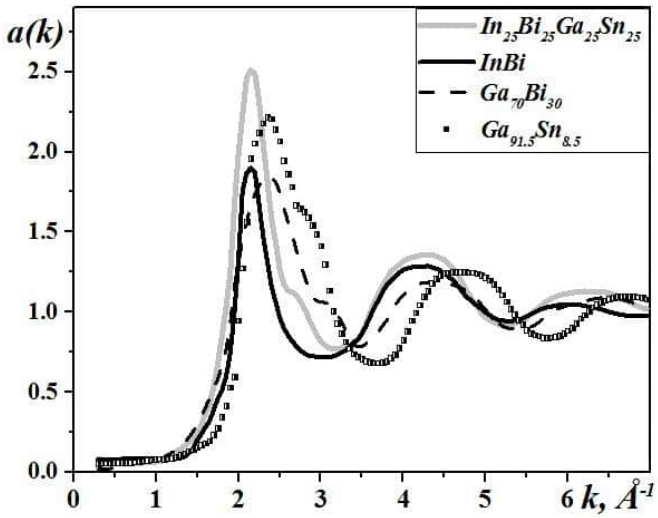

Рис. 5.4. СФ $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$, порівняні з відповідними СФ Ga-Sn, Ga-Bi та InBi

Таким чином маємо деяку трансформацію кластерної структури у порівнянні зі структурою складових елементів і кластерною будовою біляеквіатомного й евтектичного розплавів системи Ga-Sn. Ми припускаємо, що атомний розподіл досліджуваного розплаву характеризується сильнішою взаємодією атомів In та Bi порівняно з атомами Ga і Sn, які вкраплені в хімічно упорядковану матрицю InBi. Утворення такого розчину приводить до зменшення ентропії змішування, що, в свою чергу, не сприятиме його термодинамічній стійкості.

Також відомо, що термодинамічні величини (ентропія, ентальпія…) пов’язані зі структурою розплавів. Тому ми порівняли екстремальні значення

ентальпії змішування ΔH для складових бінарних систем зі значеннями розмірного фактора(рис.5.5a) та різницею електронегативності (рис. 5.5b).

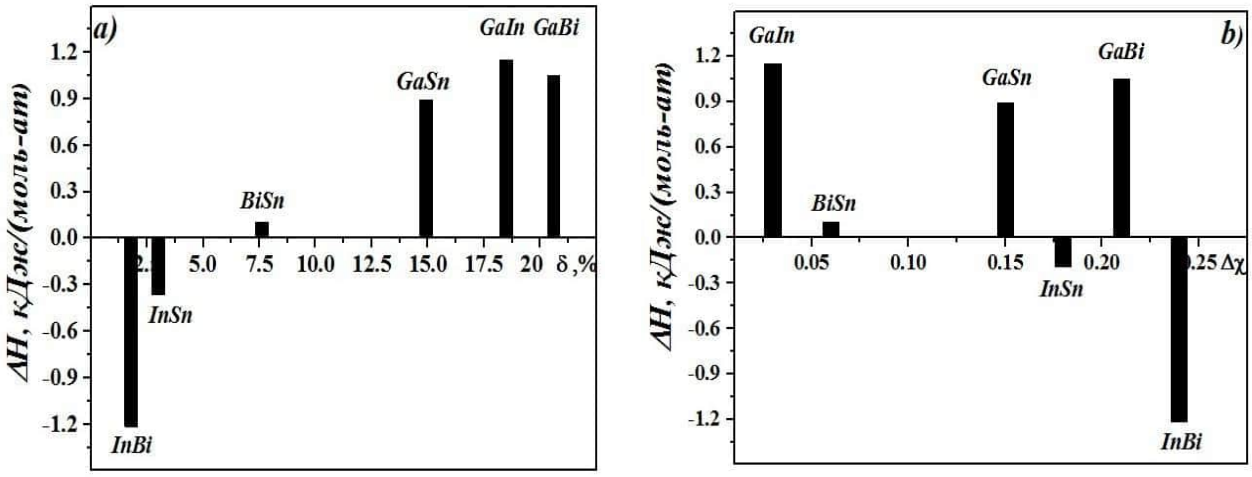

Рис. 5.5. Кореляції між ентальпією змішування і розмірним фактором (a) та ентальпією змішування і різницею електронегативностей (b)[185]

Як видно, усі три бінарні сплави на основі Ga мають позитивні значення ентальпії перемішування, які відповідають великим значенням розмірних факторів. Невелика додатна ΔH є характерною для бінарної системи Bi-Sn. Інші системи мають фазові діаграми з областю незмішування в рідкому стані (Ga-Bi) і прості евтектичні діаграми (Ga-In, Bi-Sn, Ga-Sn). Отже, існує тенденція до взаємодії атомів одного сорту, завдяки якій металічні й ковалентні кластери елементів розплаву співіснують, і така структура не сприяє утворенню атомарного розчину. З іншого боку переважаюча взаємодія атомів різного сорту для систем InSn та InBi сприяє формуванню атомарного розчину та хімічно впорядкованих кластерів.

Таким чином кластеризація, характерна для металічних розплавів чистих елементів і розплавів системи Ga-Sn, також існує у четверному сплаві, але при цьому відбувається часткове перетворення кластерів на основі індію та вісмуту на інші кластери з переважаючою взаємодією атомів різного сорту. Найімовірніше, що саме різниця електронегативності є головним фактором, який відповідає за формування хімічного упорядкування в атомному розташуванні.

Таким чином, з точки зору структурних особливостей є дві різні причини, які приводять до зменшення ентропії змішування: великий розмірний фактор, який сприяє утворенню кластерів з самоасоційованими атомами та значна різниця електронегативностей, що приводить до хімічного упорядкування в розподілі атомів.

Для підтвердження вказаних припущень та детальнішого аналізу будови дослідженого розплаву проаналізуємо поведінку головних структурних параметрів. Стосовно положення першого піку СФ (рис. 5.6) воно близьке до розташування аналогічної величини в олова.

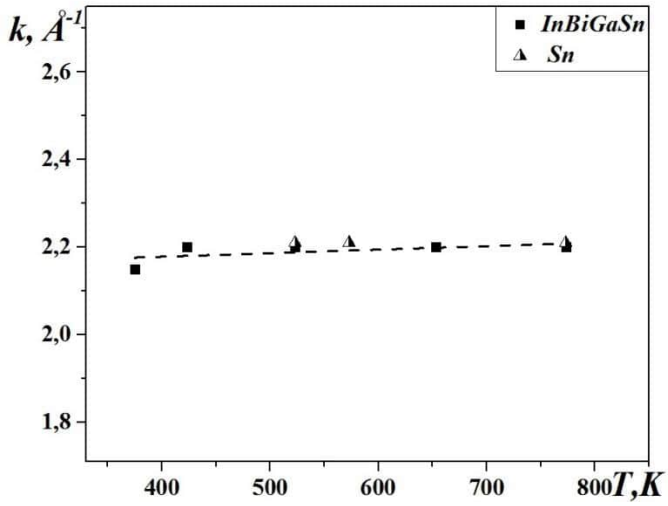

Рис. 5.6. Температурна залежність положення першого піку СФ $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

Можна відмітити по суті незмінність цього параметра для першого максимуму СФ в результаті нагрівання, що означає постійність найбільш імовірних відстаней(рис. 5.7) і відсутність суттєвих структурних змін, крім топологічного розпорядкування.

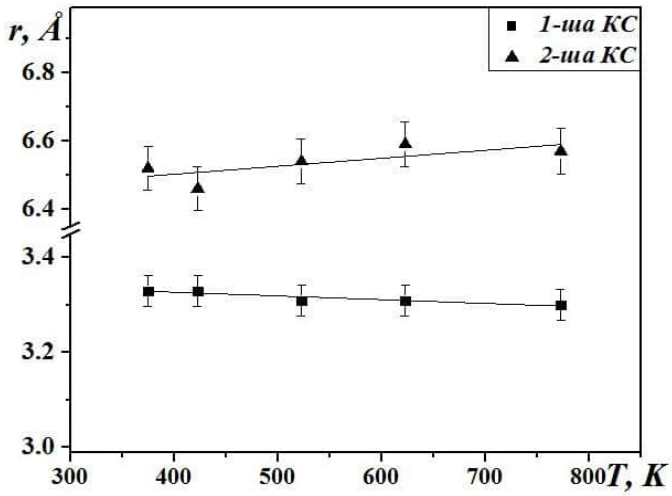

Рис. 5.7. Температурна залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней у розплаві $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

Іншим структурним параметром, який несе інформацію про ступінь впорядкування, є висота першого максимуму СФ (рис. 5.8), яка виявляє спадання з підвищенням температури й також вказує на процеси топологічного і хімічного розпорядкування. Порівняння цього параметра з аналогічними в бінарних сплавах показує, що він при всіх температурах приймає вищі значення, ніж відповідні параметри бінарних сплавів. Це можна пояснити тим, що зростання кількості компоненту сплаві створює більше

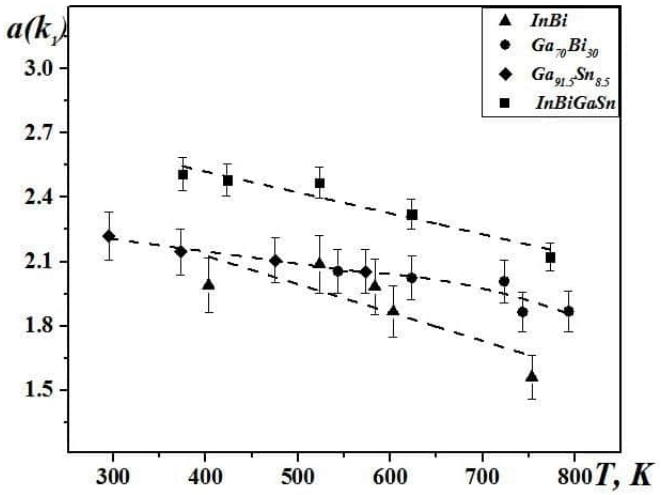

Рис. 5.8. Залежність висоти СФ розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ від температури

можливостей для формування хімічного ближнього порядку. Якщо в евтектичних системах є тенденція до формування кластерів на основі атомів одного сорту, а в системах з хімічними сполуками – до утворення асоціатів з переважаючою взаємодією атомів різного сорту й певним типом ближнього порядку, то у багатокомпонентних сплавах ці дві тенденції можуть існувати одночасно. Також причиною цього може бути і те, що у багатокомпонентному розплаві існує менша частка ковалентних кластерів чистих рідких металів, а також менший вміст кластерів зі структурою типу інтерметалідів.

Температурна залежність середнього розміру кластера рідкої чотирикомпонентної системи(рис.5.9) свідчить про достатньо високу термічну стабільність кластерів до температури 600 К, а при подальшому нагріванні розплаву починається зменшення цього розміру. Необхідно зауважити, що вклад у середній розмір вносять всі кластери розплаву з різними їхніми значеннями. Якщо порівняти температурну залежність *L* з відповідними залежностями для хімічно впорядкованих кластерів типу InBi і самоасоційованих кластерів у евтектичному і біляеквіатомному розплавах систем Ga-Sn і Ga-Bi, то при нижчих температурах спостерігається добре узгодження з відповідною залежністю для хімічно впорядкованих кластерів на основі InBi, а при температурах вищих за 800 К цей параметр виявляє тенденцію до розмірів, які відповідають самоасоційованим кластерам на основі Ga, Bi і Sn, які існують у відповідних бінарних підсистемах. Отже, кластери типу інтерметаліду InBi є стабільнішими у певному інтервалі температур, а потім починають розпадатися з формуванням атомарного розчину, а домінуючими стають кластери на основі чистих компонент, які при подальшому зростанні температури також розпадаються, що приводить до утворення статистичного розподілу атомів.

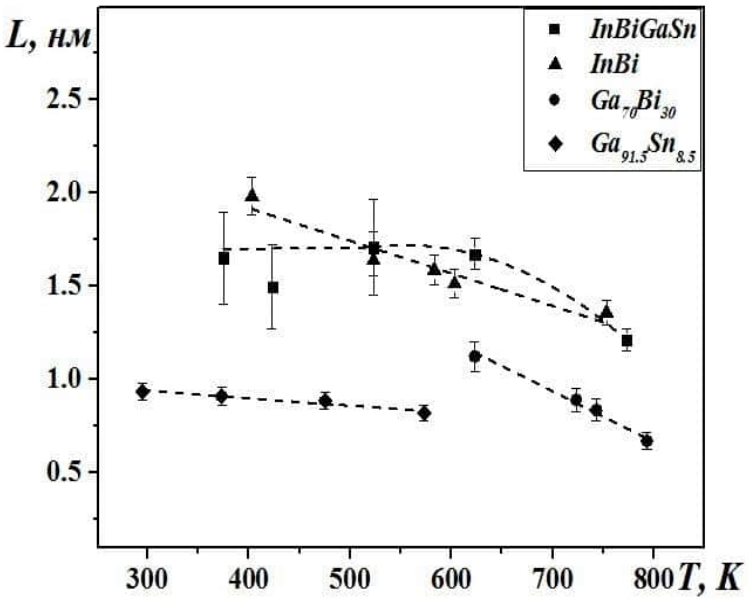

Рис. 5.9. Температурна залежність середнього розміру кластера в еквіатомному розплаві InBiGaSn

Вказані температурні зміни відображені й на парних функціях атомного розподілу (рис.5.10). Видно, що відбувається значна трансформація третього максимуму, тобто розмір впорядкованих мікрообластей різко скорочується і першою причиною цього може бути руйнування кластерів з хімічним ближнім порядком типу інтерметаліду InBi.

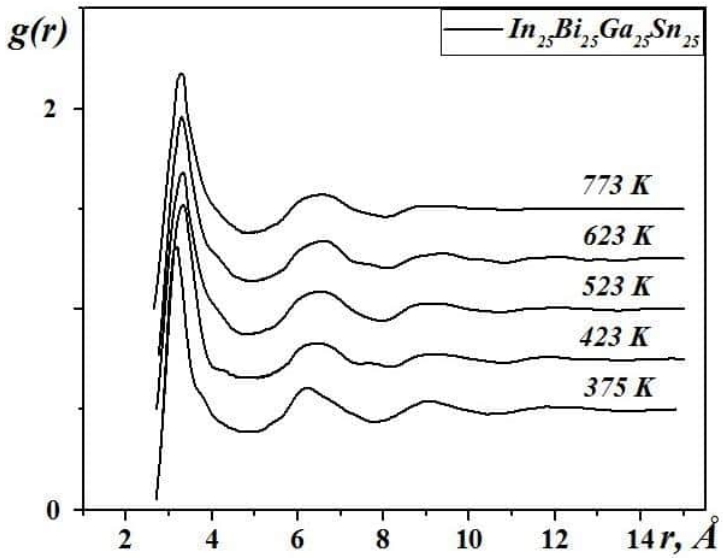

Рис. 5.10. ПКФ розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ при різних температурах

Руйнування кластерів з підвищенням температури відображається і на температурній залежності кількості найближчих сусідів (рис.5.11), яка відображає практично лінійне спадання цього параметра.

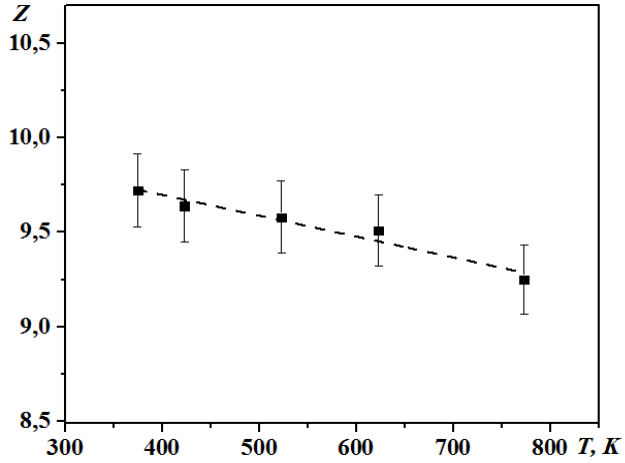

Рис. 5.11. Температурна залежність координаційного числа розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

Оскільки досліджуваний чотирикомпонентний розплав володіє асиметричним піком, то доцільно було встановити, як така особливість впливає на конфігураційну ентропію не лише у чистих металах і подвійних системах, а також і в багатокомпонентних. У таких випадках припускається, що симетрична частина максимуму відповідає усередненому металічному кластеру, а побічний пік характеризує структурні одиниці з менш щільним атомним розподілом. Перетворення першого піку з плечем у симетричний було здійснено згідно з припущенням, що інтегральна інтенсивність розсіювання залишається постійною. Як видно з таблиці 7, значення $S_{конф}$ змінюються у незначних межах і найбільшим воно є для рідкого індію і дещо менше для інших напівметалів[182, 190]. Припущення про те, що розплав перетворився в однокластерний, приводить до незначного зростання конфігураційної ентропії, але воно не є настільки великим, щоб стверджувати про існування значних структурних перетворень. Для InBiGaSn-еквіатомного розплаву $S_{конф}$ менша, ніж для більшості складових елементів, що дозволяє зробити висновок про

збільшення загальної ентропії при змішуванні In, Bi, Ga і Sn. Також не спостерігається суттєвих змін конфігураційної ентропії, коли кластери з ковалентними зв'язками "вилучаються" з рідкого чотирикомпонентного сплаву.

Після процедури симетризації кривих інтенсивності (рис.5.12) чотирикомпонентного розплаву InBiGaSn отримано нові СФ, з яких було визначено головні параметри структури ближнього порядку в гіпотетичній однокластерній рідині.

Таблиця 7. Розраховані значення конфігураційної ентропії

Розплав	*T, K*	$S_{конф}^{асим}/k$	$S_{конф}^{сим}/k$
In	573	1.29	1.38
Bi	573	1.15	1.21
Ga	473	0.89	0.93
Sn	523	1.17	1.20
$Ga_{57}Sn_{43}$	399	1.12	1.26
InBiGaSn	523	1.03	1.05

Як і у випадку бінарної системи Ga-Sn, у розплаві $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ після симетризації СФ відбулась незначна зміна параметрів структури. Однак, висота СФ зросла, положення першого піку змістилось вправо по осі

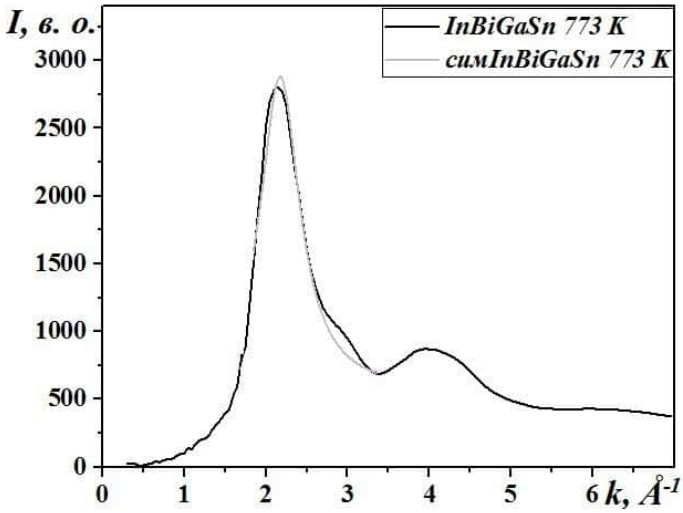

Рис. 5.12. Симетризація кривої інтенсивності для еквіатомного розплаву InBiGaSn при 773 К

хвильових векторів, а півширина дещо зменшилась. Для ілюстрації приведено графік залежності висоти СФ від температури (рис. 5.13). Отримані дані також порівнювались з відповідними величинами, отриманими з асиметричних кривих інтенсивності.

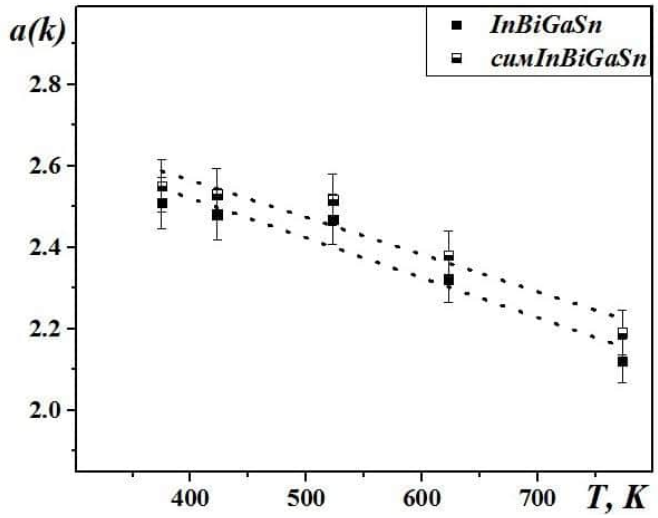

Рис. 5.13. Температурна залежність висоти першого максимуму симетризованих СФ для еквіатомного розплаву InBiGaSn

Аналогічно до висоти максимумів середні розміри кластера, обчислені із симетризованого СФ, є більші, ніж отримані дані із вихідного експериментального СФ (рис. 5.14).

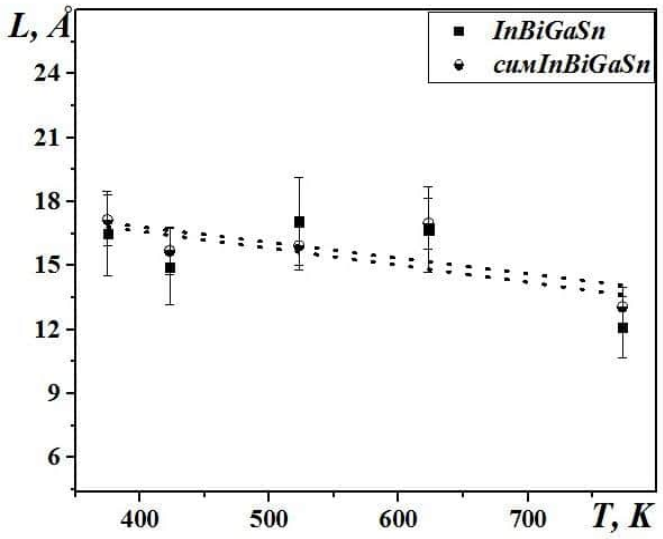

Рис. 5.14. Температурна залежність середнього розміру кластера у системі $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

5.2. Політерми поверхневого натягу й густини еквіатомного розплаву InBiGaSn

Розглянемо вплив кластерної структури на поверхневі властивості розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$. Результати температурної залежності коефіцієнта поверхневого натягу системи $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ показано на рис. 5.15. Як

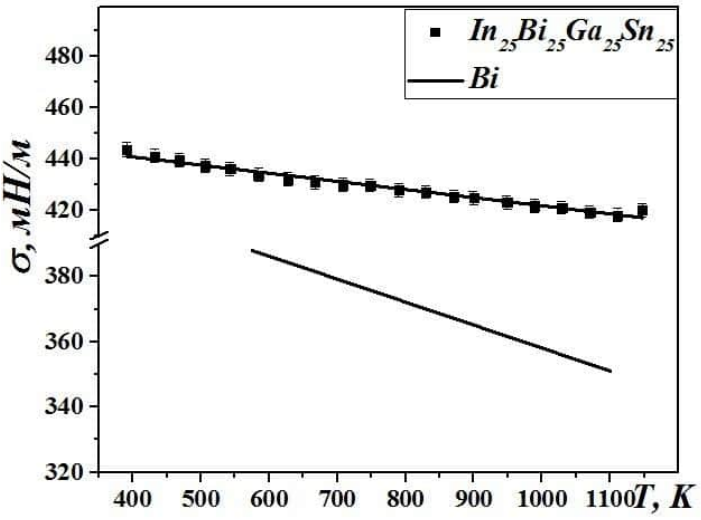

Рис. 5.15. Політерми поверхневого натягу розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

бачимо, незважаючи на багатокомпонентність досліджуваної системи, на функціональній залежності КПН від температури не спостерігається ніяких аномальних ділянок, а проявляється типова для металевих розплавів поведінка, яка описується політермою *σ(T) = 445 –0,031(T–346).* Як і у випадку досліджень температурних залежностей ПН системи Ga-Sn, тут найбільш точно описує залежність КПН від температури саме лінійна апроксимація. Порівняння політерми рідкої чотирикомпонентної еквіатомної системи з аналогічними залежностями для рідких розплавів компонент показало, що найкраще вони узгоджуються з політермами поверхневого натягу для розплаву вісмуту[191]. Така поведінка зумовлена тим, що незалежно від типу розплаву (з хімічним впорядкуванням, евтектики, системи з областю незмішування, розчину) (табл. 8) додавання вісмуту до 33 ат. % приводять

Таблиця 8. Поверхневий натяг систем з вісмутом

Розплав	*σ, мН/м*	*T, K*
$Ag_{63.8}Bi_{36.2}$	~414	~1073[86]
InBi	~440	~423[86]
In_2Bi	~428	~623[127]
$Ga_{70}Bi_{30}$	~440	~535[86]
$Cd_{70}Bi_{30}$	~420	~715[86]
$Sn_{57}Bi_{43}$	~412	~439[44]
$Sn_{75.68}Bi_{24.32}$	~429	~573[86]
$Sn_{67}Bi_{33}$	~418	~623[127]
InPbBi	~420	~623[127]
InSnBi	~430	~623[127]
PbSnBi	~416	~623[127]
$In_{25}Sn_{25}Pb_{28}Bi_{22}$	~440	~473[127]
$In_{22}Sn_{22}Pb_{27}Bi_{29}$	~432	~473[127]
$In_{21}Sn_{21}Pb_{24}Bi_{34}$	~425	~473[127]
$In_{25}Bi_{25}Sn_{25}Ga_{25}$	~439	~370[190]

до того, що поверхневий натяг біля точки плавлення різних рідких систем знаходиться в області значень ~ 440 мН/м. Такий факт дозволяє стверджувати, що вісмут є поверхнево-активним елементом в досліджуваному еквіатомному розплаві. Тобто поверхня краплі абсорбує в собі елемент з найменшим КПН. В цьому разі, спираючись на дані по дифракції, а також й ентальпії змішування, чотирикомпонентний еквіатомний розплав можна представити як суміш хімічно впорядкованих кластерів InBi і кластерів олова, в яких розчинені атоми галію. При цьому орієнтація асоціатів InBi відбувається таким чином, що поверхня розплаву збагачена саме атомами вісмуту. Нагрівання розплаву зумовлює зростання кінетичної енергії теплового руху частинок у розплаві, а також збільшення середніх міжатомних відстаней між ними, що в сукупності приводить до зменшення КПН.

Крім цього, за допомогою електронної мікроскопії досліджено поверхню сплаву. На мікрофотографії показано(рис. 5.16), що його поверхня є неоднорідною за складом і збагачена саме інтерметалідом. Це дає підстави говорити, що в розплаві InBiGaSn 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, емісійні, механічні та інші властивості після кристалізації. Слід зауважити, що галій практично відсутній на поверхні зразка як елемент з найбільшим значенням поверхневого натягу, що підтверджено й результатами РСА[182].

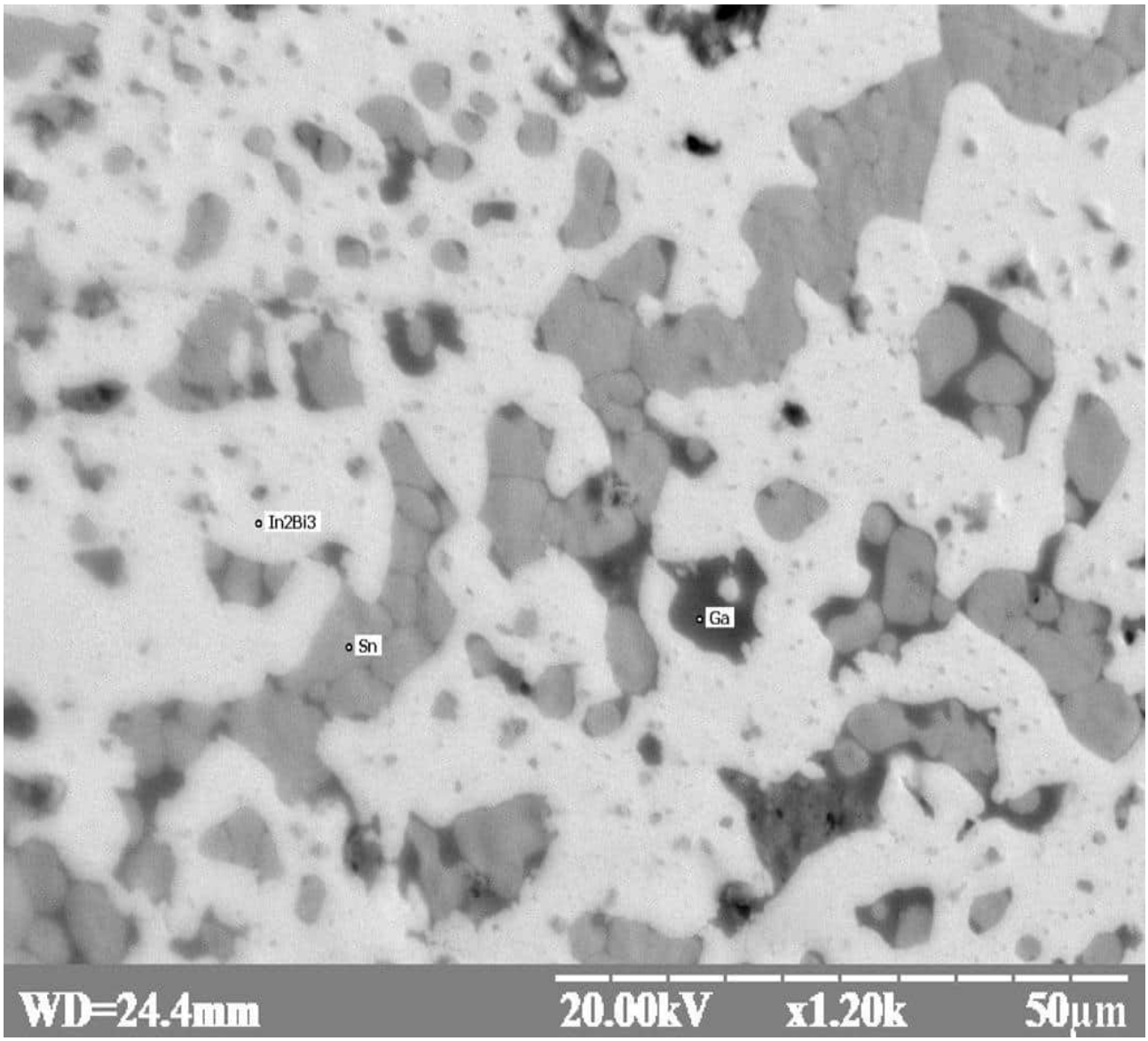

Рис. 5.16. Мікроструктура поверхні сплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

Таким чином у розплаві формуватимуться кластери InBi, які, через адсорбційні механізми, опинятимуться на поверхні і зберігатимуться там після кристалізації, але вже у вигляді кристалітів хімічної сполуки. Поряд з ними, як бачимо, присутнє олово, а галій розчинений в матрицях InBi та олова.

З графіка (рис. 5.15) також було визначено температурний коефіцієнт поверхневого натягу для досліджуваного розплаву. Для порівняння приведені відповідні величини для складових елементів та системи біляеквіатомного складу. Як видно з таблиці 9, найбільше значення ТКПН характерне індію, а

для трьох інших елементів воно є дещо меншим і майже однаковим. Таким чином, при збільшенні поверхні розплаву поверхнева ентропія зростатиме

Таблиця 9. ТКПН для розплавів

№	Розплав	$d\sigma/dT$, *мН/м*К*	σ_0, *мН/м*
1	$In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$	-0,031	448
2	$Ga_{57}Sn_{43}$	-0.079	606
3	Sn	-0,072	547
4	Bi	-0,070	379
5	Ga	-0.060	716
6	In	-0,080	555

найбільше в індію, а значить він більше при цьому ставатиме структурно розпорядкованим. Також видно, що для еквіатомного розплаву поверхнева ентропія приймає найменше значення, що свідчить про те, що зростання площі поверхні розпорядкування структури поверхні розплаву буде меншим у порівнянні з його компонентами.

За допомогою формули Фаулера й в рамках моделі ефективної рідини було отримано значення КПН для досліджуваної рідкої еквіатомної системи. Спостерігається задовільне узгодження теорії з експериментальними даними (рис. 5.17) при невеликих перегрівах над точкою плавлення і деяке зростання розбіжності між ними при вищих температурах. Причиною такої розбіжності в першу чергу є значна мікронеоднорідність розплаву завдяки існуванню кластерів різного типу. Крім того, впливати на це може також більш інтенсивне випаровування атомів вісмуту з поверхні розплаву при вищих температурах. Добре узгодження при нижчих температурах, швидше за все, пов’язане з особливостями використання цього наближення до багатокомпонентних розплавів. Таким чином, відхилення теоретичних та експериментальних значень коефіцієнта поверхневого натягу при

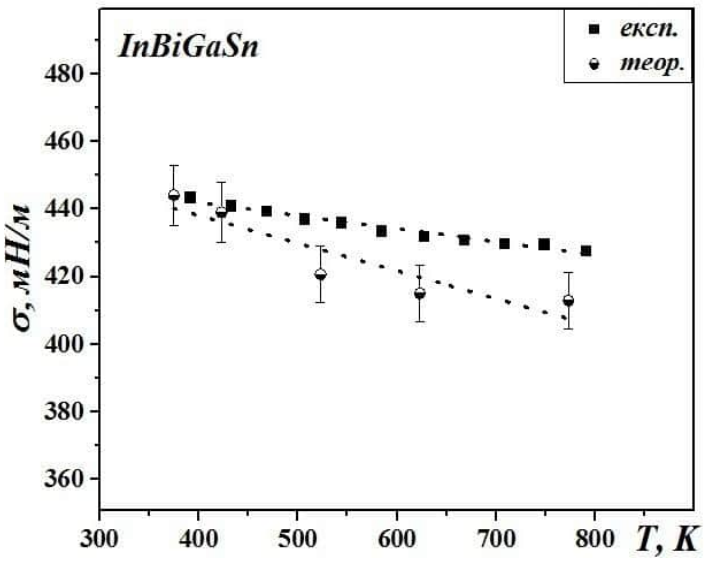

Рис. 5.17. Політерми поверхневого натягу, розраховані теоретично

використанні припущення про ефективну рідину може бути якісною мірою ступеня структурної мікронеоднорідності розплаву, а значить і ступеня кластеризації атомів.

Також було отримано і проаналізовано політерми густини

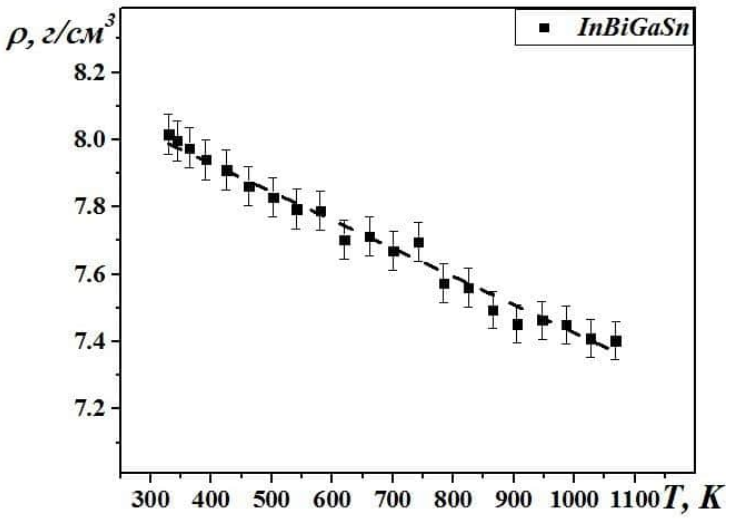

Рис. 5.18. Політерми густини розплаву $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$

досліджуваної чотирикомпонентної рідкої еквіатомної системи. Як можна бачити на рис. 5.18, незважаючи на значну різницю в густинах складових компонент, залежність густини від температури так само без аномалій і її

можна описати лінійним рівнянням з від'ємним температурним коефіцієнтом.

Як і у випадку бінарних розплавів, для 4-компонентного розплаву було обчислено усереднений коефіцієнт термічного розширення β за формулами (4.10) і (4.11). Відповідні значення виявились рівними $7{,}8*10^{-5}\,K^{-1}$ і $8{,}0*10^{-5}\,K^{-1}$. Розходження в значеннях може бути пояснено тим, що на поверхні розплаву є більша кількість поверхнево-активного вісмуту, що приводить до зсуву глибини потенціальної ями поверхневого шару порівняно з ефективною рідиною.

Підсумовуючи отримані результати та їхні обговорення, можна сказати, що ключовим фактором, який впливає на поверхневі властивості в даному багатокомпонентному еквіатомному розплаві, є наявність елемента з найменшим значенням КПН.

5.3. Результати досліджень структури п'ятикомпонентного розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$

Останнім етапом досліджень було встановлення того, як структурні особливості компонент і їхня кластерна структура зокрема, проявляються на структурі та властивостях системи з більшою кількістю складових – п'ятикомпонентному еквіатомному розплаві InPbGaSnCu.

Першим завданням перед дослідженням структури рідкого багатокомпонентного розплаву було визначення температури ліквідус. За допомогою методу ДТА виявлено, що при температурі 950 К система є повністю рідкою[192]. Також видно, що розплав демонструє незначну тенденцію до переохолодження(рис. 5.19).

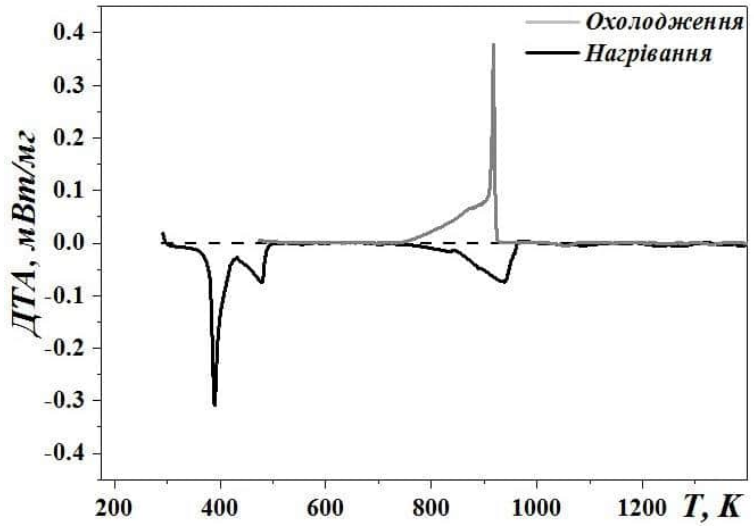

Рис. 5.19. Криві ДТА для еквіатомного розплаву InPbGaSnCu

Далі було проведено дослідження розплаву структури $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ за допомогою дифракції Х-променів, за методикою, описаною в розділі 2. В результаті отримано набір СФ при різних температурах(рис. 5.20)[192].

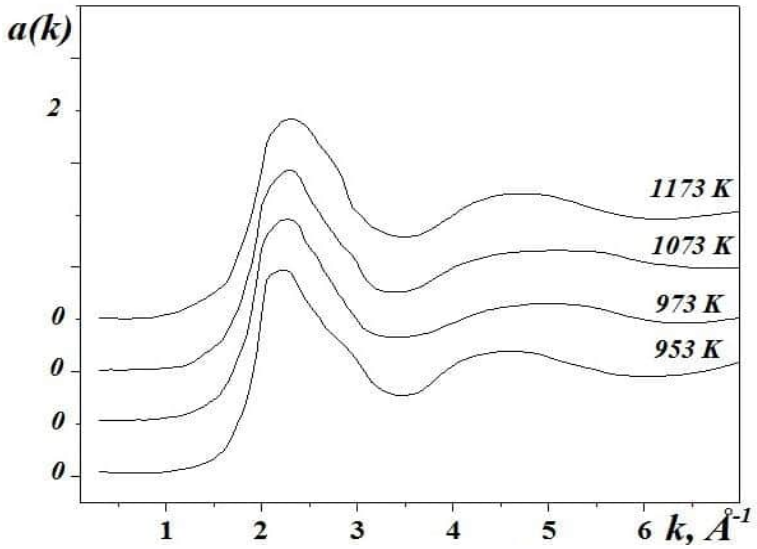

Рис. 5.20. СФ InPbGaSnCu-розплаву при різних температурах

Характерною особливістю цієї рідкої системи є те, що положення основних максимумів СФ компонент розміщені у широкому інтервалі хвильових векторів з найменшим значенням для Sn (2,21 $Å^{-1}$) і найбільшим для Cu (3,00 $Å^{-1}$), що дає змогу прослідковувати, в якій мірі кожен зі складових

елементів зберігає свою структуру у рідкому стані. Бачимо, що СФ розплаву при різних температурах виявляють нетиповий для простих рідких металів профіль (рис. 5.20). Видно також, що головний пік є широкий і демонструє асиметрію, яка дещо трансформується зі зміною температури. Досить чутливим до температурних змін виявився другий максимум, який суттєво розмивається зі зростанням температури. Також можна бачити, що перший максимум міді слабо проявляється в розплаві і лише частково трансформує праву вітку основного максимуму(рис.5.20). Таким чином структура міді не є визначальною у формуванні ближнього порядку в дослідженій рідкій системі, а її атоми головним чином розчинені в інших структурних мікрообластях. Порівняння максимумів структурного фактора п'ятикомпонентного розплаву з положенням найбільш інтенсивних рефлексів для інтерметалідів міді з оловом, індієм і галієм вказує на можливість їхнього існування. Якщо порівнювати СФ розплаву з СФ компонент, то можна бачити, що положення першого піку та його висота ближчі до аналогічних значень олова та свинцю, ніж до значень решти компонент. Але враховуючи інші параметри, можна стверджувати про можливість існування кластерів на основі свинцю, а атоми олова входять у хімічно впорядковані кластери з атомами міді, як це має місце і в бінарній системі Ga-Sn з домішками Cu[193]. Варто відзначити, що максимум у п'ятикомпонентного розплаву є нижчий, ніж у всіх складових компонент, що є ознакою зростання ступеня хімічного впорядкування з ближнім порядком близьким до структури інтерметалідів. Про деяке руйнування кластерів на основі Ga та Sn завдяки взаємодії їхніх атомів з атомами міді свідчить і менш виражена асиметрія(рис. 5.21), яка спостерігається на перших максимумах СФ багатокомпонентного досліджуваного розплаву в порівнянні з цими рідкими елементами.

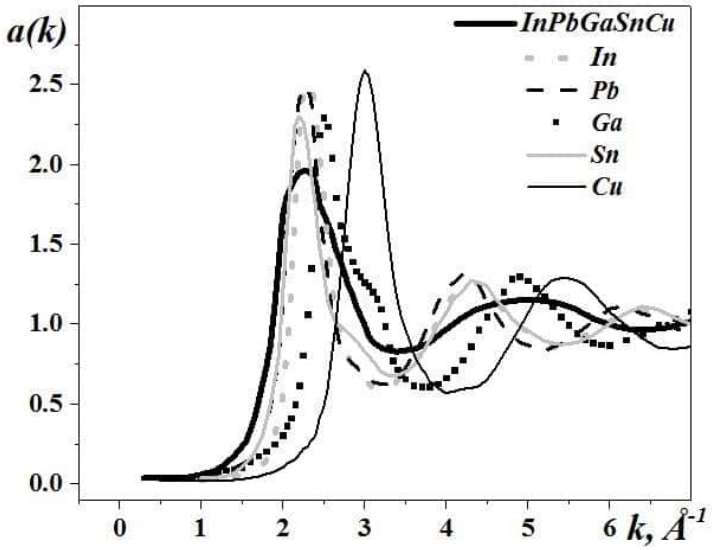

Рис. 5.21. СФ розплаву InPbGaSnCu, порівняні зі СФ складових елементів

Також було проаналізовано температурну залежність положення першого піку та його висоти для досліджуваного розплаву (рис. 5.22), і видно, що ці параметри мало змінюються. Такі залежності свідчать про незначне зменшення середньої міжатомної відстані і деяке топологічне розпорядкування за рахунок збільшення вільного об'єму. Така залежність характерна й для металевих розплавів, включаючи чисті рідкі метали, і пов'язана з негативним коефіцієнтом теплового розширення[15].

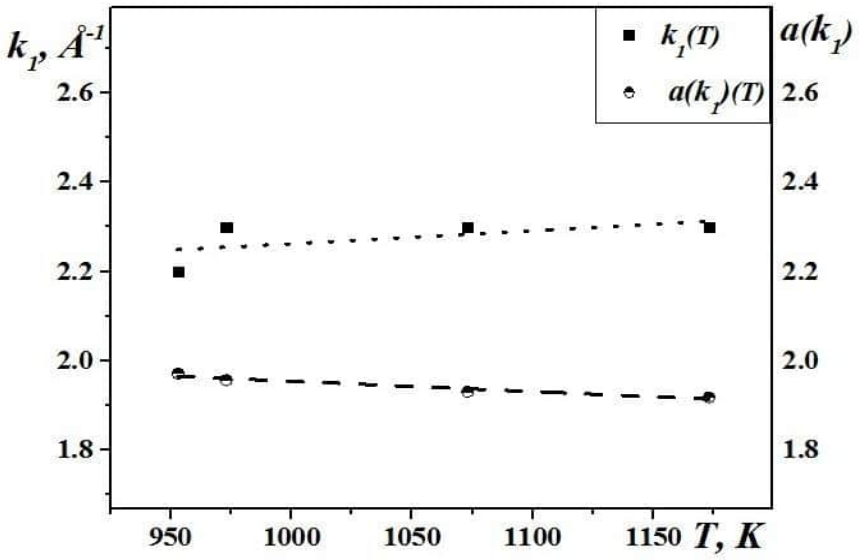

Рис. 5.22. Температурна залежність положення 1-го піку і його висоти у розплаві InPbGaSnCu

Іншим параметром, отриманим зі СФ, є його півширина, яка використовувалась для обчислення середнього розміру структурних угрупувань – кластерів. Видно, що для рідкої системи $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ середній розмір структурних одиниць майже не змінюється з температурою, що є свідченням високої термічної стабільності такої структури в досліджуваному температурному інтервалі (рис. 5.23).

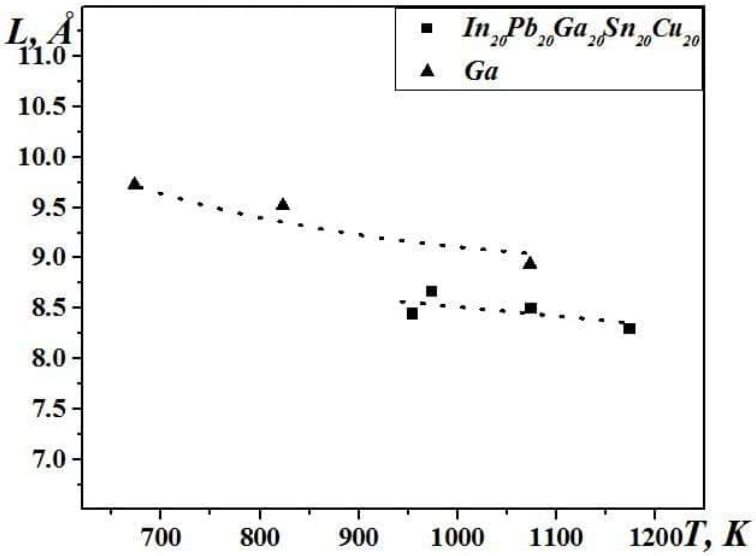

Рис. 5.23. Температурна залежність середнього розміру кластера в розплаві $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$

Також можна відмітити порівняно малий розмір кластерів, що зумовлено тим, що у випадку збільшення компонент розплаву кластери легше подрібнюються і легше перемішуються між собою. Така поведінка продиктована забезпеченням умови максимальної ентропії.

Для глибшого розуміння структури досліджуваного розплаву за допомогою Х-променевої дифракції було отримано його дифрактограму у твердому стані (рис. 5.24). Як видно, після кристалізації спостерігається присутність двох твердих розчинів на основі свинцю та олова.

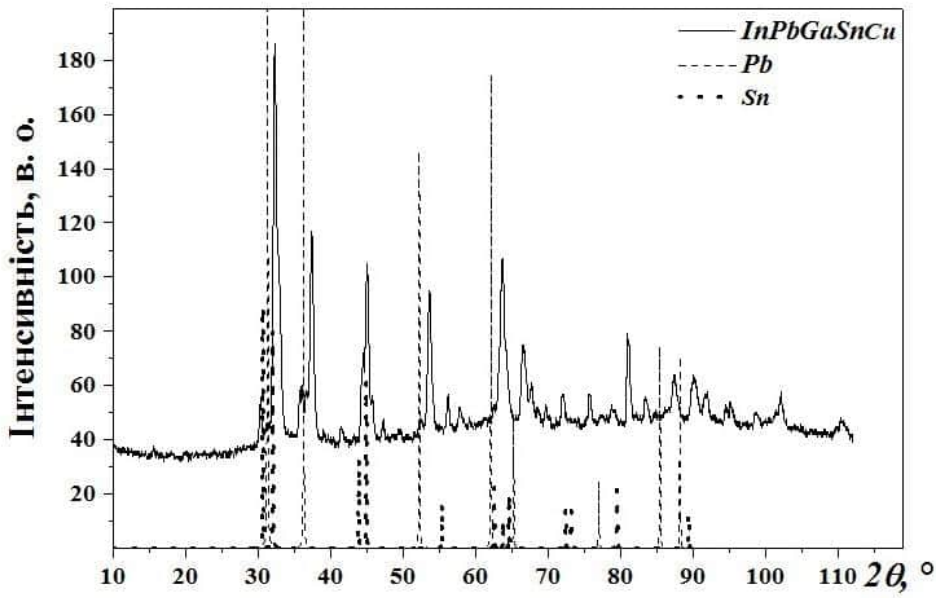

Рис. 5.24. Дифрактограма сплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$

Якщо проаналізувати бінарні діаграми стану, які існують в досліджуваній багатокомпонентній системі, то можна відзначити, що більшість з них є евтектичного типу і з проміжними фазами, а дві (Ga-Pb і Cu-Pb) є з областю незмішування в рідкому стані. Таким чином атоми Cu намагаються взаємодіяти з атомами Sn, In і Ga, утворюючи інтерметалічні комплекси, наявність яких зменшуватиме ентропію. Тому можна припустити, що структурна неоднорідність існує не лише перед кристалізацією, а й при вищих температурах. Мультикомпонентний сплав в цьому разі можна трактувати як композит, що складається з атомного розчину як матриці та легований кластерами з переважаючою взаємодією різносортних атомів. Слід відзначити, що саме завдяки атомам міді відбувається руйнування кластерної структури напівметалів і утворення кластерів іншого типу, а саме кластерів на основі інтерметалідів. Наявність таких кластерів змінює ентропію, насамперед головний її вклад – конфігураційну ентропію. Ми обчислили цю термодинамічну функцію за формулою(1.9). Бачимо, що значення конфігураційної ентропії є найбільшим поблизу точки плавлення. Для порівняння також подано конфігураційну ентропію для чистих компонент,

системи Ga-Sn біляеквіатомної концентрації та еквіатомного розплаву InBiGaSn. Результати наведені у таблиці 10. Як видно з таблиці, п'ятикомпонентний розплав має найбільше значення конфігураційної ентропії, тоді як для розплаву міді воно найменше.

