Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Штаблавий Ігор Іванович

УДК 539.266+669.018

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 01.04.13 - Фізика металів

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

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

____ I. I. Штаблавий

(підпис)

Науковий консультант <u>Мудрий Степан Іванович,</u> доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2020

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 фізикоматематичних 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 зі встановленням взаємозв'язку між структурою ближнього порядку та вільним об'ємом в металевих розплавах.

Мікронеоднорідність структури розплавів впливає на фізичні процеси, які відбуваються в них. Зокрема, структурний стан розплаву визначає такі фізичні коефіцієнт параметри як в'язкості, дифузії, теплота електропровідності, термічного розширення та інші. Як було показано в даній роботі, структуру невпорядкованих систем слід розглядати комплексно, тобто враховуючи 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 та математичної обробки отриманих результатів.

Модель вільного об'єму була широко прийнята дослідниками для пояснення явища дифузії та в'язкості металевих розплавів а також для пояснення процесу аморфізації сплавів. Для багатокомпонентних металевих розплавів такі розрахунки не зазнали значного розвитку у зв'язку з відсутністю інформації про розподіл загального та парціального вільного об'єму залежно від вмісту компонентів у розплаві. Робота містить результати рентгеноструктурного дослідження, комп'ютерного моделювання, розрахунку вільного об'єму металевих розплавів а також дво- та трикомпонентних сплавів і композитів на їхній основі.

Для вивчення атомної структури розплавів використовували аналіз температурних та концентраційних залежностей загальних та парціальних структурних параметрів (міжатомних відстаней 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.

В результаті дослідження рідких металів, для яких характерне щільне упакування атомів в кристалічному стані а також в невеликому інтервалі температур після плавлення було встановлено, що зміна основних структурних параметрів зумовлена в основному збільшенням розмірів міжкластерної області ступінь впорядкування якої є меншим порівняно з кластерами, а зміна вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер визначається в основному зміною меж першої та другої координаційних сфер без зміни координаційного числа.

Аналіз температурної залежності відносного вільного об'єму деяких напівметалів з використанням комп'ютерних моделей розплавів вказує на те, що зростання вільного об'єму в них відбувається не за рахунок збільшення радіусу порожнин, а внаслідок збільшення кількості порожнин з розмірами меншими за розмір атома.

Розрахунок вільного об'єму на основі температурних залежностей коефіцієнта динамічної в'язкості для рідкого індію а також результати обчислень коефіцієнтів дифузії та в'язкості для рідкого бісмуту показало добре узгодження між експериментальними та розрахованими результатами,

що свідчить про надійність використаної в даній роботі методики розрахунку вільного об'єму.

Для евтектичних систем Sn-Bi та Sn-Pb показано, що динаміка зміни вільного об'єму з температурою розплавів а також температурних залежностей структурних параметрів вказує на перехід від кластерного до атомарного розчину. У випадку евтектичних систем з переважаючим вмістом однієї з компонент мікронеоднорідність атомної структури зумовлена утворенням кластерів, які формуються навколо атомів, концентрація яких в евтектиці є меншою.

На основі аналізу температурних залежностей вільного об'єму показано, що розплави $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ та $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ характеризуються меншим ступенем мікронеоднорідності порівняно з розплавом $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$. При температурі на 200 К вище температури плавлення кластери на основі атомів олова руйнуються, внаслідок чого структура досліджуваних розплавів стає гомогенною. Величина вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для цих розплавів корелює з їхньою кластерною будовою. Зокрема, для розплавів $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$ вільний об'єм має більші значення вільного об'єму порівняно з виродженими евтектиками $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ та $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$.

Аналіз результатів, отриманих як експериментальними методами так і методами реконструкції структури дає можливість пояснити механізм формування та трансформації структури розплавів системи $Bi_{100-x}Zn_x$ поблизу евтектичної концентрації. Зміна основних структурних параметрів в межах першої координаційної сфери свідчить про атомарне розчинення цинку у бісмуті, коли вміст цинку є меншим шести атомних відсотків. В області біляевтектичних концентрацій цинк розчиняється в матриці на основі бісмуту у вигляді комплексів які складаються з двох-трьох атомів. При вмісті цинку більше 12 відсотків відбувається формування довших ланцюжків з атомів цинку, які вже не можуть входити в мікрообласті на основі бісмуту і тому формують окремі структурні одиниці в міжкластерній області бісмуту.

Аналіз результатів обчислення вільного об'єму вказує на суттєву відмінність між вільним об'ємом розрахованим в межах першої координаційної сфери, який складає близько 35 відсотків, та усередненим вільним об'ємом, який припадає на один атом (близько 50%). Така відмінність у значеннях вільного об'єму свідчить про значний ступінь гетерогенності досліджуваних розплавів, яка зумовлена їхньою кластерною будовою, що веде до утворення двох типів атомного впорядкування. Перший тип спостерігається в межах кластера з більшим ступенем впорядкування та меншою часткою вільного об'єму, а другий тип атомної структури існує в міжкластерних областях, де ступінь атомного впорядкування є меншим, і, відповідно, вільний об'єм – більшим.

В результаті аналізу температурних залежностей основних структурних параметрів розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ в інтервалі температур 250К вище плавлення було встановлено, що основні процеси, пов'язані з гомогенізацією розплаву, відбуваються в діапазоні температур 100 К вище критичної точки. Ці процеси супроводжуються також зменшенням значень конфігураційної ентропії в тому ж діапазоні температур. Крім того, виявлено існування в розплаві трьох типів атомних груп, а саме двох на основі чистих компонентів, а також гетерокоординованих областей, де атоми бісмуту в основному оточені галієм.

Методом реконструкції структури розплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} для різних температур було встановлено руйнування великих порожнин у процесі переходу рідини з мікронеоднорідного в однорідний стан.

Зважаючи на значний ступінь мікронеоднорідності розплавів систем з хімічним впорядкуванням було встановлено що вільний об'єм в межах перших координаційних сфер в більшості випадків є меншим порівняно з його середнім значенням в межах розплаву.

Дослідження рідкої сполуки InBi показали, що за температури вище точки плавлення частина атомів бісмуту утворює статистично розподілені в матриці рідкого In кластери. В температурному інтервалі 500-750 К є можливим існування хімічно впорядкованих кластерів InBi або In₂Bi в яких наявна значна частка залишкових ковалентних зв'язків. Температурна залежніть вільного об'єму сполуки InBi складається з трьох частин (400-500; 500-750; і 750-850 К) для яких характерна різна швидкість його зміни.

Температурну залежність загального та надлишкового вільного об'єму для цієї сполуки в рідкому стані можна розділити на три температурні ділянки: 400-500 К, 500-750 К і 750-850 К, в межах яких існує різна швидкість збільшення цієї величини. Ці температурні інтервали приблизно збігаються з температурою структурних перетворень.

Асиметрія основного максимуму структурних факторів для рідких сплавів Со-Sn вказує на існування неоднорідної структури ближнього порядку. Розміщення атомів цих сплавів у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій можна описати в рамках моделі незалежного розсіювання Х-променів. Згідно з цією моделлю, структура розплавів, що містять менше 40 ат.% олова формується кластерами кобальту та хімічно впорядкованих областей типу Co_3Sn_2 . На структуру сплавів з більшим вмістом олова впливають хімічно впорядковані кластери Co_3Sn_2 та розчин із складом $Co_{22.3}Sn_{77.7}$ для розплавів $Co_{50}Sn_{50}$ або $Co_{33.3}Sn_{67.7}$ а також кластери олова для рідкого сплаву $Co_{10}Sn_{90}$.

Для сплавів системи Co-Sn було встановлено значне відхилення від монотонної залежності вільного об'єму в межах ближнього порядку. Досліджені зміни вільного об'єму пов'язані з періодичною зміною структурних параметрів на основі яких його було визначено та зумовлена переважаючою взаємодією атомів різного сорту та формуванням структури розплавів системи Co-Sn на основі кластерів кількох типів та наявністю міжкластерних областей різної ширини.

З аналізу температурних залежностей вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер до евтектичних розплавів Al_{1-x}Cu_x доходимо висновку, що його зростання разом зі зменшенням основних структурних параметрів можливе у випадку такої перебудови атомів в межах ближнього порядку при якій зменшення координаційного числа відбувається за рахунок

утворення «вакансій» в перших координаційних сферах, що і зумовлює зменшення радіуса координаційних сфер.

Аналіз залежності радіуса координаційних сфер та координаційних чисел в межах ближнього поряду розплавів Al-Ni-Si від вмісту нікелю дозволяє стверджувати, що в межах першої координаційної сфери відбувається зменшення вільного об'єму за рахунок істинного 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 в міжкластерних областях, де ступінь атомного впорядкування є нижчою порівняно з кластерами.

Дослідження структури композитів з рідкою металевою матрицею дали можливість зробити висновок про збільшення ступеня впорядкованості атомів, яке зумовлене ефектом поверхневого ущільнення структури рідин, який спостерігається на вільній поверхні рідини або на межі рідина-кристал. 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 уведення нано- та мікрочастинок нікелю сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні відбувається зменшення вільного об'єму при збільшенні вмісті кристалічного нікелю. Підвищення температури композитів веде до зростання вільного об'єму.

В результаті дослідження структури рідких композитів Ga₈₀Sn₂₀ з частинками оксиду нікелю було встановлено наявність в розплаві груп атомів різного сорту, відстань між якими є менша за найбільш імовірну. Такі групи атомів можуть виникати на межі розділу рідина-кристалічна частинка в результаті змочування поверхні оксиду розплавом.

Аналіз температурної залежності основних структурних параметрів композитів Ga₈₀Sn₂₀-NiO засвідчив, що збільшення ступеня мікронеоднорідності, яке зумовлене додаванням оксидних частинок,

супроводжується більшою мірою зростанням вільного об'єму в межах першої координаційної сфери що відображає короткодіючий характер впливу зовнішніх чинників на структуру рідкої матриці.

Для композитів на основі евтектики Al_{0.973}Ni_{0.027} було встановлено, що збільшення ступеня мікронеоднорідності зумовлене додавання карбонових нанотрубок супроводжується ущільненням атомної структури в межах перших координаційних сфер, що веде до зменшення вільного об'єму у вказаній області.

В результаті дослідження композитів на основі бісмуту методом Хпроменевого аналізу було виявлено, що зміна основних структурних параметрів композиту Ві_{1-х}Си_х з рідкою матрицею може бути зумовлена частковим розчиненням міді на межі розділу двох фаз та зміною сил міжатомної взаємодії на межі розплав-кристалічна частинка. В цьому випадку розчинення міді рідким бісмутом за зразком розчину заміщення супроводжуватиметься зменшенням міжатомних відстаней за рахунок меншого атомного радіуса міді, а зменшення першого координаційного числа може бути зумовлене перебудовою ближнього порядку від структури типу спотвореної тетрагональної об'ємоцентрованої кубічної до об'ємоцентрованої з меншою щільністю упаковки та більшим вільним об'ємом.

Залежність основних структурних параметрів ближнього порядку та вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту Ві_{0.85}Ni_{0.15} визначається переважаючою взаємодією атомів різного сорту що відображається у формуванні інтерметалідів в сплавах системи Ві-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 825К.

При дослідженні структури та вільного об'єму нанокомпозитів $(SAC305)_{100-x}(Co)_x$ в рідкому стані, вважаємо що вони за температури 523 К знаходяться в рідкому стані, і ми не можемо стверджувати про наявність

наночастинок кобальту в розплаві, тому, хімічна неоднорідність в цих композитах зумовлена малою швидкістю дифузії кобальту в рідкій матриці та повільною гомогенізацією розплаву. Встановлено кореляцію зміни вільного об'єму в межах ближнього порядку зі структурою розплаву.

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

Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

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

- 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, інтерпретаціі одержаних результатів; йому належать висновки роботи, які стосуються стуктури ближнього порядку розплавів)
- Correlation between the structure in the liquid state and the structure in the solid state in the Al-Al₂Cu 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)

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)
- 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)
- 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 Ві–Ga)
- 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)

- 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)
- 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)
- 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 Со–Sn та реконструкції атомного розподілу методом ОМК, брав участь в інтерпретації одержаних результатів та формуванні висновків)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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 Au₄₉Cu_{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)
- Структурні перетворення та теплове розширення рідких Ві, Іп, 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 multiwalled 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.
- 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
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

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 microheterogeneity of the structure of melts affects the physical phenomena that occur in them. In particular, the structural state of the melt determines such physical parameters as viscosity, diffusion, thermal and electrical conductivity, thermal expansion and others. As shown in this work, the structure of disordered systems should be considered comprehensively, ie, taking into account both the arrangement of atoms and the distribution of free volume. Such comprehensive research has become possible due to the intensive development of computer methods for modeling the structure and properties of disordered systems and mathematical processing of the results.

The free volume model has been widely accepted by researchers to explain the phenomenon of diffusion and viscosity of metal melts, as well as to explain the process of amorphization of alloys. For multicomponent metal melts, such calculations have not been significantly developed due to the lack of information on the distribution of total and partial free volume depending on the content of components in the melt.

The work contains the results of X-ray diffraction research and computer modeling of metal melts as well as two- and three-component alloys and composites based on them. 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 range order was calculated using the values of the radii of the first and second coordination spheres and the number of atoms contained in them. On the basis of computer models of melts, the volume which is not occupied by atoms was calculated within the framework of the theory of free volume and the hole theory of melts.

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.

Analysis of the temperature dependence of the relative free volume of some semimetals using computer models of melts indicates that the increase in free volume in them is not due to an increase in the radius of the cavities, but due to an increase in the number of cavities smaller than the atom.

The calculation of the free volume based on the temperature dependences of the dynamic viscosity coefficient for liquid indium as well as the results of calculations of the diffusion and viscosity coefficients for liquid bismuth showed good agreement between experimental and calculated results, which indicates the reliability of the method used in this work to calculate the free volume.

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.

Based on the analysis of the temperature dependences of the free volume, it is shown that the melts $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ and $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ are characterized by a lower degree of microhomogeneity compared to the melt $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$. At a temperature 200 K above the melting point, clusters based on tin atoms are destroyed, as a result of which the structure of the investigated melts becomes homogeneous. The free volume within the first and second coordination spheres for these melts correlates with their cluster structure. In particular, for $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$ melts, the free volume has higher free volume values compared to the degenerate eutectic $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ and $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$.

Analysis of the results obtained by both experimental methods and methods of structure reconstruction makes it possible to explain the mechanism of formation and transformation of the structure of melts of the Bi_{100-x}Zn_x system near the eutectic concentration. The change in the main structure parameters within the first coordination sphere indicates the atomic dissolution of zinc in bismuth when the zinc content is less than six atomic percent. In the region of near-eutectic concentrations, zinc dissolves in a matrix based on bismuth in the form of complexes consisting of two or three atoms. When the zinc content is more than 12 percent, longer chains of zinc atoms are formed, which can no longer enter the bismuth-based microregion and therefore form separate structural units in the intercluster region of bismuth. Analysis of the results of the free volume calculation indicates a significant difference between the free volume calculated within the first coordination sphere, which is about 35 percent, and the average free volume per atom (about 50%). 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.

As a result of the analysis of temperature dependences of the main structure parameters of the $Ga_{0.7}Bi_{0.3}$ melt in the temperature range 250 K above melting point, it was found that the main processes associated with melt homogenization occur in the temperature range 100 K above the critical point. These processes are also accompanied by a decrease in the values of the configuration entropy in the same temperature range. In addition, the existence in the melt of three types of atomic groups was found, namely two based on pure components, as well as heterocoordinated regions, where bismuth atoms are mainly surrounded by gallium.

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.

The asymmetry of the main maximum of structural factors for liquid Co-Sn alloys indicates the existence of a heterogeneous short-range order structure. The arrangement of atoms of these alloys in the entire range of investigated concentrations can be described in the model of independent X-rays scattering. According to this model, the structure of melts containing less than 40 at.% Tin is formed by clusters of cobalt and chemically ordered regions of the Co₃Sn₂ type. The structure of alloys with a higher tin content is influenced by chemically ordered Co₃Sn₂ clusters and a solution with the composition Co_{22.3}Sn_{77.7} for Co₅₀Sn₅₀ or Co_{33.3}Sn_{67.7} melts, as well as tin clusters for the liquid alloy Co₁₀Sn₉₀.

Due to the significant degree of microheterogeneity of the melts of chemically ordered systems, it was found that the free volume within the first two coordination spheres in most cases is smaller compared to its average value within the melt.

For Co-Sn alloys, a significant deviation from the monotonic dependence of the free volume within the short-range order was found. The studied changes in free volume are associated with periodic changes in the structural parameters on the basis of which it was determined and due to the predominant interaction of atoms of different types and the formation of melts of Co-Sn system based on clusters of several types and the presence of intercluster gaps of different widths.

From the analysis of temperature dependences of free volume within the first two coordination spheres to eutectic melts $Al_{1-x}Cu_x$ we made the conclusion that its growth together with decrease in the basic structural parameters is possible in case of such rearrangement of atoms within the short order at which reduction of coordination number occurs formation of "vacancies" in the first coordination spheres, which leads to a decrease in the radius of coordination spheres.

Analysis of the dependence of the radius of the coordination spheres and the coordination numbers within the short-range order of Al-Ni-Si melts on the nickel content suggests that within the first coordination sphere there is a decrease in free volume due to true melt compaction. Given the difference between the relative free volume within the short-range order and the average free volume, we conclude that most of the free volume in Al-Ni-Si alloys is concentrated in intercluster regions where the degree of atomic ordering is lower compared to clusters.

As a result of the structure investigation of liquid $Ga_{80}Sn_{20}$ composites with nickel oxide particles, the presence of groups of atoms of different types in the melt was established, the distance between which is less than the most probable. Such groups of atoms can occur at the liquid-crystalline particle interface as a result of wetting the oxide surface with a melt.

Analysis of the temperature dependence of the main structural parameters of $Ga_{80}Sn_{20}$ -NiO composites showed that the increase in the degree of microhomogeneity due to the addition of oxide particles is accompanied by an increase in free volume within the first coordination sphere, reflecting the short-term nature of the influence of external factors on the structure of the liquid matrix.

The study of bismuth-based composites by X-ray analysis revealed that the change in the main structural parameters of $Bi_{1-x}Cu_x$ liquid matrix composite occurs due to partial dissolution of copper at the interface of two phases and change of interatomic interaction forces at the melt-crystal particle interface. In

this case, the dissolution of copper with liquid bismuth in the form of a substitution solution will be accompanied by a decrease in interatomic distances due to the smaller atomic radius of copper, and the decrease in the first coordination number may be due to a short-range rearrangement from a distorted tetragonal bodycentered to a cubic body-centered structure with a lower packing density and a larger free volume.

The dependence of the main structure parameters of the short-range order and free volume within the first and second coordination spheres of $Bi_{0.85}Ni_{0.15}$ composite is determined by the predominant interaction of atoms of different typeswhich is reflected in the formation of intermetallics in Bi-Ni alloys in the crystalline state. This nature of the interaction of atoms causes a nonmonotonic change in free volume depending on the temperature within the first coordination sphere with a minimum at a temperature of 825K.

For composites based on the $Al_{0.973}Ni_{0.027}$ eutectic alloy, it was found that the increase in the degree of microhomogeneity 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.

3MICT

Перелік умовних скорочень	28
Вступ	29
Розділ 1. Основи терії вільного об'єму та структура	
металевих розплавів	37
1.1. Структурні моделі металевих розплавів	37
1.2. Розрахунок вільного об'єму для невпорядкованих систем	39
Висновки до розділу 1	50
Розділ 2. Структура та вільний об'єм рідких металів з	
різним типом структури в кристалічному стані	51
2.1. Структура та вільний об'єм розплавів з щільним	
упакуванням атомів у кристалічному стані	52
2.1.1. Структура та вільний об'єм рідкої міді та алюмінію	52
2.1.2. Особливості структури та формування вільного об'єму цинку	
та свинцю	56
2.2. Структура та вільний об'єм напівметалів з низькою	
температурою плавлення	61
2.2.1. Результати досліджень рідкого індію	61
2.2.2. Структура і вільний об'єм рідкого Ві	76
2.2.3. Результати досліджень структури та вільного об'єму рідких	
галію та олова	88
Висновки до розділу 2	100
Розділ 3. Кореляція вільного об'єму та структури	
евтектичних систем	101
3.1. Трансформація структури за нагрівання та зміна вільного об'єму	
біляевтектичних сплавів Sn-Bi	101

3.2. Кластерна будова розплаву Sn-Pb евтектичної концентрації	
поблизу температури плавлення	123
3.3. Структура та вільний об'єм розплавів Ga-In в області	
евтектичної концентрації	128
3.4. Структура розплавів Sn-Cu(Ag) у передкристалізаційному	
інтервалі тамператур	143
Висновки до розділу 3	154
Розділ 4. Вплив вільного об'єму на на атом-атомні	
кореляції в розплавах з областю незмішування в рідкому	
стані	156
4.1. Трансформація вільного об'єму та його вплив на структуру	
сплавів системи Ві-Zn в околі евтектичної	
концентрації	156
4.2. Структурні зміни та вільний об'єм сплавів Ga-Bi з	
незмішуванням у рідкому стані	170
Висновки до розділу 4	187
Розділ 5. Вільний об'єм та структура систем з хімічним	
впорядкуванням у рідкому стані	189
5.1. Структура та вільний об'єм сполуки InBi	189
5.2. Структура сплавів системи Co-Sn	201
5.3. Структура доевтектичних сплавів системи Al-Cu	217
5.4. Система Al-Ni-Si	228
Висновки до розділу 5	237
Розділ 6. Трансформація структури металевих розплавів	
в композитних системах	239
6.1. Формування інтерметалічних сполук та атомна структура	
копозитів системи Ga-Ni	239

6.2.	Вплив дисперсних частинок NiO на структуру заевтектичного	
слан	ay Ga-Sn	247
6.3.	Модифікація атомної структури композиту на основі рідкої	256
	евтектики Al _{0.973} Ni _{0.027} карбоновими нанотрубками	
6.4.	Взаємодія рідина-кристал під час утворення нанокомпозитних	
	систем Bi-Cu(Ni)	265
6.5.	Вплив наночастинок кобальту на структуру припою	
	Sn-3.0Ag-0.5Cu	277
Висновки до розділу б		281
O C]	НОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	283
СП	ИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	287
Д О Д апро	ДАТОК. Список публікацій за темою дисертації та відомості про обацію результатів дисертаці	318

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- АМС аморфні металеві сплави
- ВО вільний об'єм
- ДТА диференціальний термічний аналіз
- КНТ карбонові нанотрубки
- КЧ координаційні числа
- КС координаційна сфера
- МД молекулярна динаміка
- НС невпорядковані системи
- ОМК обернений метод Монте Карло
- ПКФ парна кореляційна функція
- ПФРА парна функція розподілу атомів
- СФ структурний фактор
- ФРРА функція радіального розподілу атомів

ВСТУП

Актуальність теми

Дослідження рідкого стану речовини представляє інтерес не тільки з фундаментального, але і з практичного поглчду. Останнім часом металеві розплави вивчають не тільки для покращення процесів лиття, але й у зв'язку їхнім Зокрема, легкоплавкі 3 ширшим використанням. сплави каталізатори для синтезу використовують наприклад як карбонових нанотрубок, а також у гнучких електронних системах [1, 2]. Крім того, рідкі метали пропонують застосовувати як середовище для синтезу інтерметалічних сполук з унікальними властивостями [3], як матеріали для біомедичних потреб [4, 5], для сонячної енергетики [6] та ін. [7 - 10]. 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 ше й концентраційної мікронеоднорідності. Зазначена системах 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 2015-2016 0115U003276. термін виконання pp.): «Модифікація наночастинками структурно-чутливих властивостей матеріалів для створення нових безсвинцевих припоїв» (номер держреєстрації 0115U003252, термін «Механізми 2015-2016 pp.) виконання 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 досягнеггя 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 однодво- 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:

- 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;
- обчислено загальний та парціальний вільний об'єми та незайнятий атомами об'єм в рамках діркової теорії рідин на основі статистичногеометричного аналізу атомної структури розплавів, отриманих методами реконструкції та моделювання і запропоновано механізм зміни вільного об'єму, який характерний для більшості досліджених систем;
- 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:

 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.

- 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. – P. P22.

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 тез доповідей у 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.
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ТЕРІЇ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ТА СТРУКТУРА МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ.

1.1. Структурні моделі металевих розплавів.

Наявні на тепер уявлення про структуру металічних розплавів можна розділити на дві групи в залежності від того, що приймається за структурну одиницю рідини: окремий атом чи деякі угрупування атомів, коли роль окремих атомів не заперечується, але одночасно з цим розглядаються цілі мікроугрупування атомів. До першої групи відносяться розвинені І. З. Фішером [11] моделі статистичної теорії рідини, до другої – різні варіанти теорії мікронеоднорідної будови рідини, яку запропонував Стюарт [12]. Потрібно відмітити, що для опису однокомпонентних рідких металів частіше використовують статистичну теорію рідини, а для металічних сплавів – теорію мікронеоднорідності і її моделі.

Відповідно до різного роду моделей мікронеоднорідної будови рідини. рідкі металічні розплави складаються з довго живучих мікроугрупувань (кластерів) і розвпорядкованої зони з хаотичним розміщенням атомів. Час життя кластерів значно більший за час одного циклу термічних коливань атомів В ньому. Уявлення про кластери. які повністю оточені розвпорядкованою зоною, малоймовірне. Кластер може бути лише умовно виділений за період часу, який більший за період його теплових коливань, як мікроугрупування, яке здійснює власні теплові коливання біля певного положення рівноваги. На відміну від грубих спрощень, коли кластери уподібнюють до мікрокристалів, більш правильно вважати кластером угрупування атомів, яке зберігає певний ближній порядок у взаємному розміщенні атомів, об'єднується спільним коливним рухом і в той самий час в будь-який момент об'єднується частково зі всією масою речовини в рідині.

В роботі [13]оцінена тривалість життя кластерів, яка становить 10⁻⁷-10⁻⁸с, і їх розміри, які коливаються в межах 2-5 нм. Вказані значення тривалості життя кластерів значно більші за час теплових флуктуацій в моноатомній моделі рідини $(10^{-10}-10^{-11} \text{ c})$, внаслідок чого кластери не можна ототожнювати з атомними тепловими флуктуаціями. В металічних розплавах, крім кластерів, є міжкластерні області, які є причиною утворення певної кількості активованих атомів, яка швидко зростає з ростом температури і досягає 100% при температурі випаровування. Розміри кластерів зі збільшенням температури швидко зменшуються, а кількість їх в одиниці об'єму металічного розплаву швидко зростає.

Зазначені зміни можливі лише при дуже динамічній структурі, в якій постійно здійснюється інтенсивний масообмін і перебудова, що визначається двома наступними факторами. По-перше, мікроугрупування (кластери) не є статично виділеними і в будь-який момент половиною своєї "поверхні" об'єднані зі всією масою речовини в даному об'ємі. По-друге, кластери здійснюють теплові коливання біля положення рівноваги з великою частотою $(10^9-10^{10} \text{ c}^{-1})$. В зв'язку з цим кластер не можна характеризувати не враховуючи його динамічних коливних властивостей.

Елементи безладу в даній моделі металічних розплавів вносять рух активованих атомів, теплові коливання і дифузійні зміщеннями кластерів, пов'язані з рухом кластерів, періодичне виникнення і зникнення міжкластерних порожнин і релаксаційні зміщеннями атомів всередині кластерів, які пов'язані з тепловими коливаннями.

Зазначені особливості відрізняють дану модель рідини як від моноатомних моделей рідкого стану, так і від ранніх уявлень про сиботаксиси, як квазікристалічні угрупування з малою тривалістю життя, або від різних кластерних моделей, які спираються на існуванни мікроугрупувань з ближнім порядком в розвпорядкованій рідині зі статистичним розміщенням атомів.

Кластерна модель будови рідини, як вже зазначалося, передбачає наявність так званих міжкластерних областей, атомна густина, а відповідно і щільність упаковки яких є меншою порівняно з середніми значеннями в

межах розплаву. У зв'язку з цим, разом з моделями рідини які ґрунтувалися на закономірностях в розміщенні атомів існують моделі структури рідини, які враховували закономірності розподілу та розміри об'єму, який не є зайнятий атомами. До таких моделей можна віднести модель вільного об'єму рідини [14] та діркову теорію рідин [15] а також їхні модифікації.

1.2. Розрахунок міжатомного об'єму для невпорядкованих систем.

1.2.1. Загальні положення теорії вільного об'єму та діркової теорії рідини.

Беручи до уваги відомості про незайнятий атомами об'єм, можна детальніше вивчити структуру невпорядкованих систем, а також їхні властивості після плавлення. Відповідно до наявних сьогодні моделей невпорядкованих систем розрізняють вільний об'єм, як такий незайнятий атомами простір, який припадає на кожен окремий атом. З іншого боку розглядають діркову теорію рідини запропоновану Я. Френкелем [15, 16]

Під вільним об'ємом розуміють порожній простір між атомами який подібний до вільного об'єму ван-дер-Ваальса. Такий незайнятий простір між частинками можна визначати знаючи величину коефіцієнта атомного упакування. Цей об'єм іншими словами називають структурно обумовленим, або повним вільним об'ємом [17 - 20]. Він є відповідальним за властивості та структуру розплавів.

Теорія вільного об'єму виникла як результат вивчення явищ перенесення (в'язкість, дифузія) та процесу аморфізації сплавів. Відповідно до цієї теорії середній вільний об'єм визначається як:

$$v_f = \overline{v} - v_0 \tag{1.1}$$

де \bar{v} середній об'єм, який припадає на атом, v_0 - ван-дер Ваальсівський об'єм атома. Ймовірність p(v) знаходження вільного об'єму в межах від v доv+dv визначається співвідношенням

$$p(v) = \left(\frac{\gamma}{v_f}\right) \exp\left[-\frac{\gamma v}{v_f}\right]$$
(1.2)

де ү – число, яке враховує перекривання порожнин.

Загальна ймовірність того, що існує дірка об'ємом більшим за *v*^{*} дорівнює:

$$P(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} p(v) dv = \exp\left[-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right]$$
(1.3)

В гратковій моделі невпорядкованих систем, яку можна задати шляхом розбиття простору на поліедри Вороного, комірки відрізняються одна від одної формою, розміром і положенням в просторі. Відповідно до [21, 22] комірки можна поділити на такі, які притаманні кристалам (кристалоподібні) або рідинам (рідинноподібні). Також тут зазначено, що тільки рідиноподібні комірки з $v > v_c$ мають вільний об'єм.

Відповідно до діркової теорії рідин, вільний об'єм – це такий незайнятий атомами об'єм, який дорівнює сумарному об'єму який виникає в результаті плавлення. При переході речовини з рідкого в аморфний стан цей надлишковий об'єм зменшується до деякої величини, значення якої можна обчислити. В більшості металів збільшення об'єму при плавленні складає близько 2-4%, тоді як повний вільний об'єм є на порядок більшим і складає близько 25-30%. Часто, сумарний об'єм дірок, які виникають під час плавлення називають флуктуаційним вільним об'ємом, який є відповідальним за зміну фізичних властивостей.

У відповідності до діркової теорії Френкеля [15] залежність сумарного об'єму дірок рідини від температури та тиску можна визначити так:

$$V - V_0 = N \upsilon_0 e^{\frac{U}{kT}} \tag{1.4}$$

де V₀ – мінімальний об'єм, v_0 – розмір дірки, U – енергія утворення дірок, котра визначається як: $U = U_0 + Pv_0$ (де U₀ – частина енергії утворення дірок, яка не залежить від тиску і температури).

Вираз для густини, відповідно, матиме вигляд:

$$\rho = \rho_0 \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{U}{kT}\right)} \tag{1.5}$$

Бернал в своїх роботах [23 - 27] використовуючи механічні моделі рідини виявив наявність декількох типових (канонічних) порожнин (рис. 1.1), а саме тетраедр (*a*), октаедр (*б*), тригранна призма (*в*), антипризма Архімеда (*г*) та тетрагональний додекаедр (*д*).



Рис. 1.1. Канонічні порожнини Бернала

1.2.2. Зв'язок вільного об'єму з фізичними властивостями розплавів.

Як відомо з загальної теорії рідин [15], кожен атом у рідких металах здійснює теплові коливання відносно своїх сусідів, час від часу зв'язок між ними послаблюється, і вони переміщуються відносно один одного. Крім того, атом може переміщатися за рахунок відносно поодиноких стрибків на одну міжатомну віддаль і, окрім цього, центр його коливань може безперервно дрейфувати внаслідок кооперативних перебудов рідкої структури. Існують відомості, отримані з безпосереднього експерименту [28], які підтверджують цю картину теплового руху атомів у рідині.

Існує декілька спроб кількісно описати дифузію у рідких металах. До них відноситься зокрема і теорія вільного об'єму запропонована М. Кохіном і Д Тарнбалом [22]. Відповідно до цієї теорії рідину розглядають в рамках моделі твердих сфер. Рух атомів відбувається зі швидкістю, яка дорівнює швидкості руху атомів в ідеальному газі, але більшість часу атоми обмежені своїми найближчими сусідами. В результаті флуктуацій густини може відкриватися дірка розмір якої є достатнім для того, щоб в неї міг переміститися атом. Таке переміщення буде елементарним актом дифузії лише в тому випадку, якщо інший атом займе місце нової дірки перед тим як перший атом зможе зайняти своє попереднє положення. Хоча, з точки зору авторів цієї теорії в цьому випадку не можна говорити про активаційний механізм дифузії, Отриманий відповідно до цієї теорії вираз для коефіцієнта самодифузії має вигляд:

$$D = D_0 \exp\left(-\gamma \frac{v^*}{v_f}\right) \tag{1.6}$$

або

$$D = ga^* u \exp\left(\frac{-\gamma v^*}{v_f}\right)$$
(1.7)

де v_f – вільний об'єм рідини, який обчислюється як збільшення об'єму в результаті плавлення; D_0 і γ – сталі величини, g – геометричний фактор, a^* – приблизно дорівнює атомному діаметру, u – середня квадратична швидкість атомів, v^* критичний об'єм.

Щодо в'язкості, то вперше на її зв'язок з вільним об'ємом звернув увагу А. І. Бачинський [29]. Відповідно до його емпіричної формули, в'язкість рідини залежить не від тиску і температури а лише від об'єму рідини.

$$\eta = \frac{c}{V - V_0} \tag{1.8}$$

де V_0 – мінімальний об'єм рідини, який вона займає при максимальному стисненні. Температура сюди не входить явним чином, хоча може входити через об'єм.

Якщо використати рівняння стану розплаву отримане відповідно до діркової теорії рідини

$$V - V_0 = N v_0 e^{U/kT}$$
(1.9)

де U – енергія утворення дірки, а v_0 – об'єм однієї дірки, то отримаємо рівняння для в'язкості:

$$\eta = \frac{c}{Nv_0} e^{U/kT} \tag{1.10}$$

яке за формою співпадає з рівнянням Ареніуса.

А. Дуліттл отримав іншу залежність в'язкості від вільного об'єму [30, 31]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{bv_0}{v_f}\right) \tag{1.11}$$

де $\frac{v_f}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0}$ відносний вільний об'єм.

Відповідно до моделі збудженого атома [32 - 34] в'язкість розплавів можна записати залежно від вільного об'єму та кінетичних характеристик атомів:

$$\eta = \frac{\sqrt{mkT}}{3\sqrt{3}\pi d^2 g} \exp\left(\frac{v_0}{v_f}\right)$$
(1.12)

де *d* – діаметр атома *g* – геометричний фактор, який враховує перекривання порожнин.

1.2.3. Методика розрахунку вільного об'єму

Відповідно до різних підходів щодо означення незайнятого атомами об'єму, існує декілька способів його визначення. Кожен з них дає змогу описати один і той самий вільний об'єм під іншим кутом зору. Наприклад, вільний об'єм, розрахований за експериментальними значеннями густини дає змогу оцінити середнє його значення у розплаві, яке зручно використовувати для порівняння зі значеннями локального вільного об'єму, розрахованого іншими методами. Інші методи дають змогу обчислити вільний об'єм в межах перших координаційних сфер, тобто в межах ближнього порядку, а також парціальний вільний об'єм який припадає на кожен атом, і вільний об'єм в рамках діркової теорії рідин.

Вільний об'єм може бути оцінений наступними способами:

Розрахунок вільного об'єму на основі експериментальні даних з густини.

В загальному випадку повний незайнятий атомами об'єм можна визначити:

$$V_f = V - V_a \tag{1.13}$$

де V_f - вільний об'єм, а V_a - зайнятий атомами об'єм. Його легко можна обчислити:

$$V_a = \frac{4}{3}\pi N R_a^3 \tag{1.14}$$

Повний об'єм розплаву визначається згідно виразу:

$$V = \frac{N}{\rho_0} \tag{1.15}$$

де $\rho_0 = \frac{N_A d}{\mu \cdot 10^{24}}$ – середня атомна густина, тобто кількість атомів в

одному кубічному ангстремі.

Провівши незначні перетворення, отримаємо кінцеву формулу для визначення вільного об'єму, використовуючи експериментальні значення густини:

$$V_f = N(\frac{1}{\rho_0} - \frac{4}{3}\pi R_a^3) \tag{1.16}$$

Крім того, можна отримати частку об'єму, що займають атоми в рідині (щільність упакування):

$$\frac{V_a}{V} = \frac{4}{3}\pi\rho_0 R_a^3$$
(1.17)

Частку вільного об'єму можна виразити співвідношенням:

$$\frac{V_f}{V} = 1 - \frac{V_a}{V} \tag{1.18}$$

або:

$$\frac{V_f}{V} = 1 - \frac{4}{3} \pi \rho_0 R_a^3 \tag{1.19}$$

V_f - вільний об'єм, тобто об'єм, який не є зайнятий атомами.

Вільний об'єм, який припадає на один атом можна визначити так:

$$V_f = \frac{1}{\rho_0} - \frac{4}{3}\pi R_a^3 \tag{1.20}$$

Отже, усереднений загальний відносний вільний об'єм, а також вільний об'єм, який припадає на один атом може бути обчислений якщо відома макроскопічна густина розплаву, яку можна визначити експериментально. Проте, таким методом неможливо обчислити розподіл вільного об'єму та об'єму порожнин за розмірами, що не дає можливості детального вивчення зв'язку структури рідин з їхніми властивостями.

1.2.3. Розрахунок вільного об'єму на основі експериментальних даних з дослідження структури розплавів.

Нами також розраховано величину вільного об'єму з використанням парних кореляційних функцій та функцій розподілу атомної густини, які отримали з експериментальних структурних факторів. В межах координаційних сфер з функції розподілу атомної густини можна визначити кількість атомів відповідно до співвідношення:

$$Z = \int_{R_0}^{R} 4\pi \rho(r) r^2 dr$$
 (1.21)

Об'єм атомів, які знаходяться у координаційній сфері можна визначити, знаючи об'єм атома *v*:

$$V_{a} = v \int_{R_{0}}^{R} 4\pi \rho(r) r^{2} dr$$
 (1.22)

Щільність упакування атомів в межах перших координаційних сфер можна визначити як частку:

$$\frac{V_a}{V_n} = \gamma \tag{1.23}$$

Вільний об'єм в межах відповідних координаційних сфер можна визначити так:

$$V^{f} = 1 - \frac{3V_{at} \int_{R_{0}}^{R} \rho(r) r^{2} dr}{R^{3}}$$
(1.24)

1.2.4. Розрахунок вільного об'єму за результатами комп'ютерного моделювання

Методи комп'ютерного моделювання та реконструкції структури невпорядкованих систем дають змогу отримати список координат атомів, які дають середню по ансамблю інформацію про розміщення атомів. Вважаючи атоми твердими сферами фіксованого радіуса, можна обчислити вільний об'єм, що припадає на кожен атом, а також розподіл об'ємів порожнин між атомами. Тобто, за результатами комп'ютерного моделювання структури рідин, можна отримати вичерпну інформацію про незайнятий атомами об'єм.

Для розрахунку незайнятого об'єму використовують так званий метод статистично-геометричного аналізу.

Метод статистично-геометричного аналізу полягає в розбитті простору на багатогранники Вороного [35, 36] (рис. 1.2), об'єм яких можна обчислити, а вільний об'єм що припадає на кожен атом дорівнюватиме різниці об'ємів багатогранника та даного атома і відносний вільний об'єм можна визначити як:

$$V^{f} = \frac{V_{at}^{f}}{V_{p}} = \frac{V_{p} - V_{at}}{V_{p}}$$
(1.25)

Розбиття простору на багатогранники Вороного тісно пов'язане з розбиттям на симплекси Делоне (рис. 1.2.). Симплексом Делоне називають

тетраедр з вершинами в центрах таких атомів, що сфера, яка своєю зовнішньою поверхнею торкається кожної з цих атомних сфер і розміщена всередині тетраедра не перетинає і не містить в собі інших атомів даної системи. Цю сферу називають симпліціарною або інтерстиціарною, і вважають що її об'єм є рівним об'єму порожнини між атомами.



Рис. 1.2. Розбиття невпорядкованих систем на багатогранники Вороного та симплекси Делоне

Для аналізу розподілу порожнин за розмірами, було використано диференціальні функції розподілу, які обчислювали відповідно до:

$$P = \frac{1}{N} \frac{dN_i}{dV} \tag{1.26}$$

Отже, як бачимо, розподіл незайнятого об'єму в конденсованих системах можна описувати шляхом розбиття простору методом Вороного-Делоне. Проте, 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 використовуючи метод вписаних сфер [37, 38] можна здійснити з похибкою. Справа в тому, що у випадку нещільно упакованої структури, в якій наявні великі порожнини сформовані більше ніж чотирма атомами на кожну порожнину буде припадати кілька вписаних сфер, які можуть перекриватися. Сумарний об'єм таких сфер буде більший ніж об'єм порожнини (Рисунок 1.3.), а сумарний вільний об'єм невпорядкованої системи обчислений цим способом буде більшим за вільний об'єм розрахований за значеннями густини. В цій роботі сумарний об'єм вписаних сфер запропоновано порівнювати з середнім його значенням для встановлення ступеня перекриття вписаних сфер, а відповідно і оцінки розміру порожнин атомної структури.



Рис. 1.3. Двовимірна ілюстрація побудови вписаних в порожнини сфер

Висновки до розділу 1.

- Показано, що для опису структури однокомпонентних розплавів, а також металевих сплавів у рідкому стані можна використати кластерні моделі рідини з поправками для випадку різного характеру міжатомної взаємодії.
- Для детального та всестороннього вивчення атомної будови та властивостей розплавів необхідно досліджувати не лише топологію атомного розподілу а й розподіл вільного об'єму в рідких металах та сплавах.
- Показано, що транспортні властивості металевих розплавів задовільно можна описати в рамках теорії вільного об'єму, який можна визначити зі структурних даних та густини розплавів.
- Вільний об'єм в межах ближнього порядку може бути обчислений на основі сукупного аналізу змін меж координаційних сфер, а також кількості атомів, які містяться в них.
- 5. Використовуючи метод геометрично-статистичного аналізу масиву координат атомів визначених методами комп'ютерного моделювання можна обчислити як загальний так і парціальний вільний об'єм в розплавах, а також розміри міжатомних порожнин.

РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА ТА ВІЛЬНИЙ ОБ'ЄМ РІДКИХ МЕТАЛІВ 3 РІЗНИМ ТИПОМ СТРУКТУРИ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ.

Переважна кількість металів кристалізуються з утворенням щільно упакованих структур. Така структура обумовлена сферичною симетрією іонів з колективізованими електронами. Напрямлена взаємодія, яка обумовлена орбіталей локалізованих електронів або гібридизації їх перекриттям хвильових функцій з функціями колективізованих електронів є незначною. Під час плавлення потенціальна енергія міжатомної взаємодії між атомами майже не змінюється, що обумовлює щільне упакування атомів і у рідкому стані з координаційним числом близьким до 12 за температур близьких до температури плавлення. Можна очікувати, що величина незайнятого атомами об'єму буде близькою до відповідної величини в кристалічному стані. Проте, зважаючи на зменшення густини з підвищенням температури, незайнятий атомами об'єм зростатиме, а координаційні числа та міжатомні відстані змінюватимуться залежно від температури та природи металу. Як було показано [39], у разі нагрівання металів міжатомні відстані та координаційні числа можуть зменшуватися, а відповідно незайнятий атомами об'єм збільшуватися. У зв'язку з цим, з фундаментальної та практичної точок зору існує інтерес до всебічного дослідження кореляції між величино незайнятого об'єму в розплаві та основними структурними параметрами залежно від температури для різних металів.

2.1. Структура та вільний об'єм розплавів з щільним упакуванням атомів у кристалічному стані

2.1.1. Структура та вільний об'єм рідкої міді та алюмінію.

Мідь та алюміній під час кристалізації формують гранецентровану кубічну гратку з щільністю упаковки 0,74, яка є максимальною у випадку формування кристалу атомами однакового радіуса. Очевидно, що незайнятий атомами об'єм в кристалічній структурі цих металів складає 0,26. Координаційне число алюмінію та міді дорівнює 12, що також є максимальним значенням координаційного числа у разі формування структури з однакових атомів. Як відомо, плавлення цих металів веде до незначного зменшення густини (наприклад для міді 4,1%).

Структуру рідких міді та алюмінію досліджували неодноразово [40 -43], в результаті чого було показано, що їхня структура за температур близьких до температури плавлення € близькою до структури В кристалічному стані. Структурні фактори досліджених металів характеризуються симетричними максимумами (рис. 2.1.), що характерно також і для парних кореляційних функцій.



Рис. 2.1. Структурні фактори та парні кореляційні функції рідких міді та алюмінію при температурах близьких до температури плавлення

Як бачимо з рисунка, основні відмінності між рідкими міддю та алюмінієм, які можна простежити за допомогою парних кореляційних функцій є менші найбільш імовірні відстані в перших координаційних сферах та межі координаційних сфер міді порівняно з алюмінієм. Температурні залежності вказаних величин показано на рисунку 2.2 та 2.3. Вказану відмінність між міддю та алюмінієм можна пояснити різницею їхніх атомних радіусів ($r_{Cu}=1,28Å$, $r_{Al}=1,43Å$), оскільки як в кристалічному так і в рідкому станах близько температури плавлення для них характерне щільне упакування атомів. Зважаючи на це, дещо дивним виявляється температурна залежність основних параметрів, величина яких зменшується у разі нагрівання.



Рис. 2.2. Температурні залежності найбільш імовірних відстаней в першій та другій координаційних сферах для міді (а) та алюмінію (б)

Вказану поведінку міжатомних відстаней та координаційних чисел пояснюють перебудовою ближнього порядку та перехід від структури типу ГЦК до ОЦК з координаційним числом 8. Таку трансформацію можна пояснити зміною електронної структури при переході з кристалічного в рідкий стан. Так, в кристалічному стані в атомів міді сколективізується один зовнішній s-електрон і іони Си мають псевдосферичну $3d^{10}$ оболонку [44, 45]. Електронні $3d^{10}$ оболонки перекриваються незначною мірою, що веде до

формування щільного упакування атомів. Нагрівання розплаву веде до зростання енергії d-електронів, що може привести до зближення іонів, перекриттю d-орбіталей, появи напрямлених обмінних зв'язків та зменшенню координаційного числа та міжатомних відстаней.

Подібна ситуація спостерігається і для алюмінію [44, 45]. Атоми алюмінію мають зовнішні електроні оболонки $3s^23p^1$. В кристалічному стані колективізується зовнішній p^1 електрон тому іон алюмінію має сферично симетричну $3s^2$ оболонку завдяки чому алюміній кристалізується ГЦКструктуру. Після плавлення відбувається подальша іонізація алюмінію, в результаті чого може відбуватися взаємодія внутрішніх р⁶-орбіталей що веде до вказаних структурних перетворень.



Рис. 2.3. Температурні залежності межі першої та другої координаційних сфер для міді (а) та алюмінію (б)



Рис. 2.4. Температурні залежності першого та другого координаційних чисел для міді (а) та алюмінію (б)

Описане ущільнення структури разом зі зменшенням густини повинно зумовлювати збільшення вільного об'єму. Вказане припущення підтверджується як температурними залежностями середнього вільного об'єму обчисленого з температурних залежностей густини (рис. 2.5) так і температурними залежностями вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер (рис. 2.6).



Рис. 2.5. Температурні залежності середнього вільного об'єму для міді та алюмінію обчислені за значеннями густини



Рис. 2.6. Температурні залежності частки вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для міді (а) та алюмінію (б)

Особливої уваги заслуговують температурні залежності вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер, оскільки на відміну від середнього вільного об'єму він змінюється нелінійно з підвищенням температури. Зміна вільного об'єму в межах перших координаційних сфер пов'язана з температурними змінами радіуса першої та другої координаційних сфер (рис. 2.3) та координаційних чисел (рис. 2.4.)

Вказана особливість узгоджується з описаною перебудовою електронних орбіталей в процесі нагрівання розплавів та зменшення атомних радіусів.

2.1.2. Особливості структури та формування вільного об'єму цинку та свинцю.

Для цинку та свинцю в кристалічному стані характерне щільне упакування атомів (ГЩУ для цинку та ГЦК для свинцю). При плавленні, як свідчать дослідження їхньої структури, тип атомного впорядкування не змінюється, або змінюється мало. Свідченням цього є незначне зменшення координаційного числа від 12 до 10,5 для цинку та 10,8 для свинцю. Подібно змінюються і найбільш імовірні міжатомні відстані в першій та другій координаційних сферах в результаті плавлення.



Рис.2.7 Структурні фактори та парні кореляційні функції рідких цинку та свинцю при температурах близьких до температури плавлення



Рис.2.8. Температурні залежності найбільш імовірних відстаней в першій та другій координаційних сферах для цинку (а) та свинцю (б)

Зменшення міжатомних відстаней спостережено також під час нагрівання рідких цинку до температури 875К та свинцю до 1050 К (рис.2.8). Мінімальні значення найбільш імовірних відстаней між атомами цинку складає 2,64Å, тоді як металічний діаметр атома цинку рівний 2,76Å, тобто в розплаві цинку найбільш імовірні міжатомні відстані на 4%менші ніж відстані між атомами в кристалічному стані. Аналогічно найбільш імовірні міжатомні відстані для рідкого свинцю за температури 1050К (3,19Å) на 9% менші порівняно з відстанями в кристалічному стані (3,5Å). За температури вищої ніж 875К для цинку та 1050 К для свинцю хід температурних залежностей найбільш імовірних відстаней а також межі координаційних сфер змінюється.

Особливу увагу привертають температурні залежності межі першої та другої координаційних сфер та координаційних чисел (рис. 2.9, 2.10). Зокрема, координаційні числа у всьому температурному інтервалі наведеному на рисунку 2.10 для цинку та свинцю зменшуються, а характер зміни радіуса координаційних сфер відрізняється.

Зміна міжатомних відстаней очевидно пов'язана зі зміною електронної конфігурації атомів при плавленні та подальшому нагріванні розплаву. Зовнішня конфігурація електронів атомів цинку $d^{10}s^2$. Під час плавлення, як свідчать результати вимірювання коефіцієнта Холла [46], відбувається колективізація двох зовнішніх електронів з утворенням іонів цинку, які мають зовнішні 3d¹⁰-оболонки. Така електронна будова не сприяє появі обмінної взаємодії при зближенні атомів в розплаві та перекриття 3d орбіталей, за температур близьких до температури плавлення що веде до формування щільної структури твердих сфер. Зменшення міжатомних відстаней бути В цьому випадку може зумовлене зменшенням координаційного числа, оскільки менша кількість атомів може бути поміщена в сферу меншого радіуса

Своєю чергою свинець в результаті колективізації двох *бр* електронів зберігає два зовнішні *6s* електрони, які обумовлюють наявність щільного атомного упакування в кристалічному стані [44]. За температур близьких до температури плавлення електронна конфігурація атомів майже не змінюється, що зумовлює координаційне число близьке до 12 в рідкому стані. У разі подальшого нагрівання, очевидно, відбувається наступна

часткова іонізація іона Pb^{2+} , що веде до перекриття $5d^{10}$ -оболонок та зменшення міжатомних відстаней.

Зазначена зміна основних структурних параметрів веде до сумарних змін які зумовлюють трансформацію незайнятого атомами об'єму в межах перших двох координаційних сфер. Як бачимо з рисунка 2.10,(а), зменшення межі першої координаційної сфери для цинку до температури 885К та зменшення координаційного числа веде до зменшення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери у вказаному інтервалі температур (рис.2.12, а), тобто відбувається типове ущільнення атомної структури. Подальше нагрівання цинку веде до збільшення меж координаційних сфер а зменшення координаційного числа веде до збільшення вільного об'єму (рис.2.12, а).

На відміну від рідкого цинку, для свинцю характерні кардинально протилежні температурні залежності радіусів першої та другої координаційних сфер. Зокрема, нагрівання свинцю від температури плавлення до 950К веде до невеликого збільшення межі координаційних сфер (рис 2.9,б), а за подальшого нагрівання відбувається зменшення вказаних параметрів. Описані зміни межі координаційних сфер можна пояснити тепловим розширенням свинцю в межах перших координаційних сфер до температури 950К та утворенням великих порожнин за вищих температур.



Рис.2.9 Температурні залежності межі першої та другої координаційних сфер для цинку (а) та свинцю (б)



Рис. 2.10. Температурні залежності першого та другого координаційних чисел для цинку (а) та свинцю (б)



Рис.2.11 Температурні залежності середнього вільного об'єму для цинку та свинцю обчислені за значеннями густини

Необхідно зазначити також, що відповідно до лінійного зменшення густини зростає і середній вільний об'єм розрахований відповідно до зміни густини (рис. 2.11).



Рис.2.12. Температурні залежності частки вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для цинку (а) та свинцю (б)

Зменшення координаційного числа з температурою крім ущільнення структури може бути пов'язане також і утворенням великих порожнин, які можна прирівняти до «тріщин» в кристалах [47]. Якщо ширина такої тріщини є більшою за радіус першої координаційної сфери, то атоми, