МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Штаблавий Ігор Іванович

УДК 539.266+669.018

КОРЕЛЯЦІЇ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ТА СТРУКТУРИ БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ В МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВАХ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ МІКРОНЕОДНОРІДНОСТІ АТОМНОГО РОЗПОДІЛУ

01.04.13 – фізика металів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Мудрий Степан Іванович,
Львівський національний університет імені
Івана Франка, завідувач кафедри фізики металів.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Семенько Михайло Петрович, Київський національний університет імені Т. Шевченка, професор кафедри фізики металів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Калюжний Юрій Володимирович, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу теорії м'якої речовини

доктор фізико-математичних наук, професор
Шпотюк Олег Йосипович, Інститут фізичної оптики імені О. Г. Влоха МОН України, завідувач сектору оптичного скла і кераміки

Захист відбудеться « 14 » квітня 2021 р. о 15^{00} год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на вебсторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано «_ __» березня 2021 р.

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

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження рідкого стану речовини представляє інтерес не тільки з фундаментального, але і з практичного погляду. Останнім часом металеві розплави вивчають не тільки для покращення процесів лиття, але й у зв’язку з їхнім ширшим використанням. Зокрема, легкоплавкі сплави використовують наприклад як каталізатори для синтезу карбонових нанотрубок, а також у гнучких електронних системах. Крім того, рідкі метали пропонують застосовувати як середовище для синтезу інтерметалічних сполук з унікальними властивостями, як матеріали для біомедичних потреб, для сонячної енергетики та ін. Однак, з метою успішного використання рідких металів та сплавів необхідне подальше їх вивчення.

Відповідно до сучасних уявлень про структуру металевих розплавів, можна виокремити два підходи до її опису. Згідно з першим, який застосовують під час розгляду будови однокомпонентних металевих розплавів, основною структурною одиницею розплаву є атом. Інший підхід, в якому основною структурною одиницею рідини вважають сукупність атомів (кластер), дає змогу розглядати структурну модель складних розплавів. Незважаючи на різні підходи до інтерпретації структури рідких металів, кожен з них передбачає наявність структурної, а в багатокомпонентних системах ще й концентраційної мікронеоднорідності. Зазначена мікронеоднорідність структури розплавів впливає на фізичні явища та процеси, які відбуваються в них. Зокрема, структурний стан розплаву визначає такі фізичні параметри, як коефіцієнт в’язкості, дифузії, тепло- та електропровідності, термічного розширення тощо.

До цього часу структуру металевих розплавів головно вивчали шляхом інтерпретації змін міжатомних віддалей, координаційних чисел та їх парціальних значень залежно від зовнішніх факторів. Однак, структуру невпорядкованих систем доцільно розглядати повніше і брати до уваги як розташування атомів, так і розподіл вільного об’єму. Такі комплексні дослідження стали можливими завдяки інтенсивній розробці комп'ютерних методів моделювання структури та властивостей невпорядкованих систем.

Модель вільного об'єму була спочатку прийнята дослідниками для пояснення явища дифузії та в'язкості металевих рідин. Зокрема, було отримано рівняння, що дали змогу обчислити коефіцієнти в’язкості та самодифузії, ґрунтуючись на температурній залежності вільного об’єму, який припадає на один атом в однокомпонентних розплавах. Для багатокомпонентних металевих розплавів такі розрахунки не були проведені у зв’язку з відсутністю інформації про розподіл загального та парціального вільного об’єму залежно від вмісту компонентів у розплаві.

Теорія вільного об’єму, крім того, дає можливість пояснити процес аморфізації металевих сплавів. Власне кажучи, ця теорія на початковому етапі свого розвитку була для цього і призначена. Відповідно до сучасних уявлень про процес аморфізації металевих розплавів, він відбувається тоді, коли при швидкому охолодженні вільний об’єм зменшується до критичного значення, перешкоджаючи дифузійним процесам що можуть зумовити кристалізацію сплавів. Водночас стрибкоподібно зростає

в'язкість сплаву. Однак, у випадку багатокомпонентних сплавів виникали проблеми з однозначним встановленням розподілу вільного об'єму за розмірами залежно від температури, вмісту компонент та типу ближнього порядку і, зокрема, ступеня його мікронеоднорідності. Саме тому дослідження, проведені в цій роботі, є актуальними з практичної та фундаментальної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт:

«Фізико-хімічні основи отримання, структура та властивості магнітних ливарних сплавів на основі алюмінію» (№ Ф54/141-2013 та Ф54/22-2014, виконувався за фінансування Державним фондом фундаментальних досліджень у 2013 та 2014 рр.); «Структура, топологія і механізми формування парофазних тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі сполук систем Pb-Bi(Sb)-Te» (номер держреєстрації 0113U000880C, термін виконання 2013–2014 рр.); «Структура, топологія і механізми формування тонкоплівкових та наноструктурованих матеріалів на основі багатокомпонентних сполук Ag, Pb, Sb, Te(LAST)» (номер держреєстрації 0115U003276, термін виконання 2015−2016 рр.); «Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (номер держреєстрації 0115U003252, термін виконання 2015−2016 рр.) «Механізми формування електронних властивостей у металевих, напівпровідникових та полімерних матрицях, модифікованих наночастинками» (номер держреєстрації 0116U001538, термін виконання 2016−2018 рр.) «Взаємозв'язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів» (номер держреєстрації 0115U003252, термін виконання 2017−2019 рр.) «Нові сплави з аморфними та нанокристалічними фазами для припоїв з широким температурним інтервалом використання» (номер держреєстрації 0119U002204, термін виконання 2019−2021 рр.)

Метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку між параметрами структури ближнього порядку та розподілом вільного об'єму в однокомпонентних металевих розплавах та рідких сплавах на їхній основі. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити структуру ближнього порядку рідких металів та сплавів з різним ступенем мікронеоднорідної будови;
- на основі температурної та концентраційної залежностей основних структурних параметрів обчислити залежність вільного об'єму в межах ближнього порядку;
- провести реконструкцію структури розплавів оберненим методом Монте−Карло та здійснити моделювання деяких з них методом молекулярної динаміки;
- використовуючи статистично-геометричні методи аналізу структури ближнього порядку обчислити загальний та парціальний вільний об'єм розплавів з різним ступенем мікронеоднорідкості в рідкому стані;

– встановити зв'язок між характером міжатомної взаємодії в розплавах і температурною та концентраційною залежністю параметрів ближнього порядку а також розподілом вільного об’єму.

Об’єкт дослідження – механізм формування атомної структури одно- дво- та трикомпонентних розплавів з різним ступенем мікронеоднорідності в рідкому стані та її зв'язок з розподілом вільного об’єму.

Предмет дослідження – основні структурні параметри металевих розплавів та сплавів на їхній основі та розподіл загального та парціального вільного об’єму залежно від температури, атомного складу розплавів і характеру міжатомної взаємодії.

Методи досліджень. Структуру металевих розплавів вивчали методом дифракції Х-променів з використанням Θ-Θ дифрактометра для дослідження рідин. Реконструкцію атомної структури здійснювали оберненим методом Монте−Карло, а моделювання структури – методом молекулярної динаміки. Обчислення вільного об’єму здійснювали методом статистично-геометричного аналізу атомної структури, отриманої шляхом реконструкції або моделювання. Фазовий склад мікро- та нанокомпозитів у кристалічному стані досліджували методом дифракції Х-променів з допомогою дифрактометрів STOE STADI та ДРОН-3, а їхню морфологію – методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопів SELMI та Hitachi-S-4100.

Наукова новизна роботи. Унаслідок комплексних досліджень атомної структури та вільного об’єму металевих розплавів з різним ступенем мікронеоднорідності в рідкому стані вперше:

1. проведено дослідження структури металевих розплавів з різним ступенем мікронеоднорідності в рідкому стані (однокомпонентні розплави, евтектичні сплави, розплави з тенденцією до розшарування в рідкому стані, розплави з хімічним впорядкуванням, композити з рідкою матрицею) з метою аналізу температурної та концентраційної залежностей вільного об’єму в цих розплавах та його кореляцію зі структурою;
2. розраховано вільний об’єм в межах ближнього порядку металевих розплавів на основі аналізу структурних параметрів, отриманих з функцій радіального розподілу атомів. На підставі отриманих результатів для всіх досліджених розплавів встановлено більшу щільність атомної упаковки в межах першої координаційної сфери порівняно з її середніми значеннями;
3. обчислено загальний та парціальний вільний об’єми та незайнятий атомами об’єм в рамках діркової теорії рідин на основі статистично-геометричного аналізу атомної структури розплавів, отриманих методами реконструкції та моделювання і запропоновано механізм зміни вільного об’єму, який характерний для більшості досліджених систем;
4. виявлено кореляцію вільного об’єму зі структурним станом дво- та трикомпонентних розплавів залежно від характеру міжатомної взаємодії та атом-кластерного складу розплавів;

5. встановлено нетипову для металевих розплавів зміну вільного об'єму для металевої матриці рідких мікро- та нанокомпозитів, яка пов'язана зі змочуванням кристалічних частинок розплавами.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Вивчення вільного об'єму однокомпонентних металевих розплавів дає змогу глибше зрозуміти процеси самодифузії в розплавах, а також взаємну дифузію у випадку легування розплавів з метою вдосконалення технологій їхнього отримання.
2. Встановлення взаємозв'язку між структурою ближнього порядку, ступенем мікронеоднорідності та розподілом вільного об'єму дає змогу вибрати оптимальні режими термо-часової обробки сплавів у рідкому стані з метою отримання матеріалів з програмованими фізико-хімічними властивостями.
3. Комплексні дослідження структури та розподілу вільного об'єму у системах з мікро- та макророзшаруванням сприяє встановленню концентраційних та температурних меж існування атомарного розчину в таких сплавах, що, своєю чергою, дає змогу вдосконалити технології ливарного виробництва та поглибити розуміння процесів утворення високоентропійних сплавів.
4. Дослідження взаємозв'язку між розмірами та об'ємною часткою мікро- і наночастинок в рідкофазних композитах та структурою ближнього порядку і вільним об'ємом рідкої матриці дозволяє вдосконалити технології отримання нанокомпозитних матеріалів з розплаву.

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети та основних ідей дослідження, вибір об'єктів та постановка завдань автор отримав як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами. Автором здійснено експериментальні дослідження структури розплавів [1, 3, 4, 6, 9, 13, 15, 17, 21], а також композитів з рідкою матрицею [8, 12, 16, 19]. Автору належать також результати комп'ютерного моделювання структури розплавів [2, 5, 7, 10, 11, 14, 17, 18, 20, 22, 23, 24]. Розрахунок та інтерпретація вільного об'єму досліджених розплавів а також узагальнення одержаних експериментальних та модельних даних є особистим внеском дисертанта.

Планування експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів та висновків було проведено спільно з науковим консультантом доктором фіз.-мат. наук, проф. С. І. Мудрим. Основні наукові положення, наведені в дисертації, а також висновки сформульовані автором.

Детальніше особистий внесок автора висвітлено у списку опублікованих праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень, подані в дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на міжнародних наукових конференціях, зокрема:

XVII international seminar on physics and chemistry of solids, June 12th-15th June. – 2011. − Bystre, Poland; Workshop on current problems in physics. – Lviv. − 10-11 July. – 2012; XIV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems, – Ivano-Frankivsk. – May, 20-25. – 2013; XII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, – Lviv, Ukraine. – September 22-26. – 2013; International scientific conference "Physics of disordered systems". –Lviv, Ukraine. – 14-16

October. – 2013; 6th International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS. − May 23-27. – 2014. – Kyiv. – Ukraine.

The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'14. − 1-5 September 2015. − Camerino. Italy; The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'15. − 6-12 September 2015. − Zakyntos, Greece; The XXth international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv, Ukraine, 12-15 September 2015; Workshop on current problems in physics. – Lviv. − 5-8 July 2016; The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16). − Bonn - Bad Godesberg, Germany. − September 04-09, 2016; The 13th conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'16. − Swornegacie, Poland. − 26-30 September 2016; Ulam Computer Simulations Workshop Challenges & Opportunities in Molecular Simulations. − Lviv, Ukraine. − 21–24 June 2017.; Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. − Lviv & Yaremche, Ukraine. − 25–29 September 2017; International Conference PLMMP-2018. – Kyiv. − May 18-22 2018; 21th INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS and advanced materials (ISPCS21). − Częstochowa, Poland. − 10 - 13 of June 2018; The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18. − Paralia Katerinis, Greece. − 1–8 September 2018; The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'19. − Athens and Agri Teodori, Greece. − 31 August–7 September. – 2019; 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering. − Lviv, Ukraine UKRAINE SECTION. − July 2 – 6, 2019 UKRCON-2019; XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine. − June 17-19, 2020.

Публікації. Основні результати дисертації висвітлено у 53 наукових працях, серед яких 20 рецензованих статей у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних WebofScience та/або Scopus, 4 статті у наукових виданнях України, 29 публікацій у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура дисертації. Робота містить анотацію, вступ, шість розділів, загальні висновки, список використаної літератури із 315 бібліографічних посилань, 1 додаток, 12 таблиць та 288 рисунків. Загальний обсяг – 328 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, визначено наукову новизну і практичну значущість одержаних результатів, відображено зв'язок роботи з науково-дослідними програмами, відзначено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів досліджень та публікації автора, а також структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** розглянуто основи кластерної моделі будови рідин, а також теорію вільного об'єму та діркову теорію металевих розплавів. Показано, що в рамках теорії вільного об'єму рідин можна отримати значення коефіцієнтів в'язкості та дифузії, які узгоджуються з експериментальними результатами.

Запропоновано для розрахунку температурних та концентраційних залежностей вільного об’єму використовувати макроскопічні значення густини, основні структурні параметри та масиви координат атомів, отриманих за результатами реконструкції структури оберненим методом Монте–Карло та моделювання методом молекулярної динаміки.

В роботі в більшості випадків розглянуто ван-дер-Ваальсовий вільний об’єм, а також надлишковий вільний об’єм, що виникає унаслідок плавлення. Відповідно до теорії вільного об’єму, середній вільний об’єм визначається як:

$$v_f = \bar{v} - v_0,$$

де $\bar{v}$ середній об’єм, що припадає на атом, v_0 - ван-дер Ваальсовий об’єм атома.