Таблиця 10. Значення конфігураційної ентропії розплавів 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

Підсумовуючи, можна сказати, що з цієї причини конфігураційна ентропія рідкої системи при змішуванні In, Pb, Ga, Sn і Cu в еквіатомних пропорціях зросте, а особливості кластерної будови є тими факторами, які приводитимуть до зменшення сумарної ентропії. Якщо порівнювати структуру досліджуваного п'ятикомпонентного розплаву з будовою рідкої системи Ga-Sn біляеквіатомної концентрації та еквіатомної InBiGaSn, то можна бачити, що відбулася значна структурна перебудова.

Як і в попередніх випадках, структуру високоентропійного розплаву InPbGaSnCu було оцінено з позиції моделей статистики та квазіевтектики (табл.11). Як видно з таблиці, його структура більш близька до моделі

Таблиця 11. Структура еквіатомного розплаву InPbGaSnCu в моделі квазіевтектики та статистики

1	$S_{екс}$, в. о.	9,13
2	$S_{ст}$, в. о.	11,02
3	$S_{ке}$, в. о.	12,98

статистики, ніж до квазіевтектичної моделі. Це означає, що у дослідженому розплаві тенденція до випадкового атомного розподілу є переважаючою, сприяючи тим самим його високій термодинамічній стабільності. Це, у свою чергу, приводитиме до формування атомного розчину.

Висновки до розділу 5.

1) Дослідження структури еквіатомного розплаву InBiGaSn показало наявність асиметричних профілів з напливом на головному максимумі СФ в даному температурному інтервалі, що свідчить про значну мікронеоднорідність цієї системи.
2) З аналізу структурних даних четверної системи $In_{25}Bi_{25}Ga_{25}Sn_{25}$ випливає, що провідне місце у формуванні її структури в рідкому стані належить розплаву InBi, а кластери Ga та Sn, з переважаючою взаємодією односортних атомів, розчинені в атомній матриці InBi, яка, залишаючись на поверхні, трансформується в інтерметалід після переходу в кристалічний стан.
3) Структурна мікронеоднорідність еквіатомного розплаву InBiGaSn порівняно зі системами Ga-Sn відповідних концентрацій, а також з чистими елементами, зростає, оскільки, крім кластерів на основі чистих компонент, формуються хімічно впорядковані асоціати InBi.
4) Поверхневий натяг досліджуваної системи в основному визначається вісмутом як поверхнево-активним елементом для неї і демонструє монотонно-спадну поведінку з ростом температури так само як і її густина.
5) Профіль головного максимуму СФ п’ятикомпонентного еквіатомного розплаву InPbGaSnCu виявляє асиметрію в дослідженому температурному інтервалі, що свідчить про відхилення його структури

від щільного атомного пакування в рідкому стані, а також про його мікронеоднорідну будову.

6) Забезпечення умови максимальної ентропії з одного боку та формування кластерів типу інтерметалідів на основі міді з іншого є ключовими факторами, які визначають структуру розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$, що підтверджується середнім розміром кластера та його температурною залежністю.

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 типом ближнього порядку, 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 рідкому 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 більш мікронеоднорідною, що спричинено існуванням, крім атомарного розчину, також кластерів на основі чистих компонент і хімічно впорядкованих кластерів типу InBi, 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Iida T., Guthrie R. I. L.* The termophysical properties of metallic liquids. Volume 1: Fundamentals. – Oxford University Press, 2015.
2. *Шпак А. П.* Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем / А. П. Шпак, А. Б. Мельник // Киев Академпериодика, 2005.
3. *Можаев В. Е.* Тепловое расширение твердых тел. / В. Е. Можаев // Квант – М., 1980.
4. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. / С. И. Новикова // М.: Наука, 1974.
5. *Френкель Я. И.* Введения в теорию металлов./ Я. И. Френкель // – Л., М.:ОГИЗ, 1948.
6. *McGreevy R. L.* Understanding liquid structures / McGreevy R. L. // J. Phys.:C. 1991. 3. P. F9 – F22.
7. *Pusztai L.* The structure of liquid CCl_4/ Pusztai L., McGreevy R. L. // Mol. Phys. 1997. Vol. 90(4). P. 533 – 539.
8. *McGreevy R. L.* The structure of molten LiCl. / McGreevy R. L., Howe M. A. // J. Phys.: C. 1989. Vol.1. P. 9957 – 9962.
9. *Копцев В. В.* Модель предкристаллизационных процессов // Изв. Челябинск. науч. центра. 2001. Вып. 4 (26). С. 30–33.
10. *Новохатский И. А., Ярошенко А. В.* Определение плотности металлических жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та. 2002. № 1 (17). С. 1–5.
11. *Смирнов А. Н.* Крупный слиток / А. Н. Смирнов [и др.]; Донецк. нац. техн. ун-т. Донецк: Вебер (Донецк. отд.), 2009.

12. *Скребцов А. М.* Изучение структурных перестроек в жидких металлах на модельном расплаве / А. М. Скребцов [и др.] // Вісник Приазов. держ. тех. ун-ту. 2008. Вып. 18. С. 61–65.
13. *Мудрий С. І., Штаблавий І. І.* Фізика кластерів і наносистем: Посібник. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2017.
14. *Толочко Н. К., Андрушевич А. А*. Кластерная структура расплавов//Литье и Металлургия. 2013. Вып. 4(73). С. 59-64.
15. *Ладьянов В. И.* Структурные превращения в металлических расплавах и их проявление при затвердевании и кристаллизации быстрозакаленных сплавов: автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. Челябинск, 2004.
16. *Большаков В. І.* О кластерной модели строения металлических расплавов/ В. І. Большаков [и др.] // Вісник Придніпровськ. держ. акад. буд. та архітект. Дніпропетровськ: ПДАБА. 2008. № 4–5. С. 8–12.
17. *Дутчак Я. И.* Рентгенография жидких металлов. – Львов, Вища школа, 1977.
18. *Белащенко Д. К.* Структура жидких металлов и сплавов. – М: Металлургия, 1985.
19. *Романова А. В.* Некоторые вопросы исследования структуры жидких металлов и сплавов // Металлофизика. К: Наукова думка,1971. 36, №6. С.3-14.
20. *Waseda Y.* The structure of Liquids. Amorphous Solids and Solid Fast Ion Conductors//Progr. Mater. Science. 1981. Vol.26. P.1-122.
21. *Островский О. И., Григорян В. А., Вишкарев А. Ф.* Свойства металлических расплавов.- М.: Металлургия, 1988.
22. *Данилов В. І.* Вибрані праці. – К.: Наукова думка,1971.
23. *Ершов Г. С., Черняков В. А.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
24. *Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Казимиров В. Н.* Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. - М.: Металлургия, 1983.

25. *Мокшин А. В., Хуснутдинов Р. М., Новиков А. Г., Благовещенский Н. М., Пучков А. В.* Ближний порядок и динамика атомов в жидком галлии// ЖЭТФ. 2015. Том 148 (5). с. 947-965.
26. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей/ Я. И. Френкель. Ленинград: Наука, 1975.
27. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных твердых тел/ А. Ф. Скрышевский. Москва: Высшая школа, 1980.
28. *Харьков Е. И.* Физика жидких металлов/ Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е Федоров. Киев: Вища школа, 1979.
29. *Yagafarov O. F., Katayama Y., Brazhkin V. V., Lyapin A. G., and Saitoh H.* Energy dispersive x-ray diffraction and reverse Monte Carlo structural study of liquid gallium under pressure// Phys. Rev. 2012. B 86. 174103.
30. *Bererhi A., Bizid A., Bosio L., Cortes R., Defrain A. and Segaud C.* X-ray diffraction study on liquid and non crystalline solid gallium, bismuth and mercury//Journal de Physique Colloques. 1980. (C8). P. 41.
31. *Манов В. П.* Металлы/ В. П. Манов, С. И. Попель. Изв. АН СССР. 1978. № 2. с. 68-78.
32. *Белащенко Д. К.* Металлы/ Д. К. Белащенко Изв. АН СССР, 1983, № 2 54-61 с.
33. *Наберухин Ю. И.* Что такое структура жидкости// Журнал структурной химии. 1981. т22 №6. 62-80 с.
34. *Canessa E., Mariani D.F., Vignolo J.* Structure of Non-Simple Liquid Metals// Phys. Stat. Sol. 1984.Vol. 124 N2. P. 465-472.
35. *Mon K. K., Ashcroft N. W., Chester G. V.* Core polarization and the structure of simple metals//Phys. Rev. 1979. B19 N10. P. 5103-5122.
36. *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.

37. *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.
38. *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.
39. *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.
40. *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.
41. *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.
42. *Барьяхтар В. Г.* О механизме теплового расширения жидких металлов / Л. Е. Михайлова, А. Г. Ильинский // ЖЭТФ. 1989. Т. 95 вып. 4. С. 1404 – 1411.
43. *Cohen M. N.* Molecular transport in Liquids and Glasses / M. N. Cohen, Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31 №5. P. 1164 - 1169.
44. *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.
45. *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.
46. *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.

47. *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.
48. *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.
49. *Krebs H.* Electrical conductivity and chemical bonding in crystalline, glassy and liquid phases // J. Non - Cryst. Solids. 1969. V. 1 №6. P. 455 – 473.
50. *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.
51. *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.
52. *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.
53. *Вилсон Д. Р.* Структура жидких металлов и сплавов // Пер. с англ. М., «Металлургия». 1972.
54. *Frenkel Ya.* Kinetic theory of liquids. Dover, 1955.
55. *Jakse N., & Pasturel A.* Excess Entropy Scaling Law for Diffusivity in Liquid Metals//Scientific Reports. 2016. Vol. 6(1). P. 1-11.
56. *Chung-Chin T., Jien-Wei Y., Tao-tsung S. et al.* On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1—5.
57. *Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L.* Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi$_x$ alloys // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 357—362.

58. *Chung-Jin T., Yu-Liang C., Swe-Kai C. et al.* Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements //Metal. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A, № 4. P. 881—893.
59. *Pogrebnjak A. D., Bagdasaryan A. A., Yakushchenko I. V., & Beresnev V. M.* The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. Russian Chemical Reviews. 2014. 83(11). P. 1027–1061.
60. *Глазов В. М., Айвазов А. А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980.
61. *Tsao T.-K. et al.* On The Superior High Temperature Hardness of Precipitation Strengthened High Entropy Ni-Based Alloys // Adv. Eng. Mater. 2017. Vol. 19, № 1. P. 1600475.
62. *Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K.* Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys// Adv. Eng. Mater. 2008. 6. P. 534.
63. *Dong Y. et al.* Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys // Intermetallics. 2014. Vol. 52. P. 105–109.
64. *Poletti M.G., Battezzati L.* Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // Acta Mater. 2014. Vol. 75. P. 297–306.
65. *Mann J.B., Meek T.L., Allen L.C.* Configuration energies of the main group elements // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122, № 12. P. 2780–2783.
66. *Tomilin I.A., Kaloshkin S.D.* High entropy alloys semi-impossible regular solid solutions // Mater. Sci. Tech. 2015. Vol. 31, № 10. P. 1231–1234.
67. *Koo J., Lee C., Hong S.J., Kim K.S., Lee H.M.* Microstructural discovery of Al addition on Sn-0.5Cu-based Pb-free solder design// J. Alloys Compd. Vol. 650 2015. P. 106-115.
68. *Shnawah D.A., Sabri M.F.M., Badruddin I.A., Said S.B.M., Bashir M.B.A., Sharif N.M., Elsheikh M.H.* Study on coarsening of Ag_3Sn intermetallic

compound in the Fe-modified Sn-1Ag-0.5Cu solder alloys//J. Alloys Compd. Vol. 622. 2015. P. 184-188.

69. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993.

70. *V'yukhin V. V., Chikova O. A. & Tsepelev V. S*. Surface tension of liquid high-entropy equiatomic alloys of a Cu–Sn–Bi–In–Pb system//Russian J. of Phys. Chemistry A. 2017. Vol. 91. P. 613-616.

71. *Eustathopoulos N*. Temperature coefficient of surface tension for pure liquid metals / N. Eustathopoulos, B. Drevet, E. Ricci // Journal of Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 268–274.

72. *Алчагиров Б. Б.* Поверхностное натяжение индия. Методы и результаты исследований / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Д.З. Элимханов // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 941-960.

73. *Карашаев А. А., Задумкин С. Н., Кухно А. И.* О поверхностном натяжении галлия и его температурная зависимость // ЖФХ. 1968. Т. 41, №3. С. 654–658.

74. *Ниженко З. И., Еременко В. Н., Скляренко Л. И.* Температурная зависимость свободной поверхностной энергии и плотности жидкого галлия // Укр. хим. журн. 1965. № 6. С. 559–563.

75. *Тимофеевичева О. А., Пугачевич П. П.* Температурная зависимость поверхностного натяжения галлия // ДАН СССР. 1960. Т. 134, №4. С. 840–843.

76. *Chabra R. P.* Surface tension of liquid metals: a predictive approach // High Temp. High. Pressures. 1990. V. 22. P. 171–173.

77. *Abbaschian G. I.* Surface tension of liquid gallium // Less. Common Metals. 1975. V. 40, No. 3. P. 329–333.

78. *Майборода В. П.* Исследование поверхности галлия при плавлении / Расплавы. 1991. №3. С. 117–121.

79. *Dogan A., Hüseyin A.* Calculation of the surface tension of liquid Ga-based alloys// Philosophical magazine. 2018. Vol. 98 (13). P.1170-1185.
80. *Куршев О. И.* Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона легкоплавких металлов и сплавов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. — Нальчик: КБГУ, 2005.
81. *Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниев Д. Т.* Исследование поверхностного натяжениям и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1979. №1. С. 82–85.
82. *Коков М. Б.* Измерение поверхностного натяжения металлов и сплавов в инерционном поле // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ,1980. С. 110–118.
83. *Амашукели М. Д., Каратаев В. В., Кекуа М. Г.* Межфазное натяжение расплавов–растворов бинарных систем InAs–In(As) и GaAs– Ga(As) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17, №2. 2126-2129 с.
84. *Konig U., Keck W.* Measurement of the surface tension of gallium and indium in a hydrogen atmosphere by the sessile drop method // J. Lesscommon metals. 1983. V. 90, №2. P. 299–303.
85. *Саввин В. С., Вигаев В. П., Кислицына Н. Н., Колесникова И. М.* Поверхностное натяжение расплавов системы индий–кадмий // Изв. АН СССР. Сер. металлы. 1985. №2. С. 57–59.
86. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справ. М.: Металлургия, 1981.
87. *Tanaka T., Nakamoto M., Oguni R., Lee J., and Hara S.* Measurement of the surface tension of liquid Ga, Bi, Sn, In and Pb by the constrained drop method// Z. Metallkd. 95. 2004. P. 818–822.
88. *Egry I., Ricci E., Novakovic R. and Ozawa S.* Surface tension of liquid metals and alloys –recent developments// Advan. Colloid and Interface Sci. 159. 2010. P. 198–212.

89. *Aune R., Battezzati L., Brooks R., Egry I., Fecht H.-J., Garandet J.-P., Hayashi M., Mills K. C., Passerone A., and Quested P. N.* Thermophysical properties of IN738LC, MM247LC and CMSX-4 in the liquid and high temperature solid phase// Superalloys 718. 2005. P. 625–706.

90. *Aune R., Seetharaman S., Battezzati L., Egry I., Schmidt-Hohagen F., Etay J., Fecht H., Wunderlich R., Passerone A., and Ricci E.* Surface tension measurements of Al–Ni based alloys from ground-based and parabolic flight experiments: Results from the thermolab project// Microgravity Sci. Technol. 2006. 18. P. 73–76.

91. *Wunderlich R., Fecht H. J., Egry I., Etay J., Battezzati L., Ricci E., Matsushita T., and Seetharaman S.* Thermophysical properties of a Fe–Cr–Mo alloy in the solid and liquid phase// Steel Res. Int. 2012. 83. P. 43–54.

92. *Battezzati L. and Baldissin D.* The ThermoLab Project: thermophysical properties of superalloys//High Temp. Mater. Processes. 2008. 27. P. 423–428.

93. *Amore S., Valenza F., Giuranno D., Novakovic R., Dalla Fontana G., Battezzati L., and Ricci E.* Thermophysical properties of some Ni-based superalloys in the liquid state relevant for solidification processing// J. Mater. Sci. 2016. 51. P. 1680–1691.

94. *Ricci E., Nanni L., Vizza M., and Passerone A.* Dynamic surface tension measurements of liquid metals// Proceedings of international conference on high temperature capillarity, 1997, pp. 188–193.

95. *Ricci E., Lanata T., Giuranno D., and Arato E.* The effective oxidation pressure of indium– oxygen system//J. Mater. Sci. 2008. 43. 2008. P. 2971–2977.

96. *Yuan Z., Fan J., Li J., Ke J., and Mukai K.* Surface tension of molten bismuth at different oxygen partial pressure with the sessile drop method// Scand. J. Metall. 2004. 33. P. 338–346.

97. *Yuan Z. F., Mukai K., Takagi K., Ohtaka M., Huang W. L., and Liu Q. S.* Surface tension and its temperature coefficient of molten tin determined with

the sessile drop method at different oxygen partial pressures// J. Colloid Interf. Sci. 2002. 254. P. 338–345.

98. *Fiori L., Ricci E., and Arato E.* Dynamic surface tension measurements on molten metaloxygen systems: model validation on molten tin// Acta Mater. 2003. 51. P. 2873–2890.
99. *Kaptay G. and Papp Z.* On the Concentration Dependence of the Surface Tension of Liquid Metallic Alloys Theoretical Basis// Journal of Forensic Research. 2015. Vol. 6(5). P. 1-3.
100. *Herlach D. M.* Phase Transformations in Multicomponent Melts. Weinheim, 2008.
101. *Русанов А. И.* О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией// Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 700-703.
102. *Матюхин С. И., Фроленков К. Ю., Антонов О. Н., Игошин В. М.* Поверхностное натяжение и адгезионные свойства тонкопленочных покрытий // Пленки и покрытия. Труды 6-й Международной конференции «Пленки и покрытия - 2001». – Спб.: Изд. СПбГТУ, 2001. – С. 577-581.
103. *Fowler R. H.* Proc. Roy. Soc. A159, 1937.
104. *Born M. & Green H. S.* Proc. Roy. Soc. A 190, 1947a.
105. *Born M. & Green H. S.* Proc. Roy. Soc. A, 191, I947b.
106. *Попель С. И.* Теория металлургических процессов. Итоги науки и техники./ Попель С. И. М.: ВИНИТИ, 1971.
107. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К.Семенченко. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1957.
108. *Попель С. И.* Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель - М.: Металлургия, 1994.
109. *Алчагиров Б. Б.* Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - М.: ИВТАН СССР. 1991. №3(89). №4(90). С.180.

110. *Živković D., Katayama I., Gomidželović L., Manasijević D., and Novaković R.* Comparative thermodynamic study and phase equilibria of the Bi–Ga–Sn ternary system// Int. J. Mater. Res. 2007. 98. P. 1025–1030.
111. *Akashev L. and Kononenko V.* Optical properties of liquid gallium–indium alloy// Tech. Phys.1998. 43. P. 853–854.
112. *Silverman I., Arenshtam A., Kijel D. and Nagler A.* High heat flux accelerator targets cooling with liquid-metal jet impingement// Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 241. 2005. P. 1009–1013.
113. *Liu S., Sun X., Hildreth O. J., Rykaczewski K.* Design and characterization of a single channel two-liquid capacitor and its application to hyper elastic strain sensing// Lab Chip. 2015. 15. P. 1376–1384.
114. *Kramer R. K., Majidi C., Wood R. J.* Masked deposition of gallium-indium Alloys for liquid-embedded elastomer conductors// Adv. Funct. Mater. 2013. 23. P. 5292–5296.
115. *Khan M. R., Trlica C., Dickey M. D.* Recapillarity: electrochemically controlled capillary withdrawal of a liquid metal alloy from microchannels// Adv. Funct. Mater. 2015. 25. P. 671–678.
116. *Ma K., Liu J.* Liquid metal cooling in thermal management of computer chips// Front. Energy Power Eng. Chin. 2007. 1. P. 384–402.
117. *Нальгиев А. Г.* Исследование поверхностного натяжения, плотности и работы выхода электрона некоторых двойных металлических систем: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1975.
118. *Кононенко В. Н., Яценко С. И., Сухман Л. Я.* Поверхностные свойства сплавов In–Ga и In–Sn // ЖФХ. 1972. Т. 46. С. 1589–1590.
119. *Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Shevchenko N., Eckert S.* Electrophysical and structure-sensitive properties of liquid Ga–In alloys// Int. J Mater. Research. 2015. 106. P. 66–71.
120. *Ofitserov A., Pugachevich P., Kuznetsov G. and Kuzmina G.* Surface tension of tin-gallium alloys// Izv. Vuz. Tsvetnaya Met. 1968. 2. P. 130–132.

121. *Predel B., Eman A.* The molar volume and densities of liquid alloys of the Ga-In, Ga-Sn, In-Bi, In-Pb, In-Sn and In-Tl// J. Less-Common. Met. 1969. 18. P. 385–397.
122. *Novakovic R. and Zivkovic D.*Thermodynamics and surface properties of liquid Ga-X (X=Sn, Zn) alloys// J. Mater. Sci. 2005. 40. P. 2251–2257.
123. *Gancarz T.* Density, surface tension and viscosity of Ga-Sn alloys// J. Mol. Liq. 2017. 241. P. 231–236.
124. *Хоконов Х. Б., Задумкин С. Н., Алчагиров Б. Б. и др*. Исследование поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности бинарных систем галлия с индием, висмутом и кадмием // Журн. изв. СКНЦ ВШ. Естеств. науки. 1973. №2. С. 60–65.
125. *Хоконов Х. Б.* Работа выхода электрона и поверхностное натяжение бинарных систем галлий-индий и галлий-висмут // Электрохимия. 1974. Т. 10, вып. 6. С. 911-916.
126. *Tanaka T., Matsuda M., Nakao K., Katayama Y., Kaneko D., Hara S., Xianran X. and Zhiyu Q.* Measurement of surface tension of liquid Ga-base alloys by a sessile drop method// Z. Metall. 2001. 92. P. 1242–1246.
127. *Дадашев Р. Х.* Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев// М.: Физматлит, 2007.
128. *North D. M.* An X-ray transmission difractometer with a higth temperature camera for the study of liquids. // J. Appl. Cryst. 1969.V 2. 149. P. 149 – 155.
129. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика/ А. Гинье // М.: Издательство физико–математической литературы, 1963.
130. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л. И. Миркин// М.: Издательство физико-математической литературы, 1961.
131. *Романова А. В.* Некоторые вопросы исследования структуры жидких металлов и сплавов // Металлофизика: Респ. межвед. сб. – Киев: Наукова думка, 1971. №36. С. 3-14.

132. *Cromer D. T., Waber J. T.* The Computation of Atomic Scattering Factors // Acta Cryst. 1965. V.18, №5. P. 104-108.
133. *Cromer D. T., Libermann D.* Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors of X-Rays // J. Chem. Phys. 1970. V.53, №5. P. 1891-1898.
134. *Калашников В. И.* Детекторы элементарных частиц // Наука. 1966.
135. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкости / В. И. Данилов // Киев. Изд – во АН УССР. 1956.
136. *Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э. А. Пастухов, Н. А. Ватолин // М.: Наука, 1980.
137. *Барьяхтар В. Г.* О механизме теплового расширения жидких металлов / Л. Е. Михайлова, А. Г. Ильинский // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. вып. 4. С. 1404 – 1411.
138. *Keene B. J.* Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // International Materials Reviews. 1993. V. 38, No 4. P. 157-192.
139. *Русанов А. И.* Межфазная тензометрия / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994.
140. *Іващенко Ю. М.* Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі/ Ю. М. Іващенко, В. Н. Єременко. – Київ: Наукова думка, 1972.
141. *Берг Л. Г.* Введение в термографию / Л. Г. Берг. – 2-е изд., доп. – Москва: Наука, 1969.
142. *Кошевник А. Ю., Кусаков М. М., Лубман Н. М.* Об измерении поверхностного натяжения жидкостей по размерам лежащей капли// Журнал физической химии. 1953. Т. 27. № 12. С. 1886–1890.
143. *Уэндландт У. У.* Термические методы анализа / пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. – Москва: Мир, 1978.
144. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / пер. с англ. под ред. И. В. Архангельского [и др.]. – Москва: Мир, 1987.

145. *Топор Н. Д.* Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
146. *Пилоян Г. О.* Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилоян. – Москва: Наука, 1964.
147. *Pan X.* Medium-Range Order Structure Clusters in Cu-12% Al Elloys Melt // Acta Phys-Chim Sin. 2001. V.17. №8. P. 708-712.
148. *Рожиница Е. В. и др*. Взаимосвязь структурного состояния твердых и жидких сплавов Al-Co// Расплавы. 2002. № 5. С. 36-41.
149. *Mudry S., Halchak V., Korolyshyn A., Kulyk Y., Lutchyshyn T.* The structure and chemical bonding in metallic melts// Molecular Physic Reports. 2002. Vol.36. P. 17-21.
150. *Білик Р. М.* Мікронеоднорідна структура рідкого індію/Р. Білик, У. Людкевич//Вісник ЛНУ ім. Івана Франка. Сер. Фіз. 2016. Вип. 52. С.34-41.
151. *Білик Р.* Термодинамічні властивості та структура рідких розплавів індію і галію// Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2017. Вип. 54, с. 30-36.
152. *Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U.* The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium//Physics and Chemistry of Liquids. 2017. Vol. 55 (2). P. 254-263.
153. *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.
154. *Юркевич Н. П.* Ближний порядок и структурные перестройки в расплавах системи Al-Si//Неорганичиские материалы. 2002. Т. 38 (2). С. 243-246.
155. *Cohen M. N.* Molecular transport in Liquids and Glasses / M. N. Cohen, Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31, №5. P. 1164 - 1169.

156. *Жукова Л. А*. Строение металлических жидкостей: Учебное пособие. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002.
157. *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.
158. *Сумм Б. Д.* Самоорганизация в поверхностном слое жидких металлов// 3-Международная конференция «Химия высокоорганизованых веществ и научные основы нанотехнологии». Автореферати докладов, Санкт-Петербург, 2001. СПбГУ. 2001. С. 87-88.
159. *Путинцев Н. М., Путинцев Д. Н*. Исследование структурных свойств жидких инертных газов// Доклады РАН. 2001. Вып. 379 (6). С. 785-787.
160. *Cheng S*. Mechanism of microthermal compression of atomic clusters in metal melts //Rare Metal Materials and Engineering. 2010. Vol. 39 (2). C. 219-223.
161. *Tsai K. H., Wu Ten-Ming, and Shiow-Fon Tsay*. Revisiting anomalous structures in liquid Ga// The Journal of Chemical Physics. 2010. Vol. 132 (3). P. 1-7.
162. *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.
163. *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.
164. *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.
165. *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.

166. *Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U., Winczewski S.* Structure and thermal expansion of liquid bismuth// Materials Science-Poland. 2015. Vol. 33 (4). P. 767-773.
167. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2. – М.: Машиностроение, 1997.
168. *Дутчак Я. И., Клым Н. М.* О характере распределения атомов в сложных расплавленных эвтектических сплавах// ФММ. 1965. Т.19(1). С. 137.
169. *Mudry S., Shtablavyi I., Shcherba I.* Liquid eutectic alloys as a cluster solutions// Archives of Materials Science and Engineering 34 (1), P. 14-18.
170. *Білик Р. М.* 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. Вип. 23(2). С. 2998(10).
171. *Дутчак Я. И., Френчко В. С., Клым Н. М., Мудрый С. И.* Особености строения и характер межатомного взаимодействия в эвтектических расплавах *Ag-Tl* и *Te-Tl*// Укр. физ. журн. 1979. Вып. 24 № 6. С. 762-765.
172. *Клым Н. М., Мудрый С. И., Петрук А. А.* Ближний порядок в расплавах системы *Pb-Cd*// Изв. вузов. Физика. 1982. № 8. С.109-111.
173. *Inui M.* Structural study of liquid Bi-Ga Alloys with Miscibility gaps / M. Inui, S. Takeda// J. of Physical Society of Japan. 1992. V.61. P. 1585-1689.
174. *Корчагин А. И.* О механизме диффузии в жидких металлах и определение коэффициетов диффузии// Физика и химия обработки материалов. 1979. Вып. 5. С. 43-46.
175. *Баум Б. А.* Металличиские жидкости. – М.: Наука, 1979.
176. *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, Athens, 31 August -7 September, Greece, 2019. p. 45.

177. *Plevachuk Y., Brillo J., Yakymovych A*. AlCoCrCuFeNi-based high-entropy alloys: correlation between molar density and enthalpy of mixing in the liquid state//Metallurgical and Materials Transactions. 2018. A 49 (12), P. 6544-6552.
178. *Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., & Lu Z. P*. Microstructures and properties of high-entropy alloys//Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
179. *Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor Dh., Chan E. H., George E. P., Ritchie R. O.* A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications// 2014. Vol. 345(6201). P. 1153-1158.
180. *Ye Y. F., Wang Q., Lu J., Liu C. T., Yang Y.* Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule// 2015. Vol. 104. P. 53-55.
181. *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.
182. *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.
183. *Yang C., Zhou S., Lin S., & Nishikawa H.* A Computational Thermodynamics-Assisted Development of Sn-Bi-In-Ga Quaternary Alloys as Low-Temperature Pb-Free Solders// Materials. 2019. Vol. 12. P. 631-647.
184. *Yoon S. W., Soh J. R., Lee H. M., & Lee B.-J.* Thermodynamics-aided alloy design and evaluation of Pb-free solder, Sn-Bi-In-Zn system// Acta mater. 1997. Vol. *45*. p. 951-960.
185. *Hultgren R., Orr R. L., Anderson Ph. D., Kelley K. K.* Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. – New York-London, 1963.

186. *Mudry S., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Shtablavyi I.* The structure and viscosity features in In–Bi near-eutectic melts// Physics and Chemistry of Liquids. 2007. Vol. 45 (6). P. 675-681.

187. *Shtablavyi I., Mudry S., Liudkevych U.* Structure and thermal expansion mechanism of liquid InBi compound// Metall Mater. 2017. Vol. 55. P. 351-356.

188. *Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U.* Structure evolution and entropy changes of $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ liquid alloy//Physics and Chemistry of Liquids. 2020. Vol. 58 (3). P. 325-336.

189. *Bilyk R.* Thermodynamic properties of metallic atom-cluster mixtures/ *R. Bilyk, S. Mudry* //Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials 6 May 2016, Cracow, Poland. P. P21.

190. *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.

191. *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.

192. *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. 34-38.

193. *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.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

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.

Матеріали конференцій, які індексовані у міжнародних наукометричних базах Scopus та Web of Science:

1. *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.

Праці, опубліковані у збірниках матеріалів або тез доповідей всеукраїнських і міжнародних конференцій:

1) *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.
2) *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.
3) *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.
4) *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.
5) *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.
6) *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.
7) *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.

8) *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.
9) *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.
10) *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.