МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Людкевич Уляна Іванівна

УДК 539.266+669-1

ВІЛЬНИЙ ОБ'ЄМ І СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ

01.04.13 – фізика металів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис

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

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

Офіційні опоненти:

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

доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович
завідувач кафедри фізики металів Запорізького національного університету

Захист відбудеться «2» липня 2018 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

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

Автореферат розісланий « 31 » травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, доцент А. А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обгрунтування вибору теми дослідження. Теплофізичні властивості металевих розплавів є актуальними темами досліджень у сучасній фізиці та матеріалознавстві. У порівнянні з твердими сплавами механізм теплового розширення у рідкому стані, а особливо його взаємозв'язок зі структурою ближнього порядку, залишаються ще мало вивченими. На сьогодні немає систематичних досліджень, які б розкривали цю проблему і тому подальші вивчення механізму теплового розширення розплавів сприятимуть розвитку фундаментальних знань про рідкий стан речовини. Якщо для кристалічних фаз зміна параметра елементарної комірки з температурою однозначно пов'язана зі зміною середньої густини і макроскопічних розмірів, то для рідкого стану такої однозначності немає і зв'язок між параметрами ближнього порядку і макроскопічними характеристиками є набагато складніший.

Для досліджень були вибрані In, Sn, Ga та Bi, які є проміжними елементами від металів до напівпровідників, а також їхні подвійні сплави (InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$), які вивчались методами Х-променевої дифракції та комп'ютерного моделювання.

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

Мета і завдання дослідження. Головною метою дисертаційної роботи є вивчення температурних залежностей структури ближнього порядку однокомпонентних розплавів з різним ступенем металічності та їхніх сплавів з різним типом діаграми фазової рівноваги та знаходження взаємозв'язку між структурними змінами в межах першої координаційної сфери, вільним об'ємом та макроскопічним значенням коефіцієнта термічного розширення.

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

1. Провести дослідження структури рідких напівметалів третьої, четвертої та п'ятої груп періодичної таблиці елементів з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi) та сплавів на їх основі InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ методом дифракції Х-променів у широкому інтервалі температур.
2. З отриманих експериментальних структурних факторів (СФ) та парних кореляційних функцій (ПКФ) оцінити основні структурні параметри, побудувати їх температурні залежності та розрахувати коефіцієнти термічного розширення,

провести їх сумісний аналіз зі встановленням механізму теплового розширення і впливу вільного об’єму в рідких металах In, Sn, Ga, Bi та сплавах InBi, $Sn_{57}Bi_{43}$, $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

3. Використовуючи обернений метод Монте-Карло (ОМК), побудувати тривимірні атомні моделі досліджуваних розплавів та використати їх для опису температурних залежностей структурних параметрів.
4. Обгрунтувати можливість використання теорії вільного об’єму для опису процесу термічного розширення розплавів.

Об’єктом дослідження є механізм термічного розширення та мікро-неоднорідна будова металевих розплавів.

Предметом дослідження є температурна залежність структурних параметрів рідких металів, In, Sn, Ga, Bi та утворюваних ними розплавів - сполуки InBi, евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ і сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ з незмішуванням у рідкому стані, а також залежність їхнього коефіцієнта термічного розширення від температури з урахуванням особливостей зміни вільного об'єму.

Методами досліджень є метод високотемпературної Х–променевої дифрактометрії, обернений метод Монте–Карло, метод статистично – геометричного аналізу атомних конфігурацій.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

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

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

задовільних фізико-хімічних властивостей дають змогу успішно використовувати їх як компоненти безсвинцевих припоїв.

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

Спільно з науковим керівником обрано напрям досліджень, поставлено мету та основні завдання дисертаційної роботи, а також проведено аналіз та обговорення одержаних результатів.

Отримані результати подані та опубліковані у співавторстві [1 – 7]. Дисертантом у роботах [1, 3] особисто проведено дослідження методом Х-променевої дифрактометрії, а у роботах [2, 4, 5] експериментальні дослідження доповнені результатами комп'ютерного моделювання. У роботах [6, 7] проводився аналіз експериментально отриманих дифракційних кривих досліджуваних розплавів. Підготовка матеріалів до опублікування проводилась разом зі співавторами наукових публікацій. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що включені до дисертації представлено на таких конференціях і семінарах: 6th International Conference physics of liquid matter: modern problems (Kyiv, Ukraine, 2014);The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'15 (Zakyntos, Greece, 2015); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2015 (Львів, Україна, 2015); The XXth international seminar on physics and chemistry of solids (Lviv, Ukraine, 2015); Науково – технічна конференція « Мікро - та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент » Interpor`15 (Львів, Україна, 2015); The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14 (Camerino. Italy, 2015); Workshop on current problems in physics (Lviv, Ukraine, 2016); The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16) (Bonn - Bad Godesberg, Germany, 2016); The 13th conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'16 (Swornegacie, Poland, 2016); Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, Ukraine, 2017).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 7 журнальних статтях, матеріалах конференції, та 10 тезах конференцій.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, методичного розділу, 3 розділів оригінальних досліджень, висновків і списку використаних літературних джерел. Робота містить 163 сторінок, 1 таблицю та 88 рисунків. Список використаних джерел складається із 154 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі систематизовано результати досліджень температурної зміни структури ближнього порядку рідких металів і їх зв'язок із термічним

розширенням. Незважаючи на широкий спектр досліджень структури рідких металів, мало уваги зверталося на механізм їх термічного розширення на атомному рівні. В більшості випадків коефіцієнт розширення визначали за температурними залежностями густини, що давало усереднене значення цієї величини. Важливо відзначити, що існуючі результати досліджень не дають змоги встановити якісного та кількісного взаємозв'язку між температурною залежністю параметрів ближнього порядку і механізмом теплового розширення та макроскопічними його характеристиками. В даній роботі температурний коефіцієнт об'ємного розширення визначали за температурною залежністю основних структурних параметрів, що крім того дало змогу детальніше оцінити характер структурних перетворень досліджуваних металів та їхніх сплавів при плавленні.

Зроблено літературний огляд даних про дослідження структурно-чутливих властивостей металевих розплавів та їх зв'язок зі структурними перетвореннями та процесом зміни вільного об'єму. Обгрунтовано, що прийняття до уваги відомостей про вільний об'єм, дає змогу детальніше описати і пояснити поведінку рідких металів при температурах, вищих за температуру плавлення. Наявність вільного об'єму, який входить до складу атомних комплексів, визначає топологічні і композиційні характеристики рідкого й аморфного станів.

У другому розділі описано особливості вивчення структури металевих розплавів методами дифракції Х-променів та обґрунтовано, що для повнішого вивчення структурних змін та для детальнішої оцінки механізму термічного розширення за допомогою дифракційних методів слід провести порівняння отриманих результатів з даними, які дають методи комп'ютерного моделювання і, зокрема, обернений метод Монте–Карло.

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

У третьому розділі представлено результати Х-променевого дослідження температурних змін структури ближнього порядку рідких In, Sn, Ga, Bi, а також результати розрахунків коефіцієнтів термічного розширення (КТР) зі структурних параметрів.

Структура рідкого In досліджувалась в температурному інтервалі від 440К до 940К. З аналізу парних кореляційних функцій встановлено, що відмінність профілю головного максимуму від кривої Гауса не дає змоги використовувати лише зміну положення піка для оцінки термічних характеристик. Тому поряд з аналізом найбільш імовірних відстаней використовувались середньоарифметичні і середньоквадратичні віддалі. Як видно з рис. 1, ці структурні параметри неоднаково змінюються у досліджуваному інтервалі температур. Зокрема, при температурах, нижчих за 650К спостерігається зменшення найбільш імовірних і середніх міжатомних відстаней, а при вищих температурах ці параметри зростають.

Зменшення міжатомних відстаней одночасно зі зменшенням густини можливе у разі збільшення вільного об'єму в рідині. Для детальнішого дослідження

спостережуваних змін структурних параметрів рідкого індію пораховувано коефіцієнти теплового розширення. КТР, розрахований з температурної залежності міжатомних відстаней до найближчих сусідів змінює свій знак з негативного на позитивний.

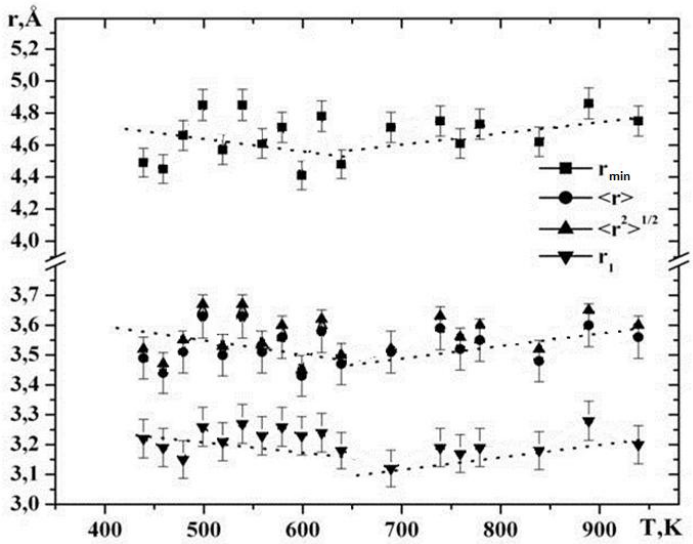

Рис. 1. Температурна залежність міжатомних відстаней рідкого In.

Такий параметр характеризує термічні властивості в межах ближнього порядку, тоді як макроскопічний КТР, який розрахований на основі температурної залежності густини, виявився позитивним у всьому досліджуваному діапазоні температур. Зазначена температурна залежність міжатомних відстаней і КТР дозволяють зробити припущення щодо структурних перетворень у рідкому індію, що викликані зміною температури. На основі отриманих результатів можна сказати, що ці зміни відбуваються в межах першої координаційної сфери і не можуть вважатися фазовим переходом. Однак, є зрозумілим, що зміни в ближньому оточенні зумовлюють перетворення в атомному розподілі також і на більших віддалях. Зазначені структурні перетворення можуть бути спричинені збільшенням вільного об'єму в розплаві при нагріванні до температури 640 К, а також структурними змінами, які спричинені деяким руйнуванням кластерної структури рідкого індію при вищих температурах.

Менша ступінь металічності хімічного зв'язку і більший вільний об'єм у порівнянні з індієм характерні олову. Аналізуючи температурну залежність головних міжатомних відстаней та розрахованих їх середніх значень для рідкого олова можна зауважити, що зі збільшенням температури після температури плавлення і аж до 900 К значення цих віддалей і радіуса першої координаційної сфери зменшуються. При цьому також зменшується і розмір кластера. Це дозволяє припустити, що при зменшенні розмірів структурних одиниць внаслідок температурного розупорядкування, відбувається зменшення відстаней до найближчих сусідів, що веде до від'ємного КТР розплаву в межах першої координаційної сфери. При зменшенні розмірів кластерів також може зростати вільний об'єм, а при ущільненні атомного розподілу внаслідок поступового руйнування залишкових направлених зв'язків він зменшуватиметься. Ці дві тенденції конкурують і суттєво впливають на значення КРТ.

При температурах, вищих за 900 К частка залишкових ковалентних зв'язків стає малою і вони не можуть забезпечити процес подальшого дроблення кластерів. За таких умов теплова енергія, яку отримує розплав при зростанні температури, вже призводить до зростання основних міжатомних відстаней у кластерах, що і відображається на отриманих експериментальних залежностях. Результатом таких змін на рівні ближнього порядку є зміна знаку КТР з негативного на позитивний (рис. 2). Це свідчить про те, що в межах ближнього порядку після плавлення

відбувається зменшення частки вільного об'єму у межах найближчих сусідів, а після досягнення певної температури вплив вільного об'єму стає не таким визначальним і термічне розширення в межах першої координаційної сфери наближається до відповідного середнього значення, оціненого з температурної залежності густини.

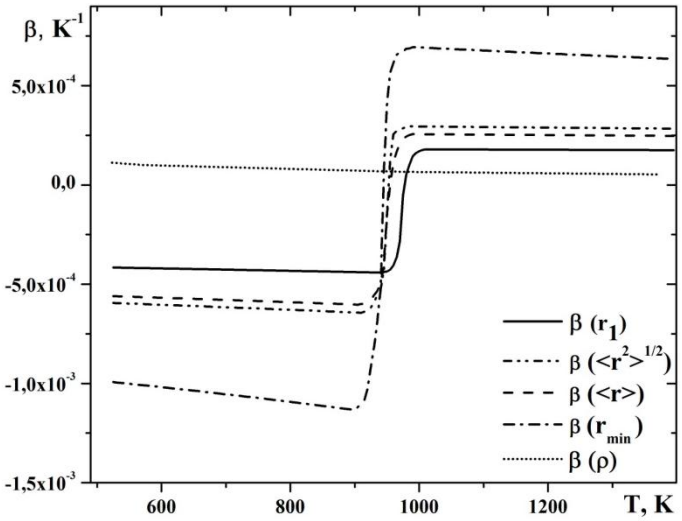

Рис. 2. Температурні залежності КТР рідкого Sn

Ступінь металічності галію зменшується порівняно з індієм і оловом, а його СФ також виявляє наплив на правій вітці головного максимуму так само, як і для рідкого олова.

Як видно з рис. 3, значення середньоквадратичної і середньоарифметичної відстаней є близькими і виявляють спочатку зростання, а після температури 825 К зменшення. Координаційне число з температурою зменшується, то з урахуванням залежностей середньої та середньоквадратичної віддалей можна стверджувати, що на першому температурному інтервалі має місце зростання вільного об'єму, тоді як на другому інтервалі він зменшується.

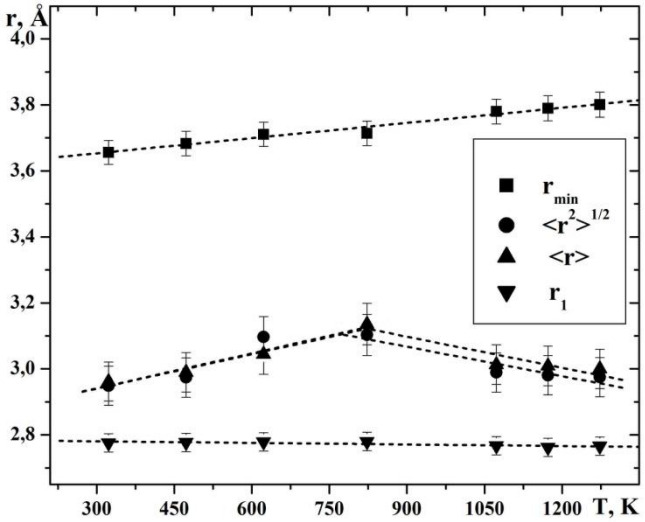

Рис.3. Температурні залежності головних міжатомних відстаней рідкого Ga.