Відносний вільний об’єм на основі температурної залежності густини можна обчислити як: $\frac{V_f}{V} = 1 - \frac{4}{3}\pi\rho_0 R_a^3$, а вільний об’єм, який припадає на один атом –

$$V_f = \frac{1}{\rho_0} - \frac{4}{3}\pi R_a^3.$$

Відносний вільний об’єм в межах ближнього порядку може бути обчислений також на основі функції радіального розподілу атомів, використовуючи вираз:

$$V^f = 1 - \frac{3V_{at}\int_{R_0}^{R}\rho(r)r^2dr}{R^3}.$$

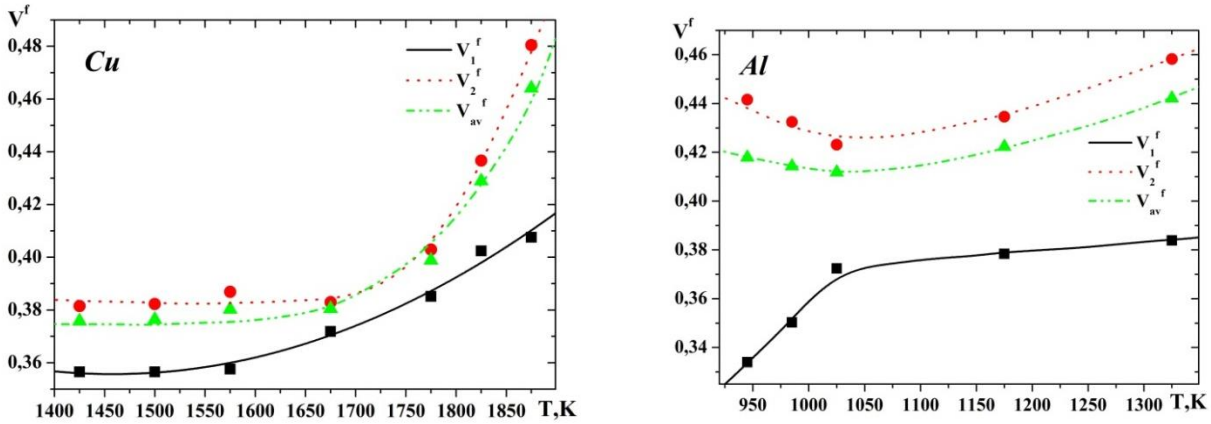
Показано, що для обчислення парціального вільного об’єму та його розподілу за розмірами можна використати методику розбиття атомного простору на багатогранники Вороного. Шляхом порівняння різних методів обчислення вільного об’єму на основі комп’ютерних моделей рідини встановлено, що хоча за допомогою багатогранників Вороного обчислення вільного об’єму можна зробити однозначно, і, таким чином, визначити вільний об’єм, який припадає на кожен атом, то обчислення об’єму порожнин між атомами з використанням методу вписаних сфер здійснюється з деякою похибкою. Це спричинено тим, що у випадку нещільно упакованої структури, в якій наявні великі порожнини, сформовані більше ніж чотирма атомами, на кожну порожнину припадатиме кілька вписаних сфер, які можуть перекриватися. Сумарний об’єм таких сфер буде більшим, ніж об’єм порожнини, а сумарний вільний об’єм невпорядкованої системи, обчислений цим способом, буде більшим за вільний об’єм розрахований за значеннями густини.

Другий розділ присвячено вивченню кореляції структури та вільного об’єму деяких рідких металів та напівметалів з різним ступенем атомного впорядкування в рідкому стані.

В результаті дослідження структури міді та алюмінію в рідкому стані було показано, що їхня структура ближнього порядку біля температури плавлення є подібною до структури в кристалічному стані, що узгоджується з дослідженнями інших авторів.

Встановлено, що ущільнення структури рідких міді та алюмінію одночасно зі зменшенням густини зумовлює збільшення вільного об’єму. Зазначене припущення

підтверджується як температурними залежностями середнього вільного об’єму, обчисленого з температурних залежностей густини, так і температурними залежностями вільного об’єму в межах першої та другої координаційних сфер (рис. 1).

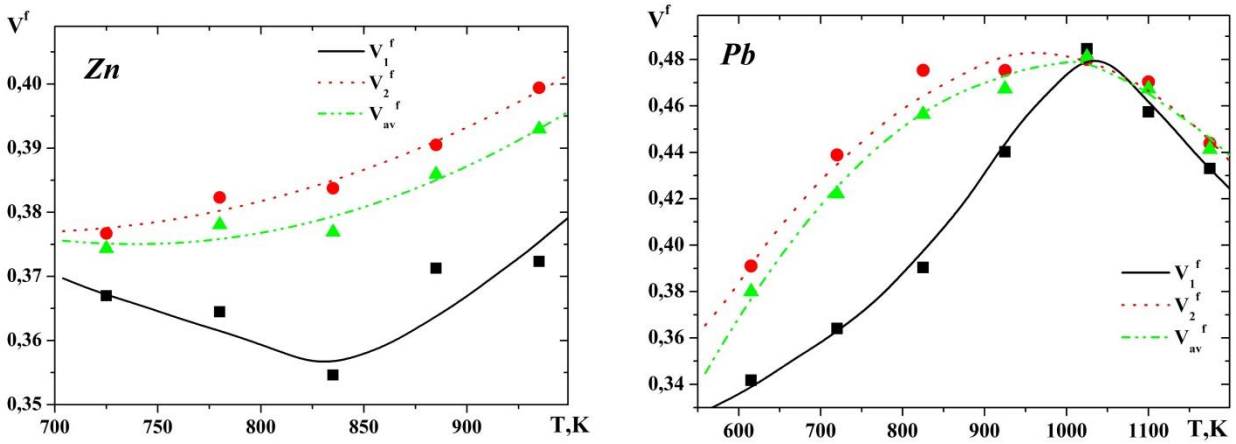


а *б*

Рис. 1. Температурні залежності частки вільного об’єму в межах першої та другої координаційних сфер для розплавів міді *(а)* та алюмінію *(б)*

Виявлена зміна основних структурних параметрів рідких цинку та свинцю спричинює сумарні зміни, які зумовлюють трансформацію вільного об’єму в межах перших двох координаційних сфер. В інтервалі температур від плавлення до 885 К відбувається типове ущільнення атомної структури (рис. 2). Подальше нагрівання цинку зумовлює розширення меж координаційних сфер, а зменшення координаційного числа збільшує вільний об’єм.

На відміну від рідкого цинку, для свинцю характерні кардинально протилежні температурні залежності радіусів першої та другої координаційних сфер. Виявлені зміни межі координаційних сфер пояснено тепловим розширенням свинцю на рівні перших координаційних сфер до температури 950 К та утворенням великих порожнин в міжкластерних областях за вищих температур.



а *б*

Рис. 2. Температурні залежності частки вільного об’єму в межах першої та другої координаційних сфер для цинку *(а)* та свинцю *(б)*

Суттєвіші зміни структури та вільного об'єму спостережено для напівметалів, для яких характерне нещільне упакування атомів. Серед них досліджено галій, бісмут, олово та індій, який ми зачислили до цієї групи у зв'язку з його нещільною структурою в кристалічному стані, що впливає на його будову після плавлення.

Профіль структурних факторів рідкого індію за різних температур (рис. 3.) свідчить про те, що нагрівання розплаву зумовлює головно топологічне розупорядкування структури.

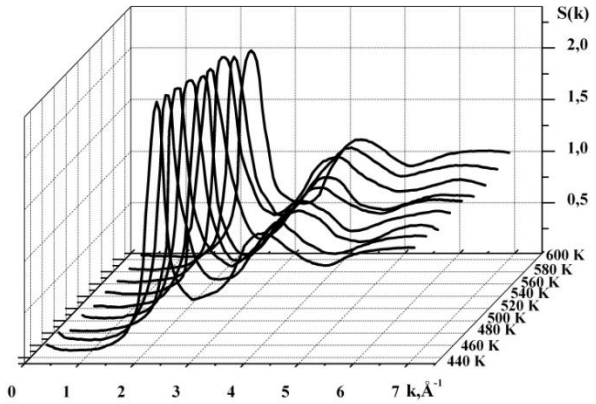


Рис.3. Структурні фактори рідкого індію за різних температур

Встановлене незначне зменшення міжатомних відстаней рідкого In одночасно зі зменшенням густини за нагрівання можливе у випадку одночасного впливу двох процесів: з одного боку, вказані зміни можуть бути зумовлені перебудовою атомної структури від упаковки типу ГЦК з координаційним числом близьким до 12, до упакування атомів з типом структури ОЦК з координаційним числом 8, з іншого, зменшення міжатомних відстаней з одночасним зменшенням густини може відбуватися в разі збільшення вільного об'єму в рідині.

З аналізу температурних залежностей межі координаційних сфер та координаційних чисел рідкого індію з'ясовано, що в інтервалі температур від $T_{пл}$ до 700К збільшення вільного об'єму в межах ближнього порядку (рис. 4) відбувається за рахунок збільшення меж координаційних сфер при майже незмінних значеннях координаційних чисел. У цьому випадку можна говорити про типове теплове розширення в межах перших координаційних сфер. За вищих температур відбувається перерозподіл атомів між координаційними сферами внаслідок топологічного розупорядкування, що і спричинює різке зменшення вільного об'єму в межах ближнього порядку.

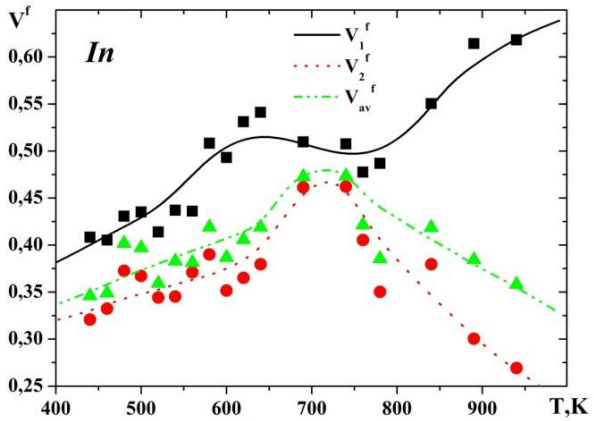


Рис. 4. Температурні залежності частки вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для рідкого індію

На підставі аналізу розподілу порожнин у структурі рідкого індію встановлено, що до температури 550К порожнини мають невеликий об'єм, в який може поміститися лише одна вписана сфера. За умови підвищення температури відбувається утворення великих порожнин, в які можна вписати більше однієї сфери, що перекриваються.

Отже, аналізуючи температурні зміни вільного об'єму рідкого індію, можемо стверджувати, що за температур від плавлення до 550К його структура є щільно упакованою, і тільки за

температур вище 550К збільшується частка великих порожнин, наявність яких пояснює температурні залежності основних структурних параметрів.

Показано, що групи атомів галію, з переважаючою ковалентною взаємодією, значно впливають на структуру, ступінь мікронеоднорідності та вільний об'єм розплаву не лише після плавлення, а також і за вищих температур. Аналіз результатів дослідження структури рідкого олова засвідчує, що його структура в рідкому стані відрізняється від щільно упакованої, характерної для типових металів і мікронеоднорідність ближнього порядку є стабільною у широкому інтервалі температур завдяки збереженню залишків ковалентних зв'язків.

Визначено, що розмір кластера рідких галію та олова, так само як і у випадку інших рідких металів, зменшується в процесі нагрівання і свідчить про топологічне розупорядкування структури. У разі зменшення розмірів кластерів з одного боку вільний об'єм зростає, а при ущільненні атомного розподілу внаслідок поступового руйнування залишкових направлених зв'язків він зменшуватиметься. Ці дві тенденції конкурують і суттєво впливають на значення фізичних властивостей розплавів.

Висновок про ущільнення структури рідкого галію після плавлення підтверджує аналіз температурної залежності розподілу координаційних чисел та залежності найімовірніших значень координаційних чисел від температури.

Метод реконструкції структури рідкого галію дав змогу обчислити відносний вільний об'єм та розподіл вільного об'єму за радіусами порожнин (рис. 5) за різних температур, аналіз яких свідчить про утворення порожнин розміром, меншим за розмір атома. Підвищення температури зумовлює збільшення загального вільного об'єму та розміру порожнин, однак, величина відносного надлишкового об'єму свідчить про малу кількість великих порожнин не лише за температур, близьких до температури плавлення, а й у всьому інтервалі температур.

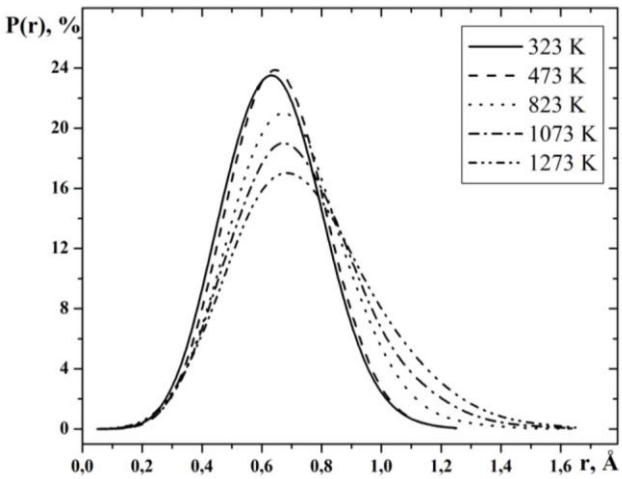


Рис. 5. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами для рідкого галію

За результатами моделювання атомного розподілу рідкого олова було обчислено функції розподілу координаційних чисел, аналізуючи які виявлено ущільнення структури в межах першої координаційної сфери.

Функції розподілу порожнин за радіусами для олова в рідкому стані доводять те, що вже за температури плавлення відбуваються перетворення структури, які пов'язані з утворенням у розплаві «вакансій» великого розміру. Крім того, за температур, більших за 973 К, асиметрія функції розподілу порожнин за радіусами з правого боку свідчить про зростання кількості порожнин з радіусами, співмірними з радіусом атома.

Експериментальні результати дифракційних досліджень вказують на значну чутливість структури рідкого бісмуту до температури у діапазоні (573-1223 К). Причому найістотніше з підвищенням температури змінюються висота перших максимумів СФ і ПКФ, а також їхні побічні максимуми.

Детальну інформацію про структуру та розподіл вільного об'єму рідкого бісмуту в цій роботі отримали в ході моделювання методом молекулярної динаміки та реконструкції структури оберненим методом Монте–Карло

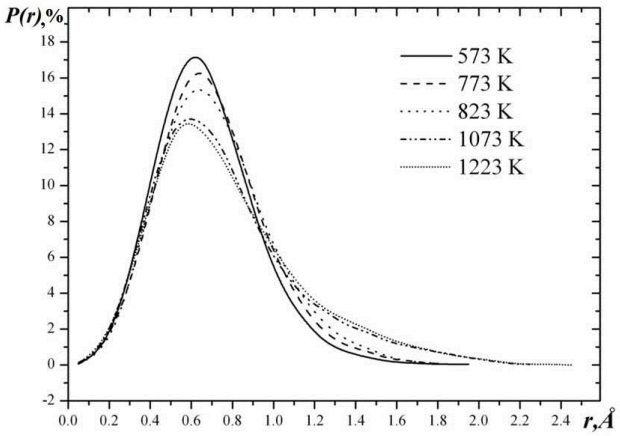


Рис. 6. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого Bi

На підставі температурних залежностей основних структурних параметрів для рідкого бісмуту було встановлено, що зважаючи на зростання міжатомних відстаней рідкого бісмуту з підвищенням температури до 800 К, існування угруповань з малим координаційним числом у сфері великого радіуса супроводжуватиметься збільшенням вільного об'єму або кількості порожнин у межах першої координаційної сфери. Крім того, аналіз температурної залежності відносного вільного об'єму дає нам право стверджувати, що в цьому випадку збільшується не розмір порожнин, а зростає кількість порожнин з розмірами, меншими за розмір атома. Про це свідчать диференціальні функції . розподілу кількості порожнин за радіусами (рис.6).

У **третьому розділі** описано результати дослідження особливостей мікронеоднорідної будови та розподілу вільного об'єму в евтектичних системах. У роботі досліджено прості евтектики, в яких евтектична точка не набагато віддалена від еквіатомного складу (Sn-Bi та Sn-Pb), евтектичну систему Ga-In з евтектикою 85,8ат% Ga, а також вироджені евтектики $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$ $Sn_{0,962}Ag_{0,038}$ та $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$.

Показано, що трансформацію структурного фактора розплавів $Sn_{1-x}Bi_x$ (рис. 7) можна пояснити, припустивши наявність впорядкованих мікрообластей, які руйнуючись за вищих температур, призводять до збільшення середньої атомної густини.

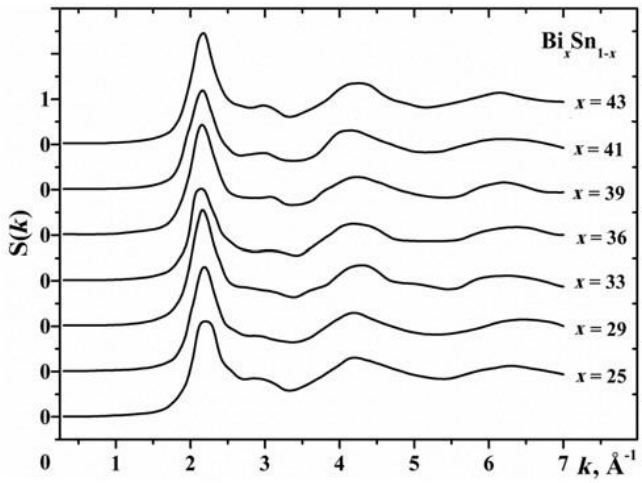


Рис. 7. Структурні фактори розплавів Bi_xSn_{1-x} (x=25–60 ат% Bi, $T=T_{пл}+5K$)

Отримані немонотонні залежності структурних параметрів засвідчили складний характер розподілу різносортних атомів у розплавах $Sn_{1-x}Bi_x$, а також залежність композиційного атомного впорядкування від концентрації компонентів. Згідно з мікронеоднорідною моделлю розплавів інтервал досліджуваних концентрацій системи $Sn_{1-x}Bi_x$ може бути поділений на три підінтервали (25–33; 36–47; 47–60 ат. Bi), складовими розплавів в кожній з яких будуть мікроугруповання зі структурою граничних концентрацій. Підтвердженням

цього припущення є добре співпадіння експериментальних та розрахованих відповідно до цієї моделі структурних факторів.

Результати рентгеноструктурних досліджень та модельна інтерпретація структурних даних з використанням моделей статистичного та квазіевтектичного розподілу з атомів підтвердили мікронеоднорідність структури ближнього порядку біляевтектичних розплавів. Показано, що кластери на основі різносортних атомів є відповідальними за таку поведінку.

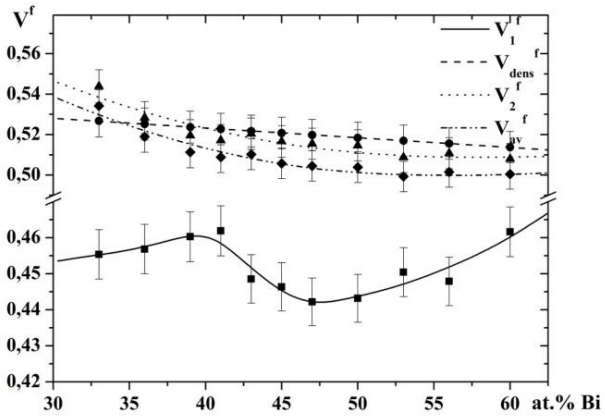


Рис. 8. Концентраційна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для розплавів $Sn_{1-x}Bi_x$

Показано, що вільний об'єм, розрахований на основі концентраційних залежностей межі першої координаційної сфери та кількості атомів в ній (рис. 8) має максимальні значення в області евтектичної концентрації, що зумовлено збільшенням координаційного числа за одночасного збільшення межі першої координаційної сфери в розплавах $Sn_{1-x}Bi_x$. Збільшення вмісту бісмуту в біляевтектичній області концентрацій зумовлює зменшення вільного об'єму. Подальше збільшення вмісту бісмуту зумовлює зростання вільного об'єму як результат трансформації кластерної будови розплаву.

У випадку евтектичного сплаву $Sn_{57}Bi_{43}$ було встановлено, що його структуру неможливо описати в рамках простої моделі твердих сфер, відповідно до якої зміна висоти першого максимуму СФ зумовлена аналогічною зміною середньої атомної густини .

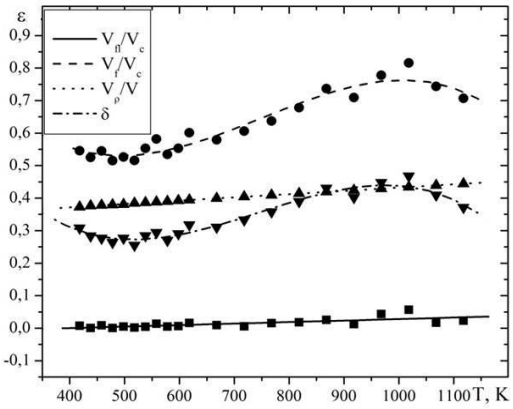


Рис. 9. Залежність вільного об'єму та ступеня перекриття від температури рідкої евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$

Зменшення міжатомних відстаней та координаційного числа спричинює ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери за температур, близьких до плавлення. Динаміка зміни вільного об'єму з температурою розплавів $Sn_{57}Bi_{43}$ (рис.9) засвідчує про три стадії його зміни. Зокрема, за температур біля точки плавлення вільний об'єм майже не змінюється, в інтервалі 420–900 К простежуємо його збільшення, а під час подальшого нагрівання вільний об'єм повільно зменшується. У цьому випадку зменшення сумарного вільного об'єму вказує на дроблення великих порожнин, що зумовлене зменшенням сил міжатомного зв'язку та збільшенням відстані між атомами.

Аналізуючи структурні фактори евтектичного розплаву $Sn_{0,739}Pb_{0,261}$ (рис. 10), припускаємо, що певна частка атомів Pb, які розчиняються в Sn, змінила структуру

олова так, що це призвело до руйнування залишкових ковалентних зв'язків та збільшення ступеня металічності розплаву.

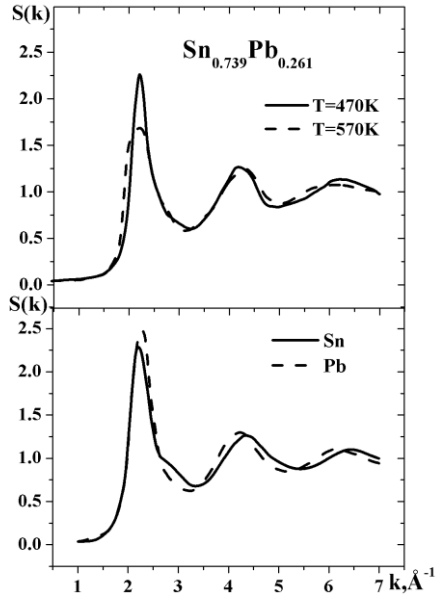


Рис. 10. Структурні фактори для розплавленого сплаву $Sn_{0,739}Pb_{0,261}$

Можна помітити, що структура рідкого евтектичного сплаву Sn-Pb є менш щільною порівняно зі структурою компонентів, внаслідок чого в розплавленій евтектиці з'являється вільний об'єм, необхідний для рухливості кластерів у разі зміни термодинамічних умов. З наших досліджень доходимо висновку, що ці кластери упаковані не так щільно, як у більш впорядкованих рідинах.

Під час нагрівання структурні параметри кластерів змінюються, що пояснює форму СФ за вищої температури (T = 570 K). Зміну основних структурних параметрів цього сплаву можна пояснити перегрупуванням атомів у кластерах зі збільшенням атомної густини, подібно до ефекту, який спостерігається в рідкому олові після плавлення. Припускаємо, що відстань між кластерами також зросла.

Величина вільного об'єму в першій та другій координаційних сферах майже не змінюється, що свідчить про стабільність мікронеоднорідної структури евтектики $Sn_{0,739}Pb_{0,261}$ в інтервалі температур 460–570К.

Аналізуючи концентраційно-температурну залежність структурних факторів розплавів $Ga_{1-x}In_x$, простежуємо наявність значних змін у топології атомного впорядкування залежно від вмісту компонент поблизу евтектики.

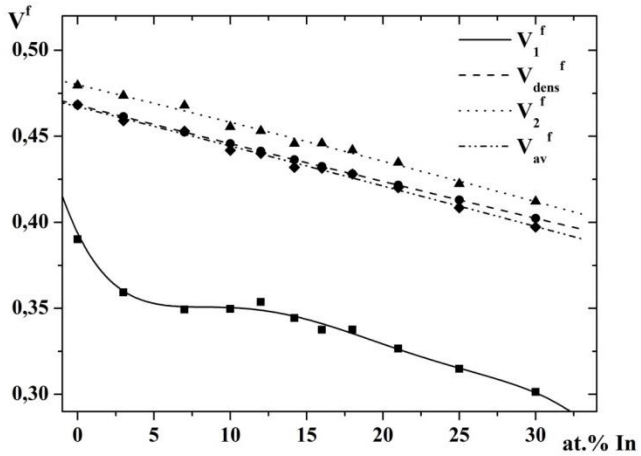


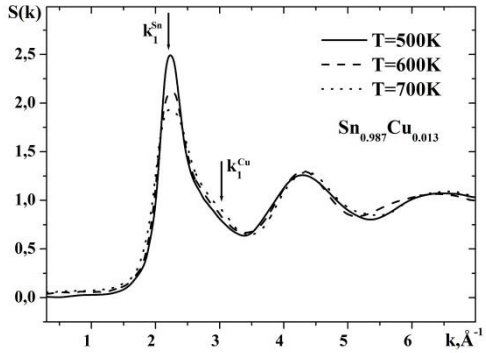
Рис. 11 Концентраційна залежність відносного вільного в межах ближнього порядку в сплавах $Ga_{1-x}In_x$

Спостерігаючи нелінійність поведінки висоти першого максимуму структурних факторів розплавів $Ga_{1-x}In_x$ з температурою, що проявляє екстремум в околі евтектики, а також враховуючи можливість як кластерного, так і статистичного атомного впорядкування, припускаємо, що формування евтектики відбувається на основі кластерів великих розмірів. Стрибок щільності упаковки, що проявляється стрибком $S(k_1)$, зумовлений трансформацією кластерної структури розплавів до структури кластерно-атомарного розчину.

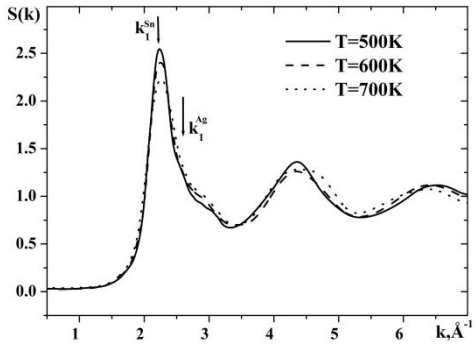
Немонотонні зміни основних структурних параметрів та вільного об'єму (рис. 11) в межах першої координаційної сфери свідчать про те, що при вмісті індію

менше евтектичної концентрації, відбувається формування кластерів з атомів галію, в центрі яких є індій. Подальше збільшення вмісту індію веде до утворення кластерно-атомарного розчину, в якому кластери складаються з атомів одного сорту.

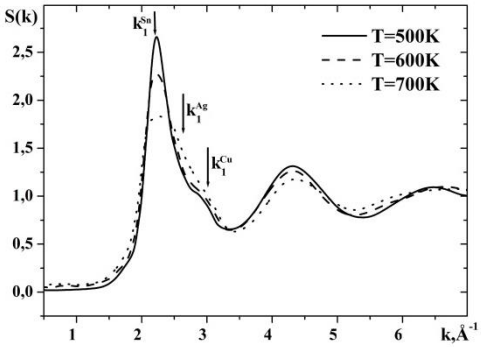
Особливості профілю структурних факторів системи Sn-Ag-Cu (рис. 12) засвідчують домінуючий вплив матриці олова на температурну залежність структури розплаву загалом. Водночас, додавання міді сприяє температурному розупорядкуванню атомного розподілу.



а



б



в

Рис. 12. Структурні фактори розплавів $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$*(а)* $Sn_{0,962}Ag_{0,038}$ *(б)* та $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$ *(в)*

Беручи це до уваги, припускаємо, що атоми міді обирають найближчими сусідами атоми олова і так стають центрами кластерів, які, своєю чергою, можуть формувати структурні одиниці більших розмірів, в тому числі і фрактальні.

Під час додавання срібла до олова спостерігаємо більшу, порівняно з розплавами Sn-Cu, стабілізація атомної структури. Аналогічний висновок можна зробити і для потрійного розплаву $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$.

Зменшення міжатомних віддалей r_{Cu-Sn} можна пояснити утворенням кластерів що складаються з атомів олова, які оточують атом міді. Це може відбуватися у тому випадку, якщо між атомами Cu та Sn наявні короткодіючі зв’язки, спричинені схильністю до хімічної взаємодії атомів цих елементів і підтверджені існуванням сполук у кристалічному стані. За температури на 200 К вище лінії ліквідус аналіз парціальних парних кореляційних функцій свідчить про гомогенізацію розплаву $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$.

Унаслідок додавання срібла до олова простежено формування кластерної структури, аналогічно як і для розплаву $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$.

Причиною мікронеоднорідної будови потрійного сплаву $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$ при температурах 500 та 700 К є формування кластерів олова навколо розчинених атомів

міді. Атоми срібла не є зародками кластероутворення, а статистично розподілені в матриці олова.

Аналізуючи значення вільного об'єму для трьох досліджуваних сплавів (рис. 13) бачимо, що найменші значення середнього вільного об'єму виявлені для потрійного сплаву $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$, а максимальні значення – для сплаву олова з міддю.

Беручи до уваги описані моделі структури сплавів системи Sn-Ag-Cu, можемо зазначити, що кластерна будова сплавів $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$, в яких кластери олова формуються навколо атомів міді, атомний радіус якої є меншим порівняно з оловом, веде до ущільнення структури в межах кластерів але водночас розупорядкування структури в міжкластерних областях. У випадку розплавів $Sn_{0,962}Ag_{0,038}$ менші значення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери зумовлені значною різницею атомних радіусів олова та срібла, а також більшою інтенсивністю міжатомних зв'язків порівняно зі сплавами $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$. У випадку потрійного сплаву мінімальні значення вільного об'єму можемо пояснити зменшенням вільного об'єму в межах кластерів під впливом міді та його зменшенням у міжкластерних областях за рахунок впливу срібла на вільний об'єм в цих областях. Таку закономірність простежуємо і в разі формування структури розплавів з більшою кількістю компонент.

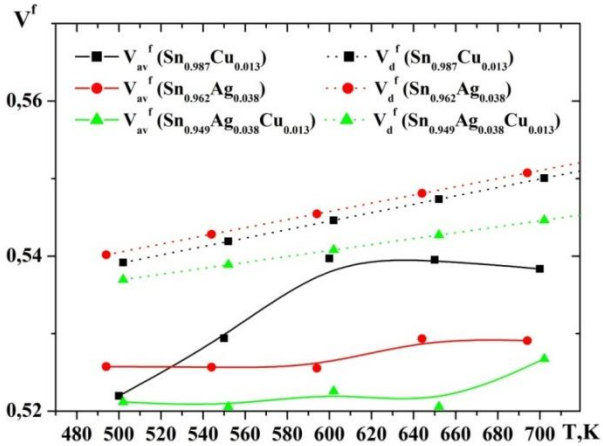


Рис. 13. Температурна залежність середнього вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер у розплавах системи Sn-Ag-Cu

Четвертий розділ містить результати вивчення особливостей кластерної будови та зміни вільного об'єму металевих розплавів Bi-Zn та Ga-Bi з тенденцією до макророзшарування в рідкому стані. Для обидвох цих сплавів характерні позитивні відхилення енергії змішування від закону Рауля у всьому концентраційному інтервалі, що свідчить про їхню сегрегацію.

Встановлено, що атомна сегрегація в біляевтектичних розплавах системи Bi-Zn вносить основний вклад в температурні та концентраційні залежності основних структурних параметрів. Зміна таких параметрів (рис. 14) відповідно до моделі твердих сфер засвідчує збільшення щільності атомного упакування. Це може свідчити про те, що атоми цинку розчинятимуться в матриці бісмуту, змінюючи топологію атомного впорядкування. Зазначимо, що для біляевтектичних розплавів характерна висока щільність атомного упакування, яка зменшується при відхиленні від концентрації евтектики. Причому, вказана тенденція зберігається і за вищих температур.

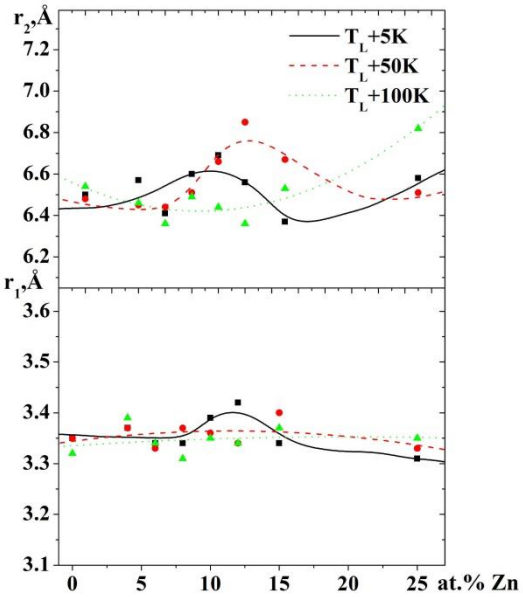


Рис. 14. Концентраційні залежності найбільш імовірних відстаней у першій та другій координаційних сферах для розплавів системи $Bi_{100-x}Zn_x$ у біляевтектичному інтервалі концентрацій

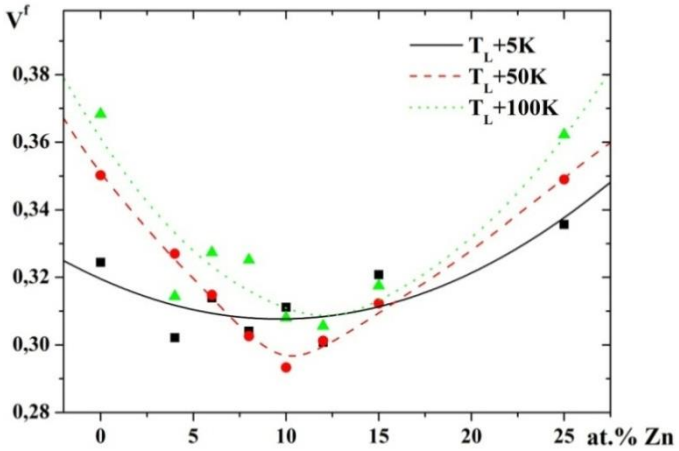


Рис. 15. Концентраційні залежності вільного об'єму в межах першої координаційної сфери розплавів системи $Bi_{100-x}Zn_x$

За результатами модельної інтерпретації концентраційних залежностей міжатомних віддалей показано, що модель статистичного розподілу атомів задовільно описує експериментальні дані при вмісті цинку менше 6 ат.%, а подальше збільшення концентрації цинку веде до відхилення значень міжатомних відстаней від модельних значень. Ця тенденція зберігається і за вищих температур.

Розподіл парціальних координаційних чисел також свідчить про більший ступінь кореляції між атомами бісмуту та парами атомів бісмут-цинк порівняно з атомами цинку

Трансформація атомної структури розплавів $Bi_{100-x}Zn_x$ веде до зміни незайнятого атомами об'єму.

Проаналізувавши отримані результати простежуємо суттєву відмінність між вільним об'ємом, розрахованим в межах першої координаційної сфери (рис. 15) та середнім вільним об'ємом, який припадає на один атом. Така відмінність у значеннях вільного об'єму свідчить про значний ступінь гетерогенності досліджуваних розплавів, яка зумовлена їхньою кластерною будовою, що спричинює утворення двох типів атомного впорядкування. Перший тип спостерігається в межах кластера з більшим ступенем впорядкування та меншою часткою вільного об'єму, а другий тип впорядкування атомів є в міжкластерних ділянках, де ступінь атомного впорядкування є меншим, і, відповідно, вільний об'єм – більшим. Дослідження дали також змогу встановити, що більшою мірою змінюється вільний об'єм, що припадає на атоми цинку. Це свідчить про визначальну роль цинку у формуванні структури біляевтектичних розплавів $Bi_{100-x}Zn_x$.

Диференціальний розподіл загального та парціального відносного вільного об'єму для досліджуваних сплавів системи Bi-Zn свідчить про більші значення відносного вільного об'єму для атомів цинку порівняно з бісмутом. Збільшення вмісту цинку в розплавах веде до зменшення загального та парціального найбільш імовірного

вільного об'єму, крім того, вільний об'єм атомів цинку зменшується швидше, порівняно з вільним об'ємом для атомів бісмуту, який майже не змінюється. Тому, можна припустити, що зменшення середнього вільного об'єму відбувається завдяки зменшенню вільного об'єму атомів цинку.

Зміна положення та профілю першого максимуму структурних факторів сплавів системи Bi-Ga дозволяє нам припустити, що структурні одиниці на основі Bi не розчиняються в мікрообластях на основі Ga, а утворюють самоасоційовані кластери в розплаві на основі галію.

Порівняно значні міжатомні віддалі у розплавах Bi-Ga за різного вмісту галію є свідченням великих флуктуацій концентрації у цих розплавах. Очевидно, що такі флуктуації повинні відображатися у значеннях вільного об'єму.

Показано, що основний максимум структурного фактора сплаву $Bi_{30}Ga_{70}$ можна отримати як суму двох симетричних піків у припущенні існування в розплаві Bi- і Ga-подібних кластерів. Показано, що перший з них відповідає кластерам з металічним типом зв'язку між атомами, а другий – кластерам зі значною часткою ковалентних зв'язків.

Зважаючи на це, профіль СФ є результатом адитивного накладання СФ чистих компонент. Підвищення температури веде до згладження особливостей кривої СФ розплавів $Bi_{30}Ga_{70}$ і зменшення висоти першого піку, що свідчить про зменшення середньої атомної густини за рахунок теплового розширення і до формування статистичного розподілу атомів даного розплаву.

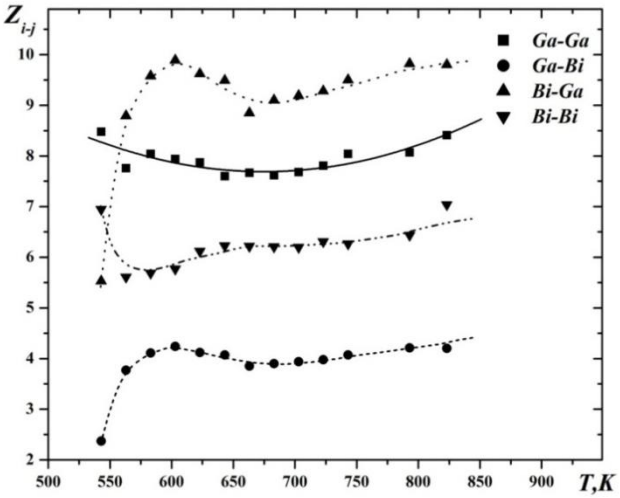


Рис.16. Залежність парціальних координаційних чисел розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ від температури

Температурну залежність величини середніх міжатомних віддалей пояснюємо руйнуванням направлених зв'язків пар атомів обидвох типів кластерів і за подальшого нагрівання ущільненню атомного розташування в розплаві. Така поведінка не видається реальною без урахування впливу вільного об'єму на процеси формування структури.

Значний ступінь сегрегації розплавів системи підтверджують температурні залежності парціальних координаційних чисел (рис. 16) та атомні конфігурації, отримані в результаті реконструкції структури (рис. 17). Найбільші значення координаційних чисел бачимо для пар атомів одного сорту, тоді як кількість найближчих сусідів для різносортних атомів є малою. З огляду на це зазначимо, що будова розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ виглядає так, що після плавлення атоми бісмуту формують короткі ланцюжки з'єднаних атомів, тоді як галій знаходиться в областях між ланцюжками бісмуту.

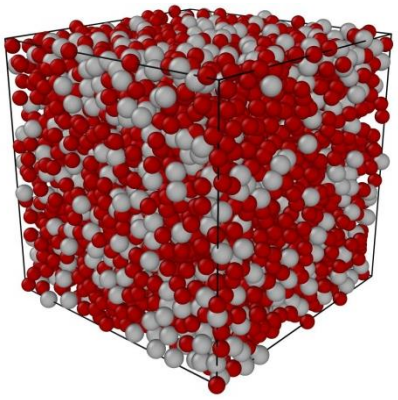


Рис. 17. Розподіл атомів у модельній комірці для розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ (T = 793 K)

Проаналізувавши залежності відносного вільного об'єму сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ від температури, робимо висновок про те, що надлишковий вільний об'єм є найменшим серед усіх досліджених сплавів, проте загальний вільний об'єм та ступінь перекриття порожнин є досить великими, що свідчить про наявність великої кількості порожнин великого радіуса.

П'ятий розділ присвячений встановленню кореляції вільного об'єму з мікронеоднорідною будовою та хімічним ближнім порядком розплавів з інтерметалічними сполуками в кристалічному стані. Для дослідження ми обрали сплави систем In-Bi, Co-Sn, Al-Cu та Al-Ni-Si, для яких енергія взаємодії між атомами різного сорту зростає у послідовності $u_{In-Bi}<u_{Co-Sn}<u_{Al-Cu}<u_{Al-Ni}<u_{Ni-Si}$.

Дослідження структури сполуки InBi дало змогу встановити наявність мікронеоднорідного атомного розподілу, з хімічно упорядкованими кластерами Bi, розташованими в матриці на основі індію.

Мікронеоднорідну будову сполуки InBi в рідкому стані можна пояснити наявністю залишкових ковалентних зв'язків у розплаві, що є типовим не лише для групи напівметалів, а також і для багатьох розплавлених інтерметалідів. Зважаючи на те, що в кристалічному стані сполука InBi, має шарувату структуру в якій чергуються шари атомів бісмуту та індію, ми припускаємо, що після плавлення атоми бісмуту утворюють самоасоційовані кластери, розміщені в рідкому In. За вищих температур припускаємо наявність у розплаві хімічно впорядкованих кластерів InBi або In_2Bi, в яких атоми зв'язані ковалентно.

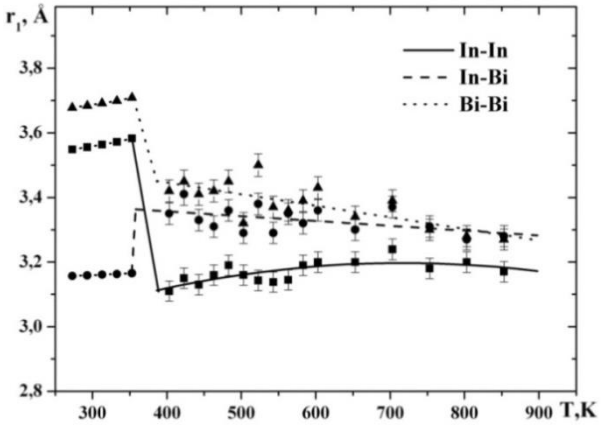


Рис. 18.Температурна залежність парціальних міжатомних відстаней рідкої сполуки InBi

Отримані температурні залежності основних структурних параметрів поблизу температури плавлення пояснено значною стабільністю хімічно впорядкованих кластерів на основі In та Bi.

Температурні зміни парціальних міжатомних віддалей In-In та Bi-Bi (рис. 18) свідчать про переважаючу взаємодію атомів одного сорту після плавлення і підтверджують утворення кластерів на основі Bi. Отримані в наших дослідженнях залежності парціальних структурних параметрів від температури в інтервалі 500−750 K пояснено збільшенням вмісту бісмуту в кластерах на основі індію. Подальше нагрівання розплаву зумовлює його мікрогомогенізацію.

Скорочення міжатомних віддалей після плавлення і зменшення густини розплаву можна розглядати як наслідок збільшення вільного об'єму в розплаві. Встановлено, що залежність вільного об'єму від температури можна розділити на три температурні інтервали: 400-500, 500-750 та 750-850 К, в межах яких спостережено різну швидкість зміни цієї величини. Ці інтервали температур наближено збігаються з температурами структурних перетворень рідкої сполуки InBi.

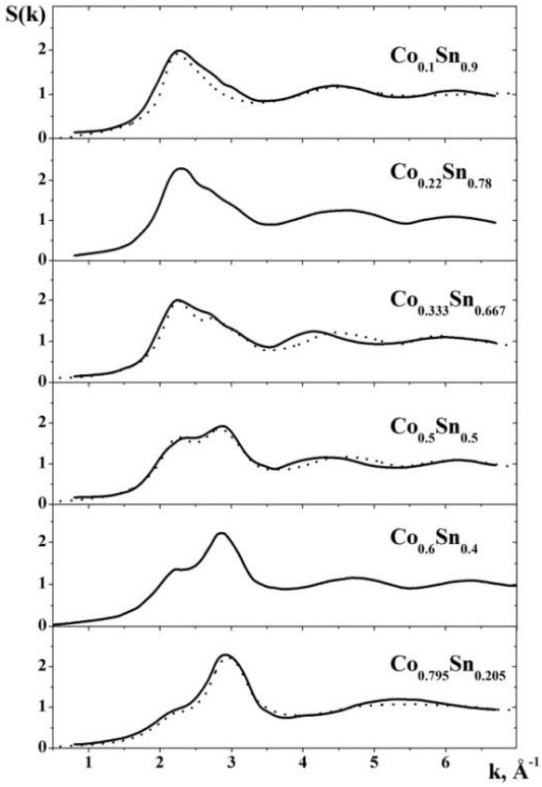


Рис. 19. Структурні фактори для рідких сплавів $Sn_{100-x}Co_x$.

Встановлено, що експериментальні СФ для рідких сплавів $Sn_{100-x}Co_x$ з різним вмістом кобальту мають нетиповий для простих рідин профіль (рис. 19). Зважаючи на наявність кількох інтерметалічних сполук системи Sn-Co, їхня атомна структура в межах ближнього порядку суттєво залежить від концентрації компонент у рідкому стані, що спостерігається на СФ.

Розщеплення широкого основного максимуму СФ рідких сплавів $Sn_{100-x}Co_x$ на два підмаксимуми за деяких концентрацій є одним із підтверджень складної структури досліджуваних сплавів. У цьому випадку структуру ближнього порядку в рідких сплавах Sn-Co неможливо описати статистичним розподілом атомів і можна трактувати як суміш різного роду структурних одиниць у рідкому стані.

Порівняння структурних факторів розплавів системи $Sn_{100-x}Co_x$ та дифракційних максимумів сполуки Co_3Sn_2 показує задовільне узгодження між ними. Це дало підстави припустити, що хімічно впорядковані одиниці зі структурою, близькою до сполуки Co_3Sn_2, впливають на структуру розплавів в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій.

Встановлено, що незважаючи на структурні зміни після плавлення, положення координаційних сфер розплавів системи $Sn_{100-x}Co_x$ у кристалічному стані узгоджується з їх положеннями в рідкому стані, що засвідчує кореляцію між «рідкою» та кристалічною структурами. Більш очевидно ця кореляція спостерігається для сплаву $Co_{60}Sn_{40}$, що вказує на незначну перебудову ближнього порядку під час плавлення. Водночас для сплаву $Co_{22}Sn_{78}$ під час плавлення відбуваються складніші структурні зміни.

На основі наших досліджень розплавів системи $Sn_{100-x}Co_x$ ми припускаємо, що структуру рідких сплавів у широкому досліджуваному діапазоні концентрацій можна представити як суміш двох типів кластерів, склад та відносний вміст яких наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Кластерний склад рідких сплавів Co-Sn

Тип кластера / Сплави	Co	Co_3Sn_2	$Co_{22,3}Sn_{77,7}$	Sn
$Co_{79.5}Sn_{20.5}$	0.6	0.4	–	–
$Co_{50}Sn_{50}$	–	0.74	0.26	–
$Co_{3,.3}Sn_{67,7}$	–	0.7	0.3	–
$Co_{10}Sn_{90}$	–	–	0.04	0.96

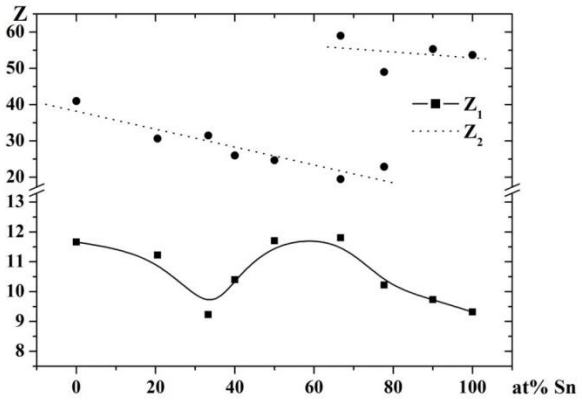


Рис.20. Концентраційна залежність координаційних чисел в першій та другій координаційних сферах для розплавів Co-Sn

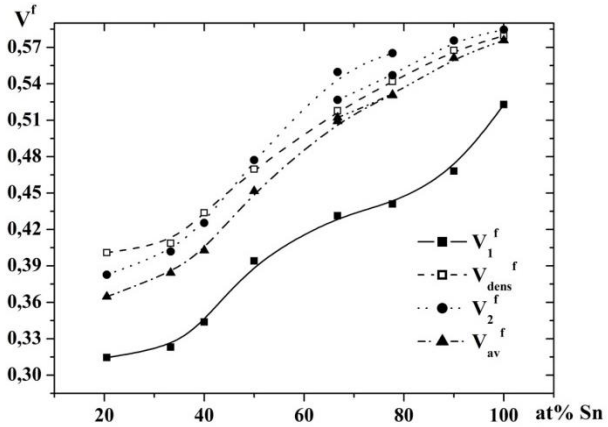


Рис. 21. Залежність вільного об’єму в межах ближнього порядку для розплавів Co-Sn

Відповідно до змін структурних параметрів у межах перших координаційних сфер (рис. 20) системи $Sn_{100-x}Co_x$ спостерігаються аналогічні зміни вільного об’єму (рис. 21). Точки перегину температурних залежностей вільного об’єму в межах ближнього порядку також відповідають концентраціям сплавів, кластери яких формують структуру розплавів системи Co-Sn.

Можемо припустити, що наявність локальних мінімумів вільного об’єму зумовлена переважаючою взаємодією атомів різного сорту та наявністю кластерів з одним типом структури, що супроводжується щільнішим упакуванням кластерів у розплаві та зменшенням частки міжкластерних ділянок. Всі перелічені фактори зумовлюють спостережуване зменшення вільного об’єму. Структура сплавів проміжних концентрацій формується на основі кластерів двох типів, що веде до спотворення структури границь кластерів та формування широких міжкластерних областей з більшою часткою вільного об’єму.

Температурні залежності структурних параметрів в доевтектичних сплавах $Al_{1-x}Cu_x$ дали можливість встановити, що зменшення міжатомних віддалей зі збільшенням вмісту міді може відбуватися одночасно зі зменшенням кількості найближчих сусідів, а теплове розширення та зменшення густини таких сплавів зумовлене збільшенням вільного об’єму, величина якого зазнає флуктуацій у межах сплаву.

Причиною немонотонної концентраційної залежності парціальних міжатомних відстаней може бути ефект, пов’язаний з розчиненням міді у кластерах на основі алюмінію в інтервалі концентрацій до 10 атомних відсотків міді та утворення хімічно

впорядкованих структурних одиниць в інтервалі концентрацій 10−17 ат. % міді. У проміжній області концентрацій відбувається лише збільшення кількості кластерів на основі алюмінію, в яких розчиняються атоми міді.

З огляду на це, можемо припустити, що за малого вмісту міді вона буде головно розчинятися в кластерах алюмінію і, за рахунок меншого атомного радіуса міді, порівняно з алюмінієм, зменшуватимуться найбільш імовірні міжатомні віддалі. У випадку евтектичної концентрації, коли більш суттєвою стає хімічна взаємодія, яка в кристалічному стані веде до формування сполуки Al_2Cu, розплав не є атомарним розчином, а розчином на основі кластерів зі структурою типу алюмінію та хімічно впорядкованих областей

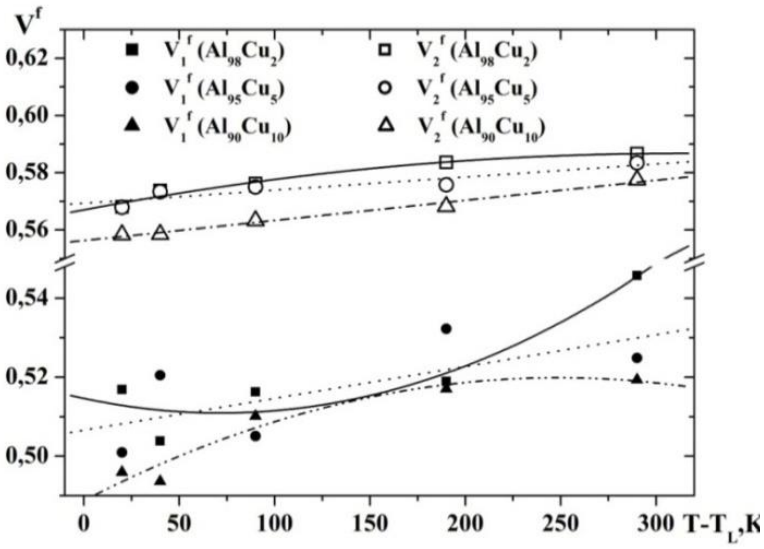


Рис. 22. Температурна залежність відносного вільного об’єму в межах першої та другої координаційних сфер для доевтектичних розплавів $Al_{1-x}Cu_x$

Значення парціальних координаційних чисел також засвідчують про близький до статистичного розподілу атомів в доевтектичних розплавах системи $Al_{1-x}Cu_x$ при невеликому вмісті міді у сплаві і про асоціацію атомів міді в малі кластери по 2−3 атоми при її вмісті в розплавах у кількості 10−17 ат. %.

Аналізуючи температурні залежності вільного об’єму в межах перших двох координаційних сфер розплавів $Al_{1-x}Cu_x$ (рис. 22), доходимо висновку, що його зростання разом зі зменшенням основних структурних параметрів можливе у випадку такої перебудови атомів в межах ближнього порядку, за якої зменшення координаційного числа відбувається за рахунок утворення «вакансій» у перших координаційних сферах, що і зумовлює зменшення радіуса координаційних сфер.

В результаті дослідження сплавів системи Al-Ni-Si встановлено, що у разі додавання нікелю до евтектичного сплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ спостерігаються значні зміни профілю структурного фактора, що свідчить про існування мікрообластей з різним типом атомного впорядкування, а це зумовлено тенденцією до переважаючої взаємодії між нікелем та компонентами евтектики.

Методом реконструкції структури встановлено, що додавання нікелю до розплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ змінює оточення атомів алюмінію та кремнію. Нікель у розплаві $(Al_{0,88}Si_{0,12})_{0.8}Ni_{0.2}$ оточений в основному алюмінієм що підтверджує формування хімічно впорядкованих областей та переважаючу взаємодію різносортних атомів. Проте, зважаючи на велике значення координаційного числа Al-Al, у розплаві також є мікрообласті на основі алюмінію.

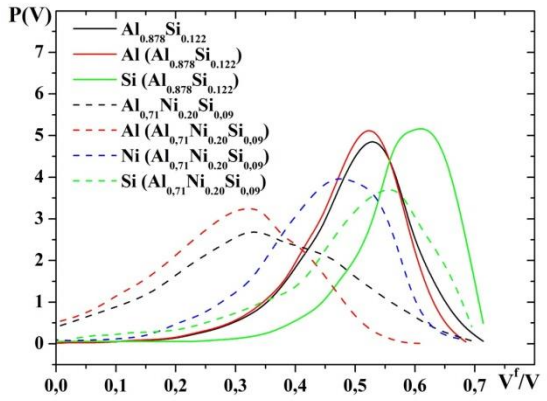


Рис. 23. Диференціальні функції розподілу вільного об’єму для розплавів $Al_{0,88}Si_{0,12}$ та $Al_{0,71}Ni_{0.20}Si_{0,09}$ за температури T_L+5K

Аналіз залежності радіуса координаційних сфер та координаційних чисел в межах ближнього порядку розплавів Al-Ni-Si від вмісту нікелю дає підстави стверджувати, що в межах першої координаційної сфери відбувається зменшення вільного об’єму за рахунок ущільнення розплаву. Зважаючи на різницю відносного вільного об’єму в межах ближнього порядку та середнього вільного об’єму доходимо висновку, що більша частина вільного об’єму в сплавах Al- Ni-Si зосереджена у міжкластерних областях, де ступінь атомного впорядкування є нижчим порівняно з кластерами. Встановлені особливості зміни вільного об’єму залежно від вмісту нікелю можна зрозуміти, проаналізувавши атомні конфігурації розплавів та диференціальні функції його розподілу (рис. 23). Для рідкої евтектики $Al_{0,88}Si_{0,12}$ характерна наявність порожнин великого розміру. Найбільш імовірні значення вільного об’єму в цьому випадку є у межах 50−65% від атомного об’єму. Додавання нікелю до розплаву Al-Si зумовлює зменшення вільного об’єму за рахунок розміщення атомів нікелю в порожнинах базового розплаву. Очевидно, що причиною цього є переважаюча взаємодія між атомами нікелю та одночасно алюмінію та кремнію. В цьому випадку можемо говорити про так званий «зшиваючий» ефект атомів нікелю на структуру розплавів системи Al-Si.

У **шостому розділі** вивчено трансформацію структури та вільного об’єму металевих розплавів у композитних системах з різним ступенем взаємодії рідкої матриці та наповнювача.

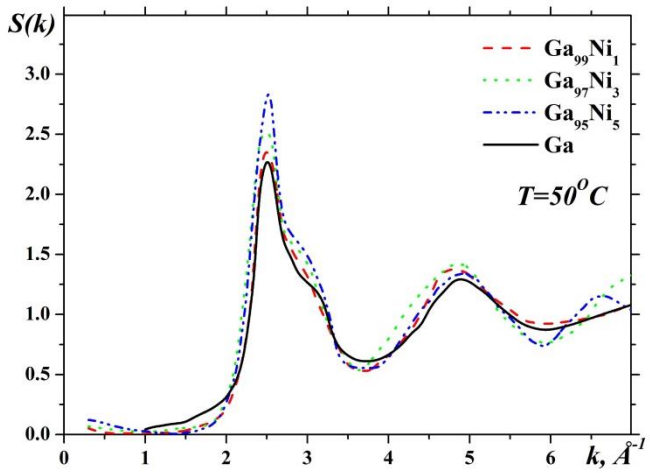


Рис. 24. Структурні фактори для композитів $Ga_{100-x}Ni_x$

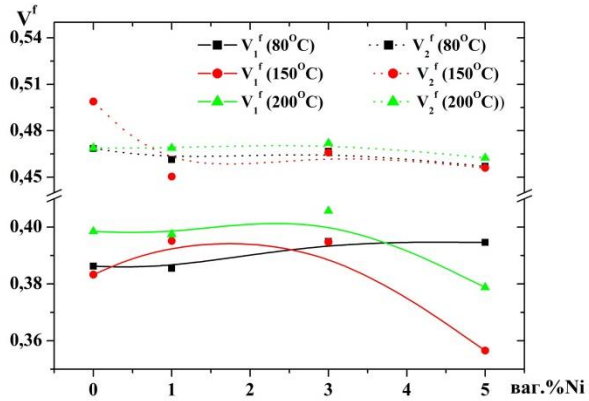


Рис. 25 Концентраційна залежність вільного об’єму рідкого галію в композиті $Ga_{100-x}Ni_x$

Для вивчення впливу мікронеоднорідностей, які виникають за рахунок наявності кристалічних частинок нікелю на структуру та вільний об’єм рідкого галію,

проводили дифракційні дослідження композитів, у яких частинки нікелю окиснювали, що унеможливлювало їхнє розчинення в розплаві. Збільшення висоти першого максимуму структурних факторів композитів $Ga_{100-x}Ni_x$ зі збільшенням вмісту частинок (рис. 24) свідчить про збільшення щільності упакування рідкої матриці. Слід зазначити, що така поведінка висоти першого максимуму була виявлена під час досліджень як для нижчих, так і для вищих температур.

Спостережуване збільшення ступеня впорядкованості атомів відбувається в результаті ефекту поверхневого ущільнення структури рідин, який має місце на вільній поверхні рідини або на межі рідина-кристал. У нашому випадку цей ефект простежено на межі рідкої частинки галію- кристалічний Ni.

Виявлене нами ущільнення структури рідкого галію в композитах $Ga_{100-x}Ni_x$ супроводжується зменшенням вільного об'єму в межах ближнього порядку. Незважаючи на те, що додавання нано- та мікрочастинок нікелю сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні відбувається зменшення вільного об'єму при максимальному вмісті нікелю (рис. 25). З іншого боку, збільшення температури композитів зумовлює зростання вільного об'єму.

Додавання частинок Ni@NiO до розплаву $Ga_{80}Sn_{20}$ веде до значної трансформації структури ближнього порядку матриці. Можемо припустити, що причиною наявності додаткового максимуму СФ є наявність у розплаві груп атомів, відстань між якими є меншою за найбільш імовірну. Такі групи атомів можуть виникати на межі розділу рідина-кристалічна частинка.

Міжатомні віддалі, розраховані з використанням положення додаткового максимуму структурного фактора добре узгоджуються з сумою ковалентних радіусів галію та олова ($r_c^{Ga} = 1{,}26Å, r_c^{Sn} = 1{,}41Å$). Тому, припускаємо, що внаслідок змочування розплавом поверхні частинок оксиду нікелю на межі поділу відбувається ущільнення структури розплаву та поява груп різносортних атомів.

Проаналізувавши температурні залежності вільного об'єму в межах ближнього порядку (рис. 26) бачимо, що величина вільного об'єму в першій координаційній сфері за температури 475 К дорівнює вільному об'єму в другій координаційній сфері, що свідчить про підвищення ступеня гомогенізації розплаву. Проте, вільний об'єм у межах ближнього порядку є набагато меншим порівняно з середнім його значенням у межах розплаву, що свідчить про те, що основна частка вільного об'єму припадає на міжкластерні області розплаву.

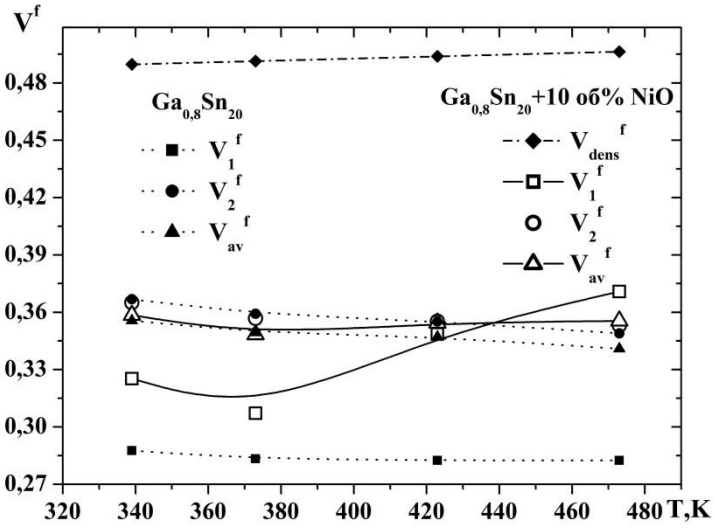


Рис. 26 Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для сплаву $Ga_{80}Sn_{20}$ та композиту $Ga_{80}Sn_{20}$+ 10 об.% NiO

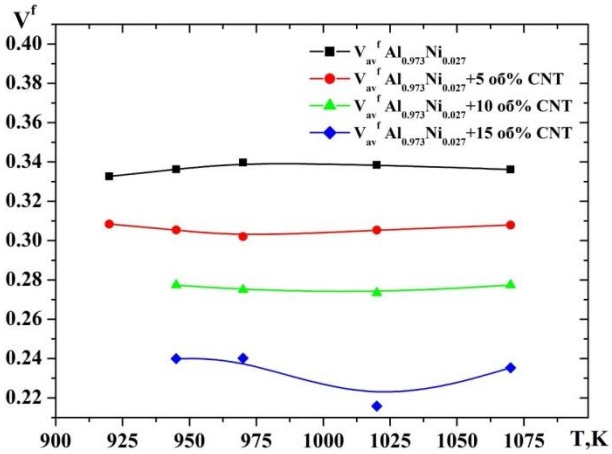


Рис. 27. Залежність середнього вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композита $Al_{0.973}Ni_{0.27}$-КНТ від температури

З метою вивчення впливу вільної поверхні на структуру та вільний об'єм розплавів, ми також дослідили композит на основі рідкої евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,27}$ з карбоновими нанотрубками, які майже не змочуються розплавом. Встановлено, що додавання нанотрубок до розплавленої евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,27}$ веде до зменшення розмірів кластера у всьому температурному інтервалі, в якому проведено дослідження. Водночас, на температурній залежності розмірів кластера є мінімум, який при більшому вмісті нанотрубок зміщується в бік вищих температур. Збільшення розмірів кластера під час досягнення деякої температури можна пояснити припустивши інтенсифікацію дифузійних процесів та зменшенням гальмівного впливу нанотрубок.

Встановлена в роботі модель атомної структури рідкої евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,27}$ з карбоновими нанотрубками дає змогу пояснити температурну залежність вільного об'єму при різному вмісті КНТ у розплаві (рис. 27). Збільшення вмісту нанотрубок спричинює зменшення вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер при всіх температурах. Така зміна вільного об'єму зумовлена ущільненням атомної структури на межі розділу розплав–КНТ, як і у випадку з композитами з оксидними частинками.

Особливістю зміни вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер є дуже мала відмінність вільного об'єму в цих сферах. Така поведінка вільного об'єму зумовлена невеликими його значеннями в межах першої координаційної сфери, а малими значеннями в межах другої, і такі малі значення вільного об'єму не притаманні для жодного іншого дослідженого розплаву.

Для отримання композитів на основі бісмуту з частинками міді та нікелю як наповнювача використовували не окиснені частинки, що зумовлювало поступове їхнє розчинення у розплаві. Наявність мікронеоднорідної будови у цьому випадку спричинена неоднорідністю розподілу розчинених атомів міді та нікелю в розплаві.

Зміни структурних факторів та основних структурних параметрів композиту $Bi_{1-x}Cu_x$ з рідкою матрицею неможливо пояснити в рамках моделі статистичного розподілу атомів. На підставі отриманих результатів встановлено, що у розплавах $Bi_{1-x}Cu_x$ відбувається формування самоасоційованих кластерів міді у бісмуті. Схожа структура спостерігається і після кристалізації цього розплаву.

Внаслідок різного темпу зміни межі координаційних сфер та кількості атомів в них, вільний об'єм у межах першої сфери зростає, а в межах другої–зменшується. Вказана зміна основних структурних параметрів найімовірніше зумовлена частковим розчиненням міді на межі розділу двох фаз та зміною сил міжатомної взаємодії на

межі розплав−кристалічна частинка. У цьому випадку розчинення міді рідким бісмутом за зразком розчину заміщення супроводжуватиметься зменшенням міжатомних віддалей за рахунок меншого атомного радіуса міді, а зменшення першого координаційного числа може бути зумовлене перебудовою ближнього порядку від структури типу спотвореної тетрагональної об'ємоцентрованої до кубічної об'ємоцентрованої з меншою щільністю упаковки.

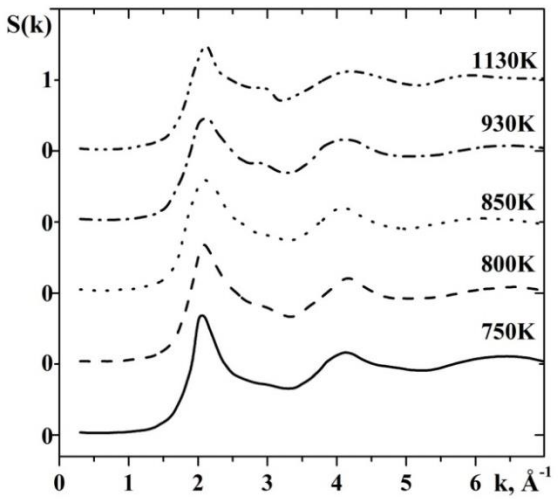


Рис. 28. Експериментальні структурні фактори розплавів $Bi_{0,85}Ni_{0,15}$

Результати, отримані для сплаву $Bi_{0,85}Ni_{0,15}$, суттєво відрізнялися від результатів, отриманих для композитів з міддю. Це можна пояснити тенденцією цього сплаву до утворення хімічних сполук. Профіль структурних факторів цього сплаву за різних температур (рис. 28) є типовим для розплавів без жодних кристалічних піків. Це дало нам підстави стверджувати, що частинки Ni повністю розчинилися в рідкому Bi. Зміна профілю першого максимуму СФ та поява плеча з правого боку пояснюється зміною міжатомної взаємодії, зокрема припускаємо існування сильної хімічної взаємодії між атомами Ni і Bi у розплаві.

Залежність основних структурних параметрів ближнього порядку та вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер визначається переважаючою взаємодією атомів різного сорту що відображається у формуванні інтерметалідів у сплавах системи Bi-Ni у кристалічному стані. Такий характер взаємодії атомів зумовлює немонотонну зміну вільного об'єму залежно від температури в межах першої координаційної сфери з мінімумом за температури ≈825 К (рис. 29). З іншого боку, на більших відстанях спостерігається монотонне зростання вільного об'єму з температурою.

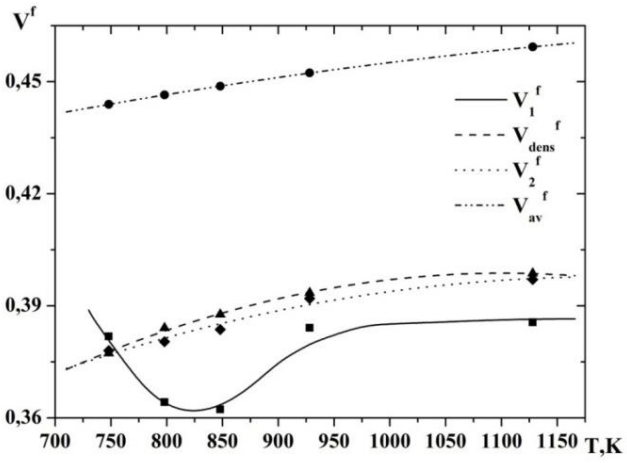


Рис. 29 Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту $Bi_{0.85}Ni_{0.15}$

На нашу думку, значне зменшення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери композита $Bi_{0,85}Ni_{0,15}$ як і у випадку композитів бісмуту з міддю зумовлене поступовим розчиненням атомів нікелю у бісмуті, що, на відміну від композитів Bi-Cu, супроводжується утворенням на межі розділу рідина−кристал хімічно впорядкованих областей зі структурою подібною до структури сполук BiNi та Bi_3Ni, що зумовлює зростання щільності атомного розподілу порівняно з рідким бісмутом.

Підвищення температури композита вище 900 К веде до формування однорідного розчину нікелю у бісмуті.

Дослідження структури ближнього порядку композитів на основі сплаву $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ (SAC305) з кобальтом – $(SAC305)_{100-x}Co_x$ дали змогу встановити, що вже 0,2 ваг. % Co сприяє топологічному розупорядкуванню атомного розподілу сплаву SAC305. Більше того, ця тенденція набагато виразніша за подальшого додавання кобальту. Крім того, на структурному факторі сплаву $(SAC305)_{99,5}(Co)_{0,5}$ з'являється плече на лівій вітці основного максимуму.

Таке розупорядкування в межах першої координаційної сфери може бути пов'язане з розчиненням атомів Co в кластерах Sn або заміщенням атомів олова в них, подібно до впливу невеликої кількості міді на рідке олово.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі проведено комплексні дослідження структури ближнього порядку розплавів з різним ступенем мікронеоднорідності в рідкому стані, зокрема, однокомпонентні розплави, для яких головно характерна топологічна мікронеоднорідність, сплави евтектичного типу, системи з тенденцією до розшарування в рідкому стані, розплави систем зі сполуками в кристалічному стані, а також композити з рідкою матрицею, для яких характерна як топологічна, так і хімічна мікронеоднорідність. Використані для досліджень метод дифракції Х-променів, реконструкція атомної структури оберненим методом Монте−Карло, моделювання методом молекулярної динаміки, а також геометрично статистичний метод аналізу атомних конфігурацій дали змогу вирішити наукову проблему, пов'язану зі встановленням зв'язку між параметрами ближнього порядку та вільним об'ємом в таких розплавах.

Зважаючи на результати досліджень, можна сформулювати такі загальні висновки:

1. Встановлено, що зміни міжатомних віддалей та координаційних чисел розплавів з різним ступенем мікронеоднорідної будови, а також атомної густини, пов'язані з трансформацією вільного об'єму, величина якого більшою мірою визначається характером міжатомної взаємодії, а не макроскопічними термодинамічними характеристиками.
2. Розрахунок вільного об'єму в межах ближнього порядку з використанням парних кореляційних функцій свідчить про те, що у випадку першої координаційної сфери вільний об'єм є меншим порівняно з його середнім значенням, розрахованим за експериментальними значеннями густини, тоді як вільний об'єм, обчислений в межах другої координаційної сфери, є близьким за значенням до середнього, що вказує на короткодіючий характер міжатомної взаємодії в розплавах.
3. Встановлено тристадійний механізм збільшення вільного об'єму в розплавах у процесі нагрівання. На першій стадії поблизу температури плавлення вільний об'єм виникає у вигляді вакансій, співмірних з розміром атомів; на другій −

збільшення вільного об'єму зумовлено об'єднанням вакансій за рахунок дроблення кластерів; третя стадія збільшення вільного об'єму під час нагрівання пов'язана з руйнуванням кластерної будови розплавів та гомогенізацією розплаву.

4. В результаті аналізу структури однокомпонентних розплавів (Al, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Bi) встановлено, що розмір порожнин, а також вільний об'єм, який припадає на один атом, залежать від ступеня металічності міжатомних зв'язків. Так, у випадку розплавів, для яких характерне щільне упакування атомів, показано, що зміна основних структурних параметрів зумовлена головно збільшенням розмірів міжкластерної області, в межах якої зосереджена основна частка вільного об'єму. Аналіз температурної залежності відносного вільного об'єму напівметалів дає змогу стверджувати, що зростання вільного об'єму в них відбувається не за рахунок збільшення радіусу порожнин, а внаслідок появи нових порожнин з розмірами, співмірними з розміром атома.
5. Ступінь мікронеоднорідності структури розплавів евтектичного типу значною мірою залежить від типу евтектики відповідно до фазової діаграми. Показано, що структура простих евтектичних сплавів $Sn_{57}Bi_{43}$ та $Sn_{73,9}Pb_{26,1}$ є менш щільною порівняно зі структурою компонентів сплавів. Вільний об'єм, що виникає в цих евтектиках і який необхідний для рухливості кластерів у разі зміни термодинамічних умов, мало залежить від температури, оскільки ці кластери упаковані менш щільно порівняно з більш впорядкованими рідинами. зазначена особливість атомної структури евтектичних розплавів $Sn_{57}Bi_{43}$ та $Sn_{73,9}Pb_{26,1}$ створює умови для плавного переходу від топологічної та хімічної мікронеоднорідності до атомарного розчину.
6. Для евтектичних систем, які є виродженими, або близькими до них, ступінь мікронеоднорідності визначається наявністю кластерів, які формуються навколо атомів компоненти з меншим вмістом. Показано, що немонотонні зміни основних структурних параметрів та вільного об'єму в межах першої координаційної сфери розплавів $Ga_{1-x}In_x$ свідчать про те, що при вмісті індію менше евтектичної концентрації відбувається формування кластерів з атомів галію, в центрі яких є атом індію. Встановлено, що мікронеоднорідна будова та величина вільного об'єму розплавів $Sn_{0,987}Cu_{0,013}$, $Sn_{0,962}Ag_{0,038}$ та $Sn_{0,949}Ag_{0,038}Cu_{0,013}$ за температур, близьких до лінії ліквідус (5-10К) спричинена формуванням кластерів олова навколо розчинених атомів домішки.
7. Трансформація атомної структури розплавів з тенденцією до незмішування в рідкому стані (Bi-Zn та Ga-Bi) веде до зміни незайнятого атомами об'єму. Аналіз отриманих результатів для розплавів $Bi_{100-x}Zn_x$, вказує на суттєву відмінність між вільним об'ємом, розрахованим у межах першої координаційної сфери та усередненим вільним об'ємом, який припадає на один атом, що свідчить про значний ступінь гетерогенності досліджуваних розплавів. Методом реконструкції структури розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ за різних температур також встановлено високий ступінь сегрегації розплаву, що головно зумовлено різницею між атомними радіусами галію та бісмуту, а

дроблення великих порожнин у процесі зміни масштабу неоднорідності у разі зростання температури відбувається в інтервалі 100 К вище бінодалі.

8. Зростання ступеня хімічного впорядкування, що характерне для систем з інтерметалічними сполуками, зумовлює суттєву трансформацію не лише атомної структури, а й вільного об'єму. Дослідження концентраційних та температурних залежностей вільного об'єму в межах ближнього порядку розплавів InBi, Co-Sn, Al-Cu Al-Ni-Si свідчить про те, що не лише в межах першої координаційної сфери, а й в межах другої − вільний об'єм є меншим за його середні значення у розплаві. Встановлено, що величина відхилення цього параметру від середнього значення зростає в ряді InBi → Co-Sn → Al-Cu → Al-Ni-Si.
9. Зважаючи на значний ступінь мікронеоднорідності розплавів системи Co-Sn, було встановлено суттєве відхилення від монотонної залежності вільного об'єму в межах ближнього порядку. Показано, що величина вільного об'єму в цьому випадку пов'язана з періодичною зміною структурних параметрів, що спричинене переважаючою взаємодією різносортних атомів та формуванням структури на основі кластерів кількох типів, відносний вміст та розміщення яких у розплаві визначають величину вільного об'єму.
10. Ступінь відхилення структури композитів з рідинною матрицею від топологічної та хімічної однорідності головно визначається ступенем змочуваності кристалічних частинок матричним розплавом та можливістю дифузійного розчинення кристалічної фази у розплаві. Так, незважаючи на те, що уведення нано- та мікрочастинок нікелю до рідкого галію сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні спостерігається зменшення вільного об'єму при збільшенні вмісту нікелю, а нагрівання композиту веде до збільшення вільного об'єму лише в межах першої координаційної сфери.
11. Аналіз температурної залежності основних структурних параметрів композитів $Ga_{80}Sn_{20}$-NiO засвідчив, що збільшення ступеня мікронеоднорідності, яке зумовлене додаванням оксидних частинок, відображається більшою мірою зростанням вільного об'єму в межах першої координаційної сфери, що відображає короткодіючий характер впливу зовнішніх чинників на структуру рідкої матриці.
12. Вплив карбонових нанотрубок на структуру рідкої евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,27}$ полягає в ущільненні атомної структури на межі розплав-нанотрубка за рахунок низького змочування розплавом нанотрубок та збільшення сил взаємодії поверхневих атомів з атомами об'єму розплаву. Таке ущільнення атомної структури зумовлює зменшення вільного об'єму в розплавах при збільшенні вмісту нанотрубок.
13. У композитних системах на основі бісмуту, ступінь топологічної та хімічної мікронеоднорідності і вільний об'єм рідкої матриці також залежить від характеру взаємодії атомів різного сорту. Аналізуючи основні структурні параметри композитів $Bi_{1-x}Cu_x$, простежуємо що розчинення міді рідким бісмутом за зразком розчину заміщення супроводжується зменшенням

міжатомних віддалей за рахунок меншого атомного радіуса міді, а зменшення першого координаційного числа зумовлене перебудовою ближнього порядку від структури типу спотвореної тетрагональної об'ємоцентрованої до кубічної об'ємоцентрованої з меншою щільністю упаковки та, відповідно, більшим вільним об'ємом.

14. Встановлено, що залежність основних структурних параметрів ближнього порядку та вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту $Bi_{0,85}Ni_{0,15}$ визначається переважаючою взаємодією атомів різного сорту, що відображається у формуванні інтерметалідів у сплавах системи Bi-Ni у кристалічному стані. Такий характер взаємодії атомів зумовлює немонотонну зміну вільного об'єму залежно від температури в межах першої координаційної сфери з мінімумом при температурі ≈825 К.

ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

1. Structure and physical properties of Pb-Sn melts / V. Skluarchuk, A. Yakymovych, **I. Shtablavyi**, I. Shevernoha, M. Kozlovskii, R. Khairulin, S. Stankus // Ukr. J. Phys. – 2010. – Vol. 55, No 9. – P. 97−986.

(Дисертант брав участь у постановці задачі, дослідженні структури розплавів методом рентгенівської дифракції, інтерпретації одержаних результатів; йому належать висновки роботи, які стосуються стуктури ближнього порядку розплавів)

2. Correlation between the structure in the liquid state and the structure in the solid state in the Al-Al_2Cu eutectic alloy / S. Mudry , **I. Shtablavyi** , J. Rybicki // Journal of Physical Studies. – 2011. – Vol. 15, No 1. – 1601 (5 p.)

(Дисертанту належить постановка задачі, дослідження структури сплавів Al-Cu рентгенівським методом та її реконструкція методом ОМК, інтерпретація одержаних результатів та висновки)

3. Structure and electric resistance of Sn-Cu(Ag) solders in the precrystallization temperature range / S. I. Mudryi, **I. I. Shtablavyi**, V. M. Sklyarchuk, Yu. O. Plevachuk, A. V. Korolyshyn, A, S, Yakymovych, I. M. Shevernoga and B. E. Sidorov // Materials Science. – 2011. – Vol. 46, No 4. – P. 464−472. (**Q3**)

(Здобувач брав участь у постановці задачі, дослідженнях структури методом дифракції рентгенівських променів та її реконструкції методом ОМК, інтерпретації результатів, запропонував структурну модель розплавів, сформулював висновки роботи, які стосуються структури розплавів)

4. Structure parameters and structure sensitive properties of $Sn_{0,739}Pb_{0,261}$ melt / V. M. Sklyarchuk , Yu.A. Plevachuk , A.S. Yakimovich , **I.I. Shtablavy** , S. V. Stankus and R.A. Khairulin // Thermophysics and Aeromechanics – 2011. – Vol. 18, No 1. – P. 123−128 (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, йому належать результати дослідження структури розплавів та їхня інтерпретація, сформулював висновки роботи)

5. Mudry S. Thermal stability of cluster structure in Bi_xSn_{1-x} molten alloys in vicinity of eutectic point / S. Mudry, **I. Shtablavyi** and **I. Shevernoga** // Physics and Chemistry of Liquids. – 2012. – Vol. 5. – P. 630−636. (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, отриманні дифрактограм розплавів та їхній інтерпретації)

6. Correlation between diffraction and viscosity data for Bi–Ga molten alloys / S. Mudry, A. Yakymovych, **I. Shtablavyi**, V. Sidorov and K Shunyaev // Bull. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 135, No 1. – P.93–97. (**Q2**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, дослідженні структури розплавів, їхній інтерпретації; дисертантові належать висновки роботи, що стосуються дослідження структури ближнього порядку розплавів Bi–Ga)

7. Mudry S. The structure of $Ga_{1-x}In_x$ melts in the vicinity of the eutectic point / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, I. Shevernoga // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – Vol. 173. – P 85−90 (**Q2**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, отриманні дифрактограм розплавів та їхній інтерпретації)

8. **Shtablavyi I.** Liquid-solid interaction during formation of nanocomposite systems/ **I. Shtablavyi**, S. Mudry, P. Kajak // Polish Journal of Chemical Technology. – 2012. – Vol. 14, No 4. – P. 42–45. (**Q3**).

(Здобувачеві належить постановка задачі, результати дослідження структури в рідкому стані, результати мікроскопічних досліджень, інтерпретація результатів, висновки роботи)

9. Mudry S. Structural disordering in Sn-Pb(Bi) eutectic melts induced by heating / S. Mudry, **I. Shtablavyi** , I. Shevernoga // Polish Journal of Chemical Technology. – 2013. – Vol. 15, No 3. – P. 61−64. (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, отриманні, обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, формулюванні висновків)

10. Yakymovych A. Structural studies of liquid Co–Sn alloys / A. Yakymovych, **I. Shtablavyi**, S. Mudry //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 610. – P 438–442. (**Q1**).

(Здобувачу належать результати досліджень структури розплавів системи Co–Sn та реконструкції атомного розподілу методом ОМК, брав участь в інтерпретації одержаних результатів та формуванні висновків)

11. Structure and Thermal Expansion of liquid Bismuth / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, U. Liudkevych, S. Wincznewsky // Materials Science Poland. – 2015. – Vol. 33. – P. 669−675. (**Q3**).

(Здобувачеві належить постановка задачі, інтерпретація отриманих результатів, аналіз залежності вільного об'єму від температури механізму термічного розширення, висновки роботи)

12. Effect of nano Co reinforcements on the structure of the Sn-3,0Ag-0,5Cu solder in liquid and after reflow solid states / A. Yakymovych, S. Mudry, **I. Shtablavyi**, H. Ipser // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 181. – P. 470–475. (**Q2**).

(Дисертант брав участь у постановці задачі, експериментальних дослідженнях структури композитів та інтерпретації результатів експерименту)

13. Liquid Co–Sn alloys at high temperatures: structure and physical properties / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, **I. Shtablavyi**, S. Mudry, J. Brillo, H Kobatake, A. Yakymovych, S. Fürtauer, B. Skolyszewska-Kühbergerc, K. W. Richter, H. Flandorfer and H. Ipser // J. Physics and Chemistry of Liquids. – 2016. − Vol. 54, No. 3–4. – P. 440–453. (**Q3**).

(Здобувачеві належать результати досліджень структури розплавів системи Co–Sn та реконструкції атомного розподілу методом ОМК, брав участь в інтерпретації одержаних результатів та формуванні висновків)

14. The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium / S. Mudry, **I. Shtablavyi** and U. Liudkevych // J. Physics and Chemistry of Liquids. – 2016. – Vol. 55, No 2. – P. 254 – 263. (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, дослідив структуру рідкого індію методом дифракції рентгенівських променів, її реконструкцію методом ОМК, а також інтерпретував одержані результати та сформулював висновки)

15. **Shtablavyi I.** Structure and thermal expansion mechanism of liquid InBi compound / **I. Shtablavyi**, S. Mudry, U. Liudkevych // Kovove Mater. – 2017. – Vol. 55, No 5. – P. 351 – 356. (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі та експериментальному дослідженні структури. Йому належать результати реконструкції структури розплавів оберненим методом Монте−Карло, а також інтерпретація одержаних результатів та висновки)

16. **Shtablavyi I.** Formation of intermetallic compounds in the solid-liquid composites of the Ga-Ni system / **I. Shtablavyi** , S. Mudry, O. Kovalskyi P. Demchenko, R. Serkiz, M. Łapiński and Yu. Klanichka // Mater. Res. Express. – 2018. – Vol. 5. – 116532. (**Q2**).

(Здобувачеві належить постановка задачі, результати дослідження структури композитів в рідкому стані та мікроструктури в кристалічному стані, а також результати термодинамічних досліджень, інтерпретація результатів, висновки роботи)

17. Mudry S. Structure evolution and entropy changes of $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ liquid alloy / S. Mudry, **I. Shtablavyi** and U. Liudkevych // Physics and Chemistry of Liquids. – 2020 V. 58. – P. 325-336 (**Q3**)

(Здобувачеві належать результати структурних досліджень, реконструкція структури методом ОМК, інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у постановці задачі)

18. Short-range order structure and free volume distribution in liquid bismuth: X-ray diffraction and computer simulations studies / V. Plechystyy, **I. Shtablavyi** S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry and J. Rybicki // Philosophical Magazine. – 2020. – Vol. 100. – P. 2165−2182 (**Q2**).

(Здобувачеві належать постановка задачі, результати експериментальних досліджень структури, реконструкція атомної структури методом ОМК інтерпретація одержаних результатів, висновки. Брав участь у моделюванні структури методом молекулярної динаміки)

19. Modification of the Atomic Structure of liquid $Al_{0,973}Ni_{0,027}$ Eutectic Alloy by Carbon Nanotubes / **I. Shtablavyi**, O. Kovalskyi, V. Plechystyy, Yu. Pashko, S. Mudry // Physics and Chemistry of Solid State.− 2020. − Vol.21. − No.2 P. 204−210. (**Scopus).**

(Здобувачеві належить постановка задачі, результати структурних досліджень, розрахунок вільного об'єму, опрацювання та інтерпретація результатів, висновки роботи)

20. Structure evolution and entropy increase in InBiGaSn equiatomic melt / R. Bilyk, **I. Shtablavyi**, Y. Kulyk, S. Mudry // Kovove Materialy. – 2020. – Vol. 58(2). – P. 103−109. (**Q3**).

(Здобувач брав участь у постановці задачі, отриманні структурних даних та їхній інтерпретації)

Публікації у наукових виданнях України:

21. Структура і електрофізичні властивості сплаву $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ / В. Склярчук, Ю. Плевачук, С. Мудрий, Ю. Кулик, **І. Штаблавий**, А. Королишин //Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2013. – Вип. 48. – С. 99−108.

(Дисертант брав участь у постановці задачі та інтерпретації одержаних результатів)

22. Вплив нікелю на структуру рідкої евтектики $Al_{0,878}Si_{0,122}$ / С. І. Мудрий, **І. І. Штаблавий**, Ю. О. Кулик, Т. Л. Талако, А. І. Лєцко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 131−136.

(Дисертантові належить постановка задачі, дослідження структури евтектики та потрійних розплавів, інтерпретація одержаних результатів та висновки)

23. Структурні перетворення та теплове розширення рідких Bi, In, Ga та Sn / У. І. Людкевич, **І. І. Штаблавий**, С. І. Мудрий // Вісник ЛНУ. Серія фізична. – 2016. – Вип. 51. – С. 11−20.

(Здобувач брав участь у постановці задачі, інтерпретації результатів, сформулював висновки роботи, які стосуються вільного об'єму розплавів)

24. The transformation of the structure at heating and mechanism of thermal expansion of Sn-Bi alloy / **I. Shtablavyi**, S. Mudry, U. Liudkevych // J. Physics and Chemistry of Solid State. – 2017. – Vol. 18, No 2. – P. 198–205.

(Здобувач брав участь у постановці задачі та інтерпретації одержаних результатів)

Основні результати роботи представлено на конференціях:

25. Mudry S. Structure changes in Ga-Sn alloys upon reinforcement with multi-walled carbon nanotubes / S. Mudry, **I.Shtablavyi**, Yu. Kulyk // XVII international seminar

on physics and chemistry of solids, June 12th-15th June. – 2011. − Bystre, Poland. − P. 56.

26. Structural aspects of carbon nanotubes-based composites./ S. Mudry **I. Shtablavyi** Yu. Kulyk, R. Serkiz // Workshop on current problems in physics. – Lviv. − 10-11 July. – 2012. − P. 11-12.
27. Mydry S. Liquid-solid reactions at formation of nanocomposite materials on the base of low-melting point metallic matrix / S.Mydry, **I. Shtablavyi**, O. Kovalskyi // XIV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems, Book of abstracts. – Ivano-Frankivsk. – May, 20-25. − 2013. – P. 271.
28. Mudry S. Phase formation in Al-matrix composites filled with Fe powder / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, Yu. Kulyk and B. Sokolyuk // XII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Book of abstracts. – Lviv, Ukraine. – September 22-26. − 2013. – P. 160.
29. Mudry S. Structure of magnetic fluids on the base of low melting point eutectic melts / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, O. Kovalskyi and P. Demchenko // XII international conference on crystal chemistry of intermetallic , Book of abstracts. – Lviv, Ukraine. – September 22-26. − 2013. –P. 161
30. Mudry S. The structure and physical properties of liquid Co-Sn compounds / S. Mudry, **I. Stablavyi**, A. Yakymovych, and H. Ipser // XII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Book of abstracts. – Lviv, Ukraine. – September 22-26. − 2013. – P. 159.
31. Klanichka V. Temperature dependence of structure in eutectic melts / V. Klanichka, **I. Shtablavyi**, S. Mudry // Materials of the international scientific conference “Physics of disordered systems”. –Lviv, Ukraine. – 14-16 October. − 2013 – P. 121.
32. Mudry S. Structural aspects of liquid-solid reactions at formation of nanocomposite systems / S. Mudry, **I. Shtablavyi** // Materials of the international scientific conference “Physics of disordered systems”. –Lviv, Ukraine. – 14-16 October. − 2013 – P. 158.
33. Mudry S. Temperature dependence of structure parameters in liquid metals and thermal expansion coefficient / S. Mudry, **I. Shtablavyi** and U. Liudkevych // 6th International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS. − May 23-27. – 2014. – Kyiv. – Ukraine. − P. 116.
34. Mudry S. Structure and thermal expansion of liquid bismuth / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, U. Liudkevych // The 11th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA’14. − 1-5 September 2015. − Camerino. Italy. − P. 102.
35. 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
36. Mudry S. Structural aspects of liquid-solid reactions at formation of nanocomposite systems / S. Mudry and **I. Shtablavyi** // The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA’15. − 6-12 September 2015. − Zakyntos, Greece. − P.47

37. **Shtablavyi I.** Influence of carbon nanotubes on the structure of Al-Cu melts / **I. Shtablavyi** and V. Plechystyi // The 12th workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'15. − 6-12 September 2015. − Zakyntos, Greece. − P. 55
38. Mudry S. Structural transformation of BiIn melt induced by heating / S. Mudry, **I. Shtablavyi**, U. Liudkevych // The XXth international seminar on physics and chemistry of solids. Lviv, Ukraine, 12-15 September 2015. P. 94.
39. 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.
40. **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 90.
41. **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. − Swornegacie, Poland. − 26-30 September 2016. − P. 98.
42. **Shtablavyi I.** Atomic scale features of the free volume variations in liquid Sn, Bi, and Sn-Bi eutectic alloy by reverseMonte Carlo simulation / **I. Shtablavyi**, S. Mudry, and U. Liudkevych // Ulam Computer Simulations Workshop Challenges & Opportunities in Molecular Simulations. − Lviv, Ukraine. − 21–24 June 2017. − P. P22.
43. **Shtablavyi I.** Effect of Hydrogen Treatment on Structure and Phase Formation of Ga-Ni/NiO Metal Matrix Composites/ **I. Shtablavyi**, S. Mudry, O. Kovalskyi, B. Sokoliuk, Yu. Kulyk // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. − Lviv & Yaremche, Ukraine. − 25–29 September 2017. − P. 143
44. **Shtablavyi I.** Molecular Dynamic Simulations of Solid-Liquid Interface in Bi-Ni System / **I. Shtablavyi**, S. Mudry, J. Rybicki, V. Plechysty, S. Winczewski // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. − Lviv & Yaremche, Ukraine. − 25–29 September 2017. − P 144.
45. **Shtablavyi I.** Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes–Cu Metal Matrix Composites / **I. Shtablavyi**, S. Prokhorenko, D. Ploch // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. − Lviv & Yaremche, Ukraine. − 25–29 September 2017. − P. 145.
46. **Shtablavyi I.** Temperature-induced changes of the structure and free volume of liquid bismuth / **I. Shtablavyi**, V. Plechystyy, Stepan Mudry et all. // International Conference PLMMP-2018. – Kyiv. − May 18-22 2018. − P. 64.

47. **Shtablavyi I.** Atomic scale calculations of the free volume in liquid In, Bi and InBi compound / **I. Shtablavyi**, S Mudry // 21th INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS and advanced materials (ISPCS21). − Częstochowa, Poland. − 10 - 13 of June 2018. − P.33
48. **Shtablavyi I.** Atomic structure of Bi-Bi3Ni interlayer studied by molecular dynamic simulations / **I. Shtablavyi**, V. Plechystyi, S. Mudry and J. Rybicki // The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18. − Paralia Katerinis, Greece. − 1–8 September 2018. − P. 52.
49. **Shtablavyi I.** Free volume theory and interpretation of the structure of liquid metals and alloys / **I. Shtablavyi**, V. Plechystyi, U. Liudkevych, S. Mudry, J. Rybicki // The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18. − Paralia Katerinis, Greece. − 1–8 September 2018. − P. 51.
50. Liudkevych U. Structure evolution in In-Ga-Sn-Bi-Pb high entropy melt / U. Liudkevych, **I. Shtablavyi**, S. Mudry // The 15th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'18. − Paralia Katerinis, Greece. − 1–8 September 2018. − P. 38.
51. Shtablavyi I. The structure of Ga-Sn composites with NiO nanoparticles / I. Shtablavyi, V. Plechystyi, O. Kovalskyi, H. Kozak, S. Mudry // The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'19. − Athens and Agri Teodori, Greece. − 31 August–7 September. − 2019 P. 69.
52. Bilyk R. Structural Inhogeneties and Configuration Entropy of Liquid Metals / Roman Bilyk, Andry Korolyshyn, **Ihor Shtablavyi**, Yurij Kulyk, Roman Ovsianyk // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering. − Lviv, Ukraine UKRAINE SECTION. − July 2 – 6, 2019 UKRCON-2019. − P. 538-541
53. **Shtablavyi I.** Free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys / I. Shtablavyi, V. Plechystyy, B. Tsizh, S. Mudry // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine. − June 17-19, 2020. – P. 81.

АНОТАЦІЯ

Штаблавий І. І. **Кореляції вільного об'єму та структури ближнього порядку в металевих розплавах з різним ступенем мікронеоднорідності атомного розподілу.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 "Фізика металів". – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Робота присвячена вирішенню фундаментальних та практичних проблем, пов'язаних із встановленням взаємозв'язку між структурою ближнього порядку та вільним об'ємом у металевих розплавах. Робота містить результати рентгеноструктурного дослідження, комп'ютерного моделювання і розрахунку вільного об'єму металевих розплавів, а також дво- та трикомпонентних сплавів і

композитів на їхній основі. Крім того, досліджено структуру та вільний об'єм рідкофазних композитів з металевою матрицею.

Для вивчення атомної структури розплавів застосовували аналіз температурних та концентраційних залежностей загальних та парціальних структурних параметрів (міжатомних віддалей та координаційних чисел). Вільний об'єм сплавів в рідкому стані в межах ближнього порядку обчислювали з використанням значень радіусів перших координаційних сфер та кількості атомів, які містяться в них. На основі комп'ютерних моделей розплавів було обчислено незайнятий атомами об'єм в рамках теорії вільного об'єму та діркової моделі розплавів.

Показано, що вільний об'єм в межах першої координаційної сфери має менші значення порівняно з вільним об'ємом, обчисленим на більшій відстані, а також середнім вільним об'ємом у межах сплаву. Встановлено, що для вільного об'єму, обчисленого в межах першої координаційної сфери, характерні немонотонні зміни залежно від вмісту компонент сплаву, тоді як його залежність від температури є близькою до лінійної.

У випадку систем, для яких характерне формування хімічних сполук в кристалічному стані виявлено, що основний вплив на величину вільного об'єму після плавлення має взаємодія атомів різного сорту, в результаті чого відбувається формування кластерів з хімічним впорядкуванням. Для системи Co-Sn встановлено немонотонну залежність структурних параметрів та вільного об'єму в межах першої координаційної сфери від вмісту компонент. Точки перегину температурних залежностей вільного об'єму в межах ближнього порядку відповідають концентраціям сплавів, кластери яких формують структуру розплавів системи Co-Sn. Встановлено, що додавання нікелю до розплаву Al-Si зумовлює зменшення вільного об'єму за рахунок розміщення атомів нікелю в порожнинах базового розплаву. Причиною цього є переважаюча взаємодія між атомами нікелю та одночасно алюмінію та кремнію. У цьому випадку можемо говорити про так званий «зшиваючий» вплив нікелю на структуру розплавів системи Al-Si.

Показано, що у випадку композитів з рідкою матрицею вільний об'єм визначається головно збільшенням ступеня атомного впорядкування розплаву на межі з кристалічними частинками.

Ключові слова: металеві розплави, ближній порядок, кластер, міжатомні віддалі, координаційне число, щільність упаковки, густина, вільний об'єм, реконструкція атомної структури, парціальні структурні параметри.

АННОТАЦИЯ

Штаблавый И. И. **Корреляции свободного объема и структуры ближнего порядка в металлических расплавах с разной степенью микронеоднородности атомного распределения.** – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.13 "Физика металлов". – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2020.

Работа посвящена решению фундаментальных и практических проблем, связанных с установлением взаимосвязи между структурой ближнего порядка и свободным объемом в металлических расплавах. Работа содержит результаты структурного исследования, компьютерного моделирования и расчета свободного объема металлических расплавов, а также двух- и трехкомпонентных сплавов и композитов на их основе. Кроме того, исследована структура и свободный объем жидкофазных композитов с металлической матрицей.

Для изучения атомной структуры расплавов использовали анализ температурных и концентрационных зависимостей средних и парциальных структурных параметров (межатомных расстояний и координационных чисел). Свободный объем сплавов в жидком состоянии в пределах ближнего порядка вычисляли с использованием значений радиусов первых координационных сфер и количества атомов, содержащихся в них. На основе компьютерных моделей расплавов было вычислено незанятый атомами объем в рамках теории свободного объема и дырочной модели расплавов.

Показано, что свободный объем в пределах первой координационной сферы имеет меньшие значения по сравнению со свободным объемом, рассчитанным на большем расстоянии, а также средним свободным объемом в пределах сплава. Установлено, что для свободного объема, исчисленного в пределах первой координационной сферы характерны немонотонные изменения в зависимости от содержания компонент сплава, тогда как его зависимость от температуры близка к линейной.

В случае систем, для которых характерно формирование химических соединений в кристаллическом состоянии выявлено, что основное влияние на величину свободного объема после плавления имеет взаимодействие атомов разного сорта, в результате чего происходит формирование кластеров с химическим упорядочением. Для системы Co-Sn установлено немонотонную зависимость структурных параметров и свободного объема в пределах первой координационной сферы от содержания компонентов. Точки перегиба температурных зависимостей свободного объема в пределах ближнего порядка соответствуют концентрациям сплавов, кластеры которых формируют структуру расплавов системы Co-Sn. Установлено, что добавление никеля к расплаву Al-Si приводит к уменьшению свободного объема за счет размещения атомов никеля в полостях базового расплава. Причиной этого является преобладающее взаимодействие между атомами никеля и одновременно алюминия и кремния. В этом случае, можем говорить о так называемом сшивающем влиянии никеля на структуру расплавов системы Al-Si.

Показано, что в случае композитов с жидкой матрицей, свободный объем определяется в основном увеличением степени атомного упорядочения расплава на границе с кристаллическими частицами.

Ключевые слова: металлические расплавы, ближний порядок, кластер, межатомные расстояния, координационное число, плотность упаковки, плотность, свободный объем, реконструкция атомной структуры, парциальные структурные параметры.

ABSTRACT

Shtablavyi I. I. **Correlations of free volume and short-range order structure in metallic melts with different degrees of microheterogeneity of atomic distribution.** − Qualification scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.13 – Physics of metals. – Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The work is devoted to solving fundamental and practical problems related to the establishment of the relationship between the structure of the short-range order and the free volume in metal melts. The work contains the results of X-ray diffraction research, computer modeling and free volume calculation of metal melts as well as two- and three-component alloys and composites based on them. In addition, the structure and free volume of liquid-phase composites with a metal matrix were studied.

In order to study the atomic structure of melts, we used the analysis of temperature and concentration dependences of full and partial structural parameters (interatomic distances and coordination numbers). The free volume of the alloys in the liquid state within the short order was calculated using the values of the radii of the first coordination spheres and the number of atoms contained in them. On the basis of computer models of melts, the volume not occupied by atoms was calculated within the framework of the theory of free volume and the hole model of melts.

It is shown that the free volume within the first coordination sphere has smaller values compared to the free volume calculated at a greater distance, as well as the average free volume within the alloy. It is established that the free volume calculated within the first coordination sphere is characterized by nonmonotonic changes depending on the content of alloy components, while its temperature dependence is close to linear.

As a result of the study of liquid metals, which are characterized by dense packing of atoms in the crystalline state and in a small range of temperatures after melting, it was found that the change in main structure parameters is mainly due to an increase in the size of the intercluster region, the degree of ordering of which is smaller compared to clusters, and the change in free volume within the first two coordination spheres is determined mainly by changing the boundaries of the first and second coordination spheres without changing the coordination number.

For the eutectic systems Sn-Bi and Sn-Pb, it was shown that the dynamics of the change in free volume with the temperature of the melts as well as the temperature dependences of the structural parameters, indicates the transition from cluster to atomic solution. In the case of eutectic systems with a predominant content of one of the components, the microhomogeneity of the atomic structure is due to the formation of clusters that form around atoms whose concentration in the eutectic is lower.

Analysis of the results obtained by both experimental methods and methods of structure reconstruction makes it possible to explain the mechanism of structure formation and free volume transformation of melts with a tendency to segregation of components. Results of the free volume calculation for $Bi_{100-x}Zn_x$ alloys indicate a significant difference between the free volume calculated within the first coordination sphere and the average free

volume per atom. This difference in the values of free volume indicates a significant degree of heterogeneity of the studied melts, which is due to their cluster structure, which leads to the formation of two types of atomic ordering. The first type is observed within a cluster with a higher degree of ordering and a smaller fraction of free volume, and the second type of atomic structure exists in intercluster regions where the degree of atomic ordering is smaller and, accordingly, the free volume is larger. Using the method of reconstruction of the structure of the $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ melt for different temperatures, the destruction of large cavities during the transition of the liquid from the microheterogeneous to the homogeneous state was established.

In the case of systems which are characterized by the formation of chemical compounds in the crystalline state it was found that the main influence on the value of free volume after melting is the interaction of atoms of different types resulting in the formation of clusters with chemical ordering. For the Co-Sn system, a nonmonotonic dependence of structural parameters and free volume within the first coordination sphere on the content of components is established. The inflection points of the temperature dependences of the free volume in the frame of short-range order correspond to the concentrations of alloys whose clusters form the structure of the melts of the Co-Sn system. It has been found that the addition of nickel to the Al-Si melt reduces the free volume by placing nickel atoms in the cavities of the base melt. The reason for this is the predominant interaction between nickel atoms and simultaneously aluminum and silicon. In this case, we can talk about the so-called crosslinking effect of nickel on the structure of the melts of the Al-Si system.

Studies of the structure of composites with a liquid metal matrix made it possible to conclude that the degree of ordering of atoms increases due to the effect of surface compaction of the liquid structure observed on the free surface of the liquid or at the liquid-crystal interface. The compaction of the composite structure, we have found, is accompanied by a decrease in free volume within the short-range order. Despite the fact that the introduction of nano- and microparticles promote the increasing of the degree of microinhomogeneity at the mesoscale, at the atomic level there is a decrease in free volume with increasing content of crystalline particles. An increase in the temperature of the composites leads to an increase in free volume. For composites based on the eutectic Al0.973Ni0.027, it was found that the increase in the degree of microinhomogeneity due to the addition of carbon nanotubes is accompanied by the compaction of the atomic structure within the first coordination spheres, which leads to a decrease in free volume in this area.

Keywords: metal melts, short-range order, cluster, interatomic distances, coordination number, packing density, density, free volume, atomic structure reconstruction, partial structural parameters.

Підписано до друку 03.03.21
Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Друк на різографі. Зам. №03/03-1
Ум. друк. арк. 1,8
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”
Видавець ФОП Король І.В.
м. Львів, вул. Гнатюка, 17
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.