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

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

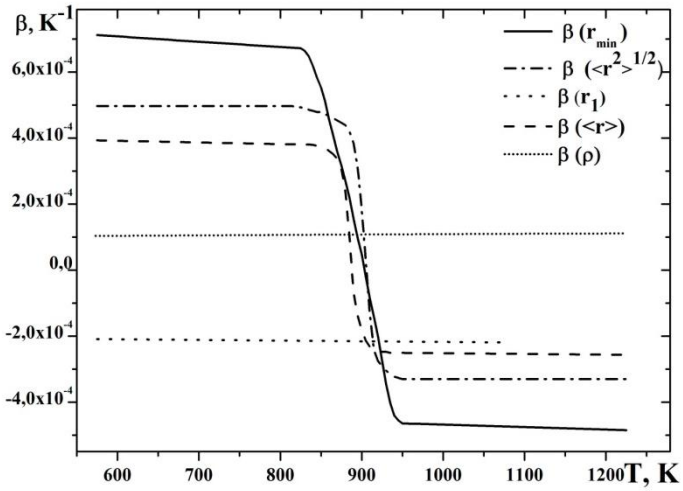

Рис.4. Температурна залежність коефіцієнта теплового розширення рідкого Bi.

Температурна залежність парних кореляційних функцій за різних температур була використана для оцінки коефіцієнта теплового розширення рідкого Bi. Цей елемент має ще меншу ступінь металічності хімічного зв'язку і нижче значення координаційного числа. Нашими дослідженнями встановлено, що існує два температурні діапазони з різним знаком цього параметру. Після плавлення в обмеженому температурному діапазоні КРТ є позитивним, а при вищих температурах стає негативним (рис. 4). Причинами такої поведінки є перебудова ближнього порядку при плавленні в більш щільне упакування атомів і збільшення атомного впорядкування в метастабільних кластерах, що могли утворитися в перегрітому стані.

На рис. 5 зображено розраховані нами значення частки вільного об'єму для досліджуваних розплавів в межах першої координаційної сфери з функції розподілу атомної густини.

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

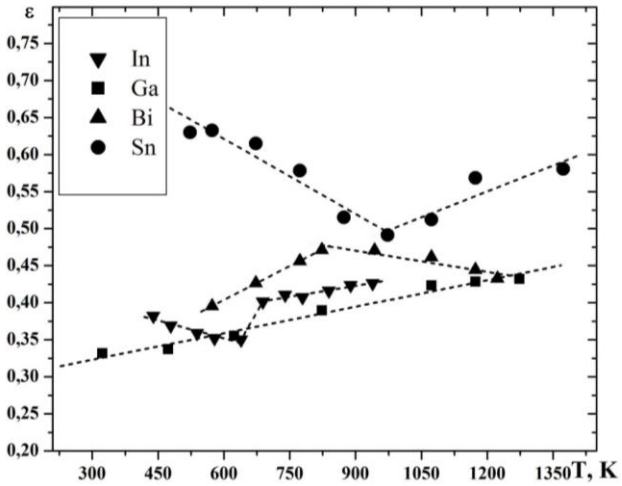

Рис. 5. Вільний об'єм у межах першої координаційної сфери для рідких In, Sn, Ga та Bi при різних температурах.

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

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

Плавне зростання вільного об’єму у межах першої координаційної сфери для рідких Ga та Bi узгоджується зі значним його зменшенням при плавленні і невеликим стрибком КТР при певних температурах. Також спільним для цих двох розплавів є те, що для них КТР при нижчих температурах є додатній, а потім стає від’ємний, тоді як у рідких індію та олова спостерігається протилежна поведінка. Особливістю цих двох елементів також є те, що у них ступінь металічності у рідкому стані також є меншою порівняно з оловом і особливо з індієм. Однак, для більш повного виявлення вказаних особливостей результати дифракційних досліджень необхідно доповнити даними комп’ютерного моделювання.

У четвертому розділі досліджено зв'язок структури з тепловими властивостями сплавів різного типу: сполуки InBi, евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ і сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ з незмішуванням у рідкому стані. Цікаво простежити, чи індивідуальні особливості досліджуваних напівметалів виявлятимуть себе в термічних властивостях у подвійних сплавах.

З огляду на кристалічну структуру сполуки InBi, в якій існують шари атомів вісмуту, можна припустити, що після плавлення деяка частина атомів вісмуту утворює кластери, які статистично розподілені в матриці рідкого In. З іншого боку також є можливим існування хімічно впорядкованих кластерів InBi, у яких атоми зв’язані ковалентним зв’язком.

Найбільш імовірні міжатомні відстані і координаційні числа для даного розплаву зменшуються з ростом температури. Тільки середньоарифметичні і середньоквадратичні відстані між атомами показують незначні відхилення від лінійності в околі температур 600 – 650 К. Середня кількість найближчих сусідів дуже мало залежить від температури і лише виявляє незначні флуктуації, починаючи від температури плавлення і до температури приблизно 600 К. Загалом спостерігається незначне лінійне зменшення середнього координаційного числа. Отримані температурні зміни основних параметрів структури пояснено значною температурною стабільністю хімічно впорядкованих кластерів Bi_n. Зі зростанням температури частина таких кластерів буде розпадатися і в розплаві змінюватиметься ступінь структурної мікронеоднорідності. Після руйнування кластерів Bi_n атоми вісмуту намагатимуться взаємодіяти з атомами індію, утворюючи інші хімічно впорядковані кластери типу InBi та In_2Bi. Спостережувані структурні перетворення рідкої сполуки InBi при нагріванні узгоджуються з висновками, зробленими на основі даних термодинамічних досліджень. Підвищення температури приводить до руйнування кластерів і формування більш гомогенного структурного і фазового стану розплаву.

Структурні зміни, що супроводжують процес плавлення і нагрівання, впливають на теплові властивості розширення рідкої сполуки InBi. Як можна побачити на рисунку 6, коефіцієнт теплового розширення, розрахований на основі температурної залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней, який розглянуто, як коефіцієнт теплового розширення в межах відстаней до сусідніх атомів, є негативним; в той час, як значення, розраховані на основі середніх

міжатомних відстаней і середньоквадратичних відстаней між атомами, близькі до нуля, що свідчить про збільшення щільності упаковки в межах першої координаційної сфери.

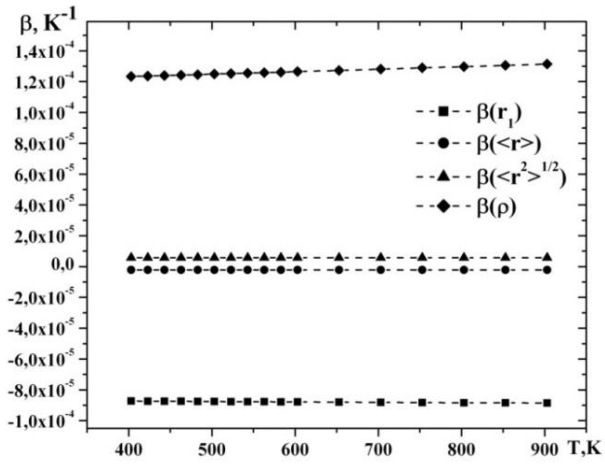

Рис. 6. Температурна залежність КТР для сплаву InBi.

Водночас, КТР, розрахований з температурної залежності густини розплаву, є позитивний. Таким чином, можна припускати, що скорочення міжатомних відстаней після плавлення і розширення розплаву можна розглядати як результат збільшення вільного об'єму в розплаві. Наше припущення узгоджується з «дірковою» теорією рідин Френкеля, Ейрінга та інших авторів, тобто, тепловий механізм розширення може бути пояснений як збільшення вільного об'єму «дірок», але без суттєвих змін міжатомних відстаней.

Результати розрахунку вільного об'єму в межах першої координаційної сфери для розплаву InBi (рис. 7) вказують на достатньо високе його значення і яке є вище, ніж відповідні значення для компонент сплаву In та Bi. Простежується деяке зниження вільного об'єму при невеликому зростанні температури, а при вищих температурах вільний об'єм на рівні найближчих сусідів дещо зростає. Такому зростанню сприяє також і те, що у даному випадку за умови формування хімічно впорядкованих кластерів може зростати частка вільного об'єму у міжкластерному просторі. Слід відзначити, що при цьому також можлива і трансформація вільного об'єму з рівня найближчих сусідів на рівень кількох координаційних сфер. Однак для перевірки цього припущення необхідно провести додаткові дослідження, зокрема комп'ютерне моделювання.

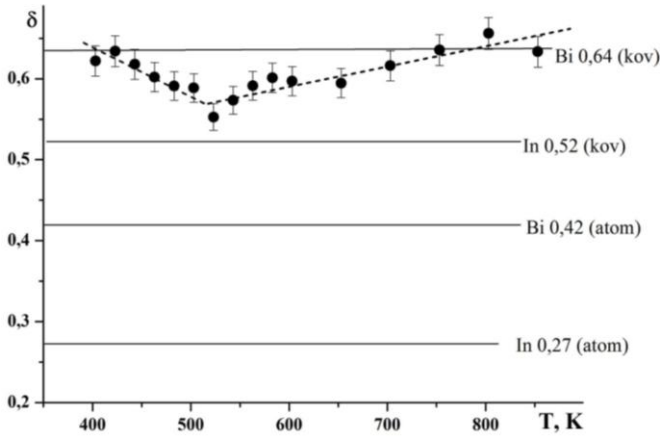

Рис. 7. Температурна залежність відносного вільного об'єму в розплаві InBi порівняно з вільним об'ємом кристалічної сполуки.

В результаті дослідження структури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ в широкому інтервалі температур (420-1120 К) встановлено немонотонну зміну значень міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери. Виявлено, що в околі температур 800-900 К відбувається зміна знаку температурної залежності як міжатомних відстаней, так і величин пов'язаних з ними – об'ємного коефіцієнта термічного розширення та вільного об'єму (рис. 8). Від'ємні значення мікроскопічного коефіцієнта термічного розширення вказують на ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери, в результаті чого

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

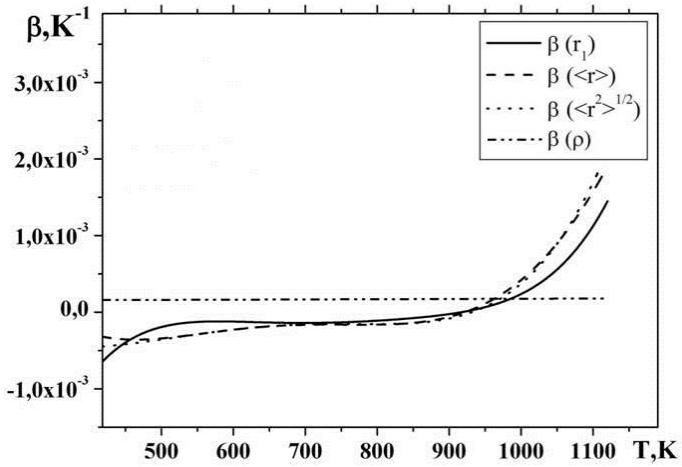

Рис. 8. Температурна залежність КТР рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$.

Тенденція до взаємодії атомів одного сорту, яка виявляється у розглянутому нами евтектичному сплаві $Sn_{57}Bi_{43}$ ще більше розвинута у сплавах системи Ga-Bi, яка належить до систем з незмішуванням у рідкому стані. В даній роботі проведено дослідження сплаву з вмістом 30 % ат. Bi.

Вплив вільного об'єму, який утворюється в процесі нагрівання, на процеси термічного розширення в розплаві $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ є більшим, ніж у розплавах чистих компонент, що підтверджується температурними залежностями обчислених КТР даного сплаву. КТР, отримані з середніх значень міжатомних віддалей, набувають від'ємних значень за вищих температур від 620 К (рис.9). Така особливість температурної залежності коефіцієнта термічного розширення свідчить про ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об'єму рідини в результаті термічного розширення. Такі зміни є можливими лише у випадку трансформації вільного об'єму в розплаві в межах найближчих сусідів.

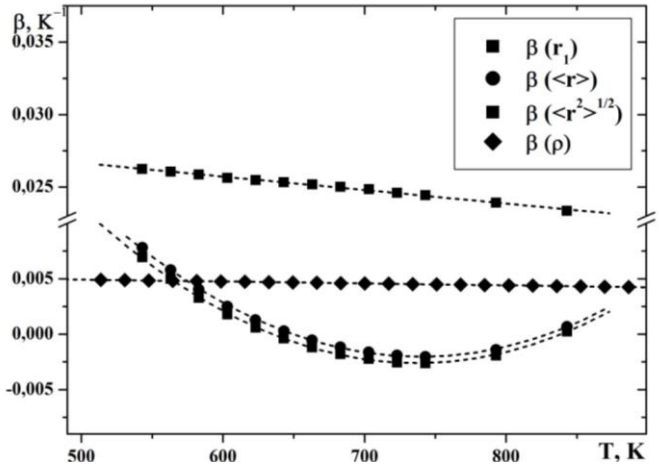

Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта теплового розширення сплаву системи Ga-Bi.

Як видно з рис. 10, температурна залежність вільного об'єму виявляє інтервал температур, у межах якого вільний об'єм приймає великі значення. Температурна ділянка цих значень співпадає з температурним інтервалом структурних перетворень вище критичної лінії розшарування на діаграмі стану Ga-Bi. Таким чином, перехід з двофазної зони в однофазну супроводжується змінами ближнього порядку, які пов'язані з трансформацією вільного об'єму в межах найближчих сусідів.

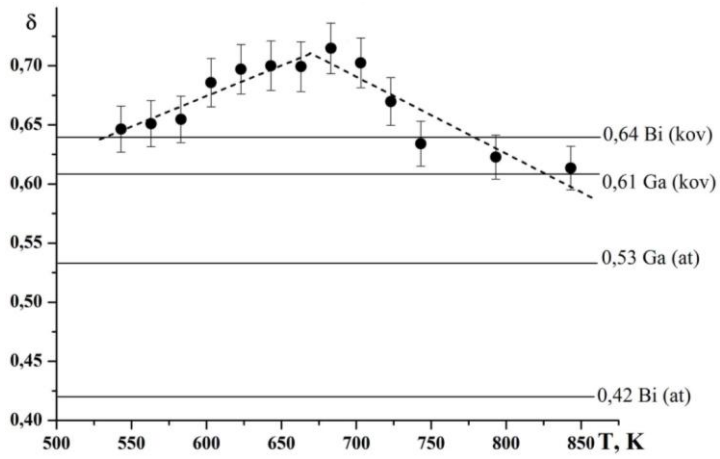

Рис. 10. Температурна залежність вільного об'єму в $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

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

У п'ятому розділі проведено аналіз зміни вільного об'єму та процесу термічного розширення металевих розплавів з використанням комп'ютерного моделювання.

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

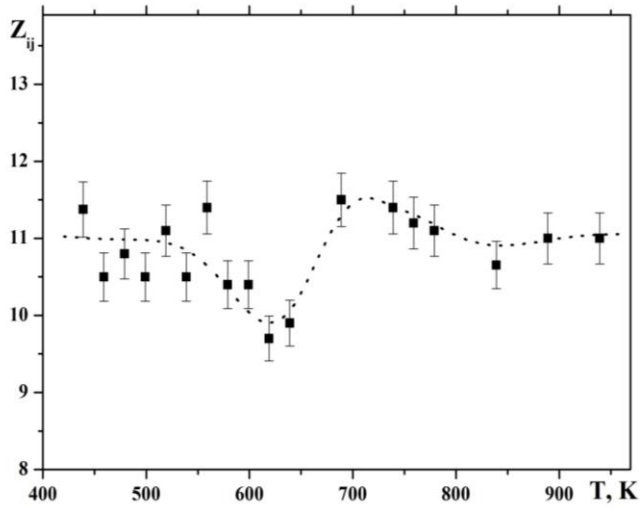

Рис. 11. Температурна залежність найбільш імовірних координаційних чисел рідкого In

Як випливає з результатів моделювання рідкого індію, значення найбільш імовірних координаційних чисел змінюється стрибкоподібно в області температур, що відповідає немонотонним змінам міжатомних відстаней та коефіцієнта теплового розширення рідкого індію, вказуючи цим самим на структурну перебудову розплаву (рис. 11).

Результати розрахунку вільного об'єму наведено на рис. 12, на якому показано температурну залежність відносного вільного об'єму, флуктуаційного вільного об'єму, вільного об'єму розрахованого з температурної залежності густини, а також ступінь перекриття вписаних в порожнини сфер.

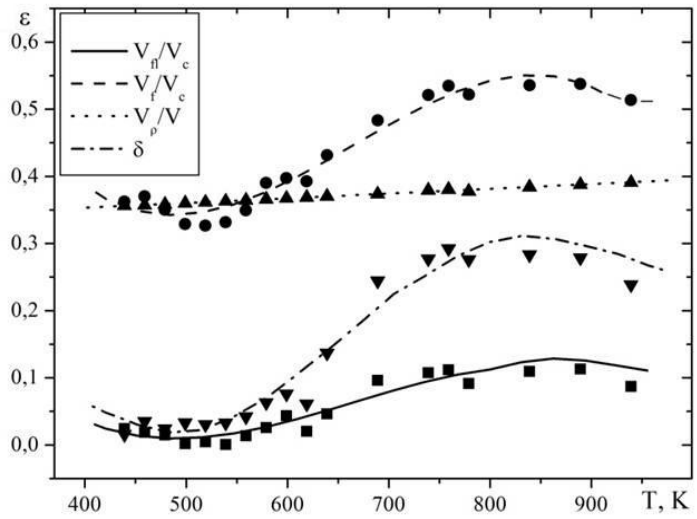

Рис. 12. Температурні залежності відносних об’ємів та ступеня перекриття вписаних сфер рідкого In

З аналізу температурної залежності вільного об’єму (рис. 12), можемо стверджувати те, що при температурах від плавлення до 550К зберігається щільно упакована структура індію, і лише при температурах вищих за 550К збільшується частка великих порожнин, існування яких пояснює температурні залежності основних структурних параметрів, а також механізм теплового розширення рідкого індію.

Аналіз температурних залежностей відносних вільних об’ємів для рідкого олова, вказує на те, що відразу після плавлення відбувається різке збільшення як загального вільного об’єму, так і флуктуаційного. Зважаючи також на аналогічне зростання ступеня перекриття вписаних в порожнину сфер, можемо стверджувати, що основний механізм процесу теплового розширення для рідкого олова пов'язаний зі збільшенням вільного об’єму, а насамперед з появою великих порожнин співмірних з розміром атома (рис. 13). Зроблений висновок узгоджується з температурними змінами основних міжатомних відстаней та координаційних чисел.

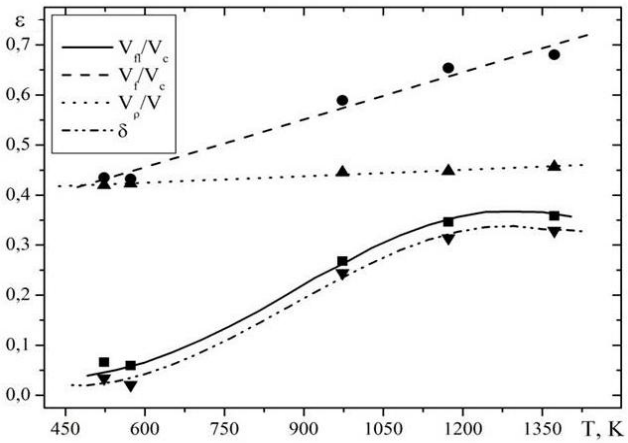

Рис. 13. Температурні залежності відносних вільних об’ємів і ступеня перекриття рідкого Sn

З аналізу функції розподілу порожнин за радіусами (рис. 14.) бачимо, що значення радіуса найбільш імовірних порожнин складає близько 0,72 Å при найнижчій з досліджуваних температур, що є значно більшим за аналогічний параметр для індію. Це свідчить про те, що вже при температурі плавлення відбуваються структурні перетворення пов’язані з утворенням «вакансій» в розплаві досить великого розміру. Крім того, при температурах більших за 973К, функція розподілу порожнин за радіусами має явно виражену асиметрію з правого боку, що вказує на зростання кількості порожнин з радіусами співмірними з радіусом атома при високих температурах.

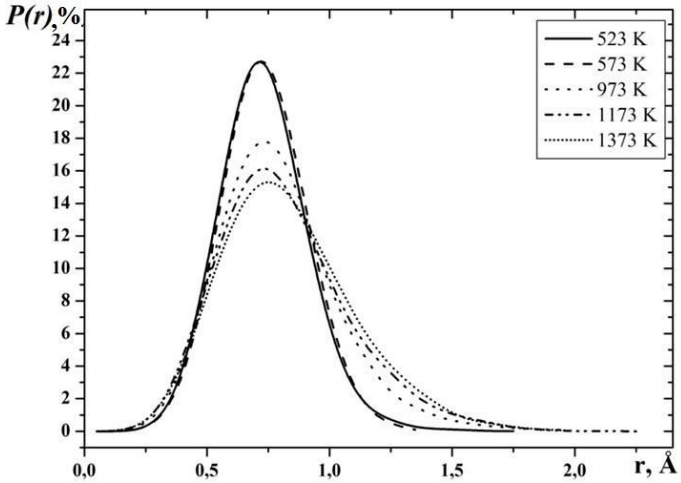

Рис. 14. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Sn

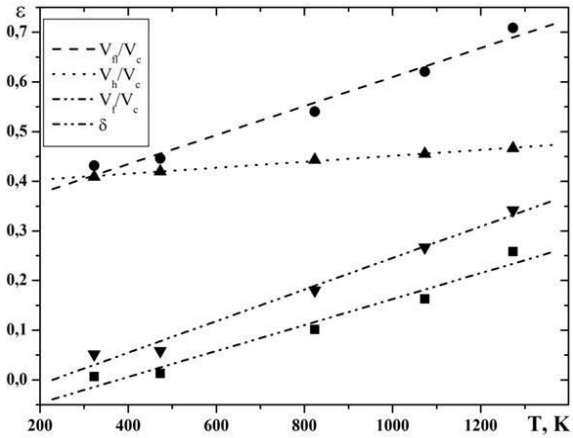

Рис. 15. Температурні залежності відносних вільних об'ємів і ступеня перекриття рідкого Ga

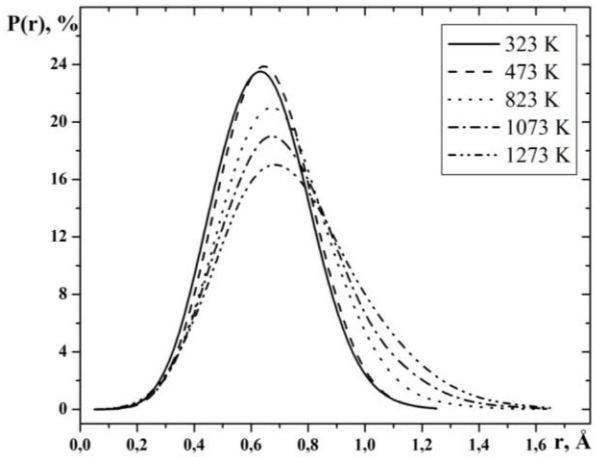

Рис. 16. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Ga.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень структури рідкого галію, бачимо, що в інтервалі температур від плавлення до близько 850 К середні та середні квадратичні відстані між атомами збільшуються, найбільш імовірні відстані зменшуються, а середнє координаційне число зменшується, в той час як найбільш імовірні координаційні числа зростають. Така поведінка основних структурних параметрів свідчить про зменшення щільності упаковки на межі першої координаційної сфери за рахунок виникнення порожнин невеликого діаметру.

Метод ОМК дав змогу обчислити відносний вільний об'єм (рис.15) та розподіл вільного об'єму за радіусами порожнин (рис. 16) за різних температур. Аналіз даних параметрів дає змогу стверджувати, що відносний флуктуаційний вільний об'єм відразу після плавлення є близький до нуля, а повний вільний об'єм має значення близьке до об'єму, розрахованого за температурною залежністю густини. Це свідчить про утворення порожнин невеликого розміру, які набагато менші за розмір атома. Підвищення температури веде до збільшення загального вільного об'єму та розміру порожнин, однак кінетика збільшення вільного об'єму галію відрізняється від кінетики збільшення вільного об'єму індію та олова. Крім того, значення відносного флуктуаційного об'єму є меншими за аналогічні параметри олова, що вказує на малу кількість великих порожнин не лише при температурах близьких до температури плавлення, а й у всьому інтервалі температур.

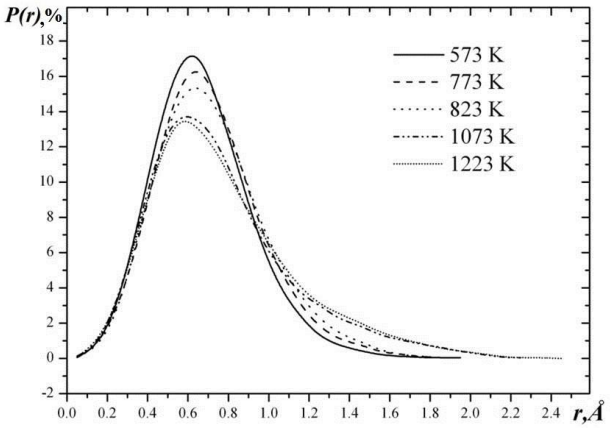

Рис. 17. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Bi.

Аналіз розподілу кількості порожнин за радіусами для рідкого вісмуту підтверджує висловлене припущення про переважаюче існування порожнин малого радіуса, оскільки значення найбільш імовірних радіусів порожнин є меншими за аналогічні параметри для рідкого олова та галію, а атомний радіус вісмуту є більшим від атомних радіусів цих металів (рис.17).

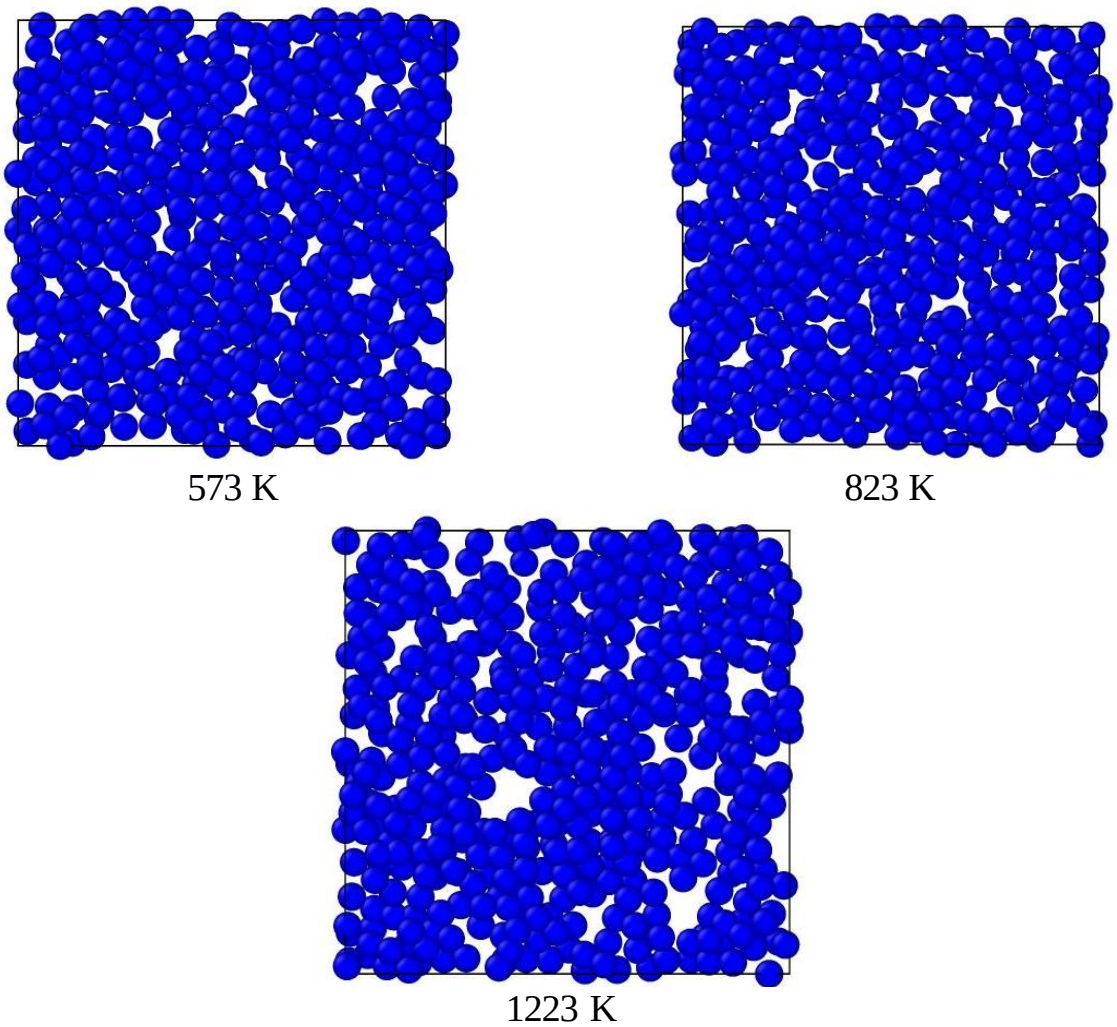

Рис.18. 3D конфігурація атомів рідкого Bi при різних температурах.

Підвищення температури веде до зменшення радіуса порожнин, які зустрічаються найчастіше і збільшення кількості порожнин співмірних з металічним радіусом вісмуту (1,82Å). Враховуючи раніше описані результати зміни міжатомних відстаней та координаційних чисел, можна стверджувати, що при температурі близькій до 850К відбувається ущільнення структури вісмуту в межах першої координаційної сфери, а теплове розширення відбувається в основному за рахунок

збільшення кількості та розмірів порожнин співмірних з атомним радіусом, що можна спостерігати з рис. 18, на котрому наочно представлено збільшення частки вільного об’єму у вирізаних шарах із модельованих комірок при різних температурах.

Використавши результати моделювання, отримані методом оберненого Монте-Карло, обчислено вільний об'єм і флуктуаційний вільний об'єм рідкої сполуки InBi за різних температур (рис.19). Залежність вільного об'єму та флуктуаційного вільного об'єму можна розділити на три температурні ділянки: 400-500 К, 500-750 К і 750-850 К, в межах яких існує різна швидкість збільшення цієї величини. Ці температурні інтервали приблизно збігаються з температурою структурних перетворень, описаних вище.

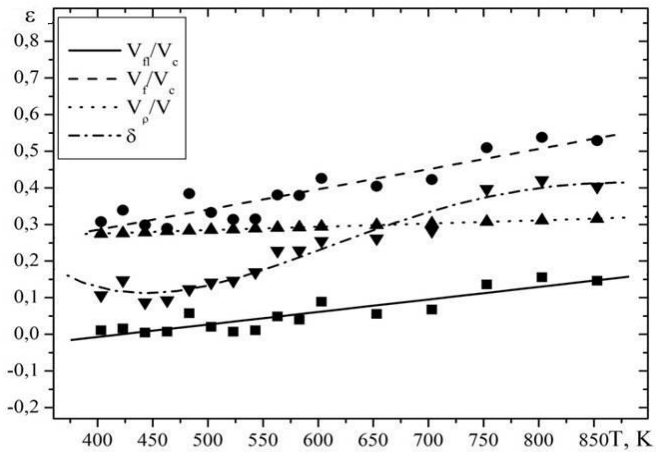

Рис.19. Температурна залежність частки вільного об’єму та ступеня перекриття для розплаву InBi.

Отже, в результаті дослідження структури рідкої сполуки InBi в широкому температурному діапазоні встановлено механізм структурного перетворення та їх температурні діапазони. Показано, що при плавленні та нагріванні до температури приблизно 525 К спостерігається існування кластерів із переважною взаємодією подібних атомів. Підвищення температури призводить до складних структурних перетворень, які призводять до утворення структурних одиниць, в яких інгібітори In_2Bi та InBi, як атомна координація, змінюють один одного. Такі структурні зміни приводять до зменшення міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери, що веде до існування від’ємного локального коефіцієнта теплового розширення. Розширення розплаву під час нагрівання відбувається в основному за рахунок збільшення вільного об'єму, що і підтверджено рисунками атомного розташування, котрі побудовані з використанням методу ОМК.

Детальну інформацію про трансформацію структури ближнього порядку досліджуваної евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ отримано з аналізу парціальних структурних параметрів, зокрема, парціальних найбільш імовірних відстаней r_{ij} (рис. 20) та парціальних відстаней, які характеризують межу першої координаційної сфери.

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

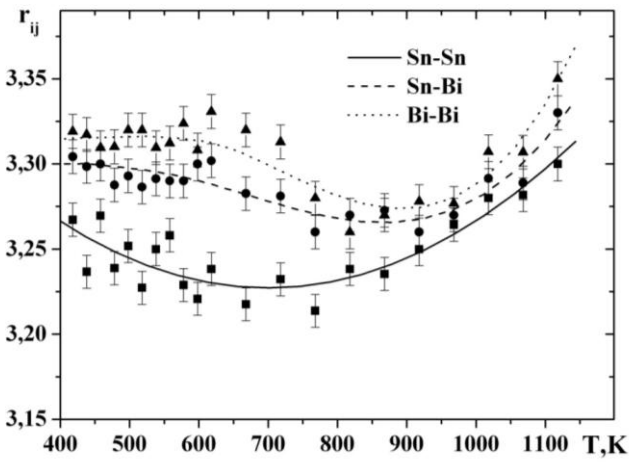

Рис. 20. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней розплаву $Sn_{57}Bi_{43}$

Такі аномальні зміни вказаних структурно-чутливих властивостей можуть виникати в результаті структурних перетворень, які супроводжуються зменшенням розміру кластерів у рідині та переходу від мікронеоднорідної структури до розчину. Також, використовуючи розподіл атомів, отриманий з результатів моделювання структури оберненим методом Монте-Карло для розплаву $Sn_{57}Bi_{43}$, було виявлено переважне існування порожнин малого радіусу, а також встановлено, що динаміка зміни вільного об'єму з температурою узгоджується з температурними залежностями КТР, порахованих з отриманих експериментально структурних даних. Зокрема, в інтервалі температур 420-900 К спостерігається збільшення вільного об'єму, а при подальшому нагріванні він навіть дещо зменшується.

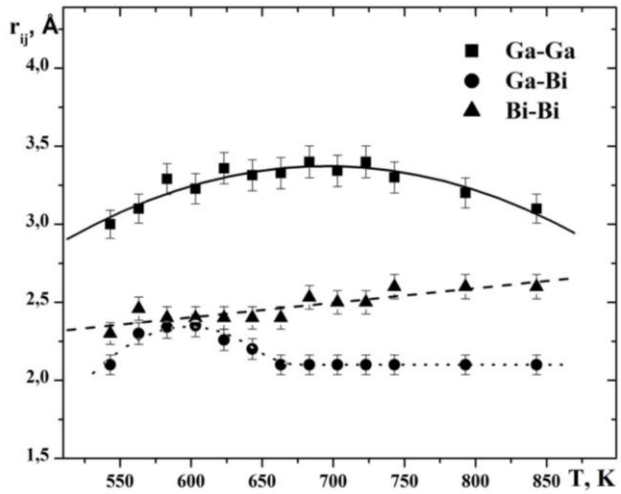

Рис.21. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$.

Дослідження особливостей атомного впорядкування сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$, концентрація якого відповідає критичній точці на діаграмі фазової рівноваги, оберненим методом Монте-Карло дав змогу отримати парціальні парні кореляційні функції, за положеннями першого максимуму яких було визначено найбільш імовірні міжатомні відстані $r_{Ga\text{-}Ga}$, $r_{Ga\text{-}Bi}$, та $r_{Bi\text{-}Bi}$ (рис.21.) та межі першої координаційної сфери. Абсолютні значення парціальних міжатомних відстаней $r_{Ga\text{-}Ga}$, та $r_{Bi\text{-}Bi}$ не відповідають значенням відстаней для чистих компонент сплаву. Зокрема, відстані $r_{Ga\text{-}Ga}$ приблизно на 13% більші за відповідні відстані для чистого галію, а відстані $r_{Bi\text{-}Bi}$ на 32% менші за найбільш імовірні відстані для чистого вісмуту. Зменшення міжатомних відстаней $r_{Bi\text{-}Bi}$ може свідчити про більшу ступінь іонізації атомів вісмуту до Bi^{3+}, оскільки відстань між атомами в цьому випадку буде рівною 2,4Å. Дещо більші значення міжатомних відстаней $r_{Ga\text{-}Ga}$ порівняно з відстанню між атомами для чистого галію може вказувати на делокалізацію лише одного *p*-електрона на зовнішній електронній оболонці.

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

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

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в однокомпонентних розплавах з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi) температурні залежності найбільш імовірної та середніх міжатомних відстаней характеризуються нетиповою у порівнянні з кристалічними матеріалами поведінкою, яка виявляється і на значеннях коефіцієнтів термічного розширення, обчислених на основі цих структурних параметрів.
2. Температурні залежності структури рідкого індію та олова виявляють аномальні зміни основних структурних параметрів, починаючи від температури плавлення і до 640 К (In) та 970 К (Sn). Зокрема, спостерігається зменшення міжатомних відстаней, що супроводжується збільшенням вільного об'єму, а за подальшого зростання температури внаслідок термічного розвпорядкування збільшуються відстані між атомами в межах першої координаційної сфери та вільний об'єм у розплавах.
3. Встановлено, що для рідких вісмуту та галію, ступінь металічності яких є меншою порівняно з індієм та оловом, характер зміни найбільш імовірних міжатомних відстаней з температурою якісно та кількісно відрізняється від аналогічних залежностей In та Sn. Збільшення середніх міжатомних відстаней після плавлення може бути зумовлене збереженням ковалентних зв'язків між атомами до температури близько 850 К, що впливає на трансформацію вільного об’єму в межах першої координаційної сфери.
4. Встановлено знакозмінну поведінку коефіцієнта термічного розширення досліджуваних розплавів у межах першої координаційної сфери, яка не проявляється на температурній залежності макроскопічного КТР, оціненого з температурної залежності густини.
5. Отримані температурні залежності основних структурних параметрів задовільно пояснюються положеннями теорії вільного об'єму, відповідно до якої зменшення середніх міжатомних відстаней при зростанні температури одночасно зі зменшенням густини можна пояснити збільшенням вільного об'єму в розплаві поза межами першої координаційної сфери.
6. У розплаві InBi зростання вільного об’єму основним чином зумовлене значним хімічним упорядкуванням, що суттєво змінює температурну залежність коефіцієнта термічного розширення, а спостережуваний для чистих металів стрибок у цьому випадку не виявляється.
7. Поведінка температурної залежності міжатомних відстаней і об’ємного КТР в межах першої координаційної сфери рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ відрізняється від аналогічних залежностей чистих вісмуту та олова, що пояснюється структурними особливостями рідкої евтектики. При цьому механізм теплового розширення пов'язаний зі збільшенням вільного об'єму за рахунок структурної мікронеоднорідності розплаву.

8. Коефіцієнт термічного розширення розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ до деякої міри відтворює температурні залежності КТР чистих компонент сплаву. Це узгоджується з наявністю кластерів галію та вісмуту, розміри яких є надзвичайно чутливими до температури, що і відображено на температурних залежностях вільного об'єму в межах першої координаційної сфери.
9. Дані дифракційних досліджень підтверджуються результатами комп'ютерного моделювання, на основі яких виявлено наявність великих значень флуктуаційного та повного вільного об'єму в розплавах з різним ступенем металічності (In, Sn, Ga, Bi), тоді як для сплавів з цих елементів великі значення флуктуаційного вільного об'єму виявлено лише для рідкої сполуки InBi, що зумовлено наявністю хімічно впорядкованих структурних одиниць з переважаючою взаємодією різносортних атомів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

[1]. Mudry S., Shtablavyi I., Liudkevych U., Wincznewsky S. Structure and Thermal Expansion of liquid Bismuth // Materials Science Poland. – 2015. – V. – 33. – P. 669–675.

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

[3]. Людкевич У. І., Штаблавий І. І., Мудрий С. І. Структурні перетворення та теплове розширення рідких Bi, In, Ga та Sn // Вісник ЛНУ імені Івана Франка. Сер. Фіз. – 2016. - Вип. 51. – С. 11-20.

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

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

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

[7]. Bilyk R., Liudkevych U., Mudry S. Structure and short range order of liquid Ga // Phys.-Math. Modelling and Informational Technologies. – 2017. – V. 25. – P. 7 – 13.

[8]. Mudry S. Temperature dependence of structure parameters in liquid metals and thermalexpansion coefficient / S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // 6th International Conference physics of liquid matter: modern problems may 23-27, 2014 Kyiv, Ukraine. – P. 116.

[9]. Mudry S. Temperature dependence of eutectic melt structure / S. Mudry, I. Shtablavyi and U. Liudkevych // The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'15, 6 – 12 September 2015, Zakyntos, Greece. – P. 46.

[10]. Людкевич У. Структура та особливості теплового розширення легкоплавких рідких металів / Людкевич У., Штаблавий І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців ЕВРИКА–2015 Львів, 13-15 травня. – С. А26.

[11]. Mudry S. Structure and thermal expansion of liquid Bi / S. Mudry, U. Liudkevych // The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14, 1-5 September 2015,Camerino. Italy. – P.102.

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

АНОТАЦІЯ

Людкевич У. І., Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів. – Рукопис.

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

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

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

виявлено у температурних інтервалах, в межах яких коефіцієнт термічного розширення є від'ємний.

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

Работа посвящена изучению особенностей температурного изменения структурных параметров жидких металлов In, Sn, Ga, Bi, а также их расплавов InBi, Bi-Sn и Ga-Bi с различным типом диаграммы фазового равновесия. В работе проведено исследование структуры ближнего порядка с помощью метода дифракции X - лучей с использованием компьютерного моделирования - обратного метода Монте-Карло. Предложено использование температурной зависимости структурных параметров, полученных из функции атомного распределения для расчета коэффициента термического расширения в жидком состоянии и установление механизма термического расширения. Сделаны попытки связать особенности теплового расширения в пределах первой координационной сферы с макроскопическими значениями этой физической характеристики, оцененной из экспериментальных данных по плотности. Проанализированы температурные зависимости коэффициента термического расширения и сделан вывод об определяющем влиянии свободного объема на механизм теплового расширения в металлических расплавах. Показано, что существуют аномалии в температурных зависимостях, связанные со структурными преобразованиями в жидком состоянии. Существенное влияние флуктуационного свободного объема обнаружено в температурных интервалах, в пределах которых коэффициент термического расширения является отрицательным.

Исследование температурных зависимостей структуры и рассчитанных значений коэффициента теплового расширения в двойных системах показало, что индивидуальные особенности чистых металлов в расплавах не проявляются, что обусловлено формированием химически упорядоченных кластеров с другим характером атомного распределения. Данные дифракционных исследований

подтверждено результатами компьютерного моделирования с использованием обратного метода Монте-Карло.

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

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

ABSTRACT

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

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

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

The studying of temperature dependences and calculated thermal expansion coefficients in binary melts shown that individual thermal expansion features of constituent elements are not revealed in melts that is due to formation of chemically ordered clusters with another short range order. Preffered interaction of unlike kind atoms in binary InBi molten alloys significantly transforms the short range of components as well as tendency to like kind atoms interaction in $Sn_{57}Bi_{43}$ and $Ga_{70}Bi_{30}$ melts such changes influence the thermal properties in binaries under investigation. Diffraction data are confirmed by results of computer simulation, which was carried out with help of Reverse Monte-Carlo method.

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

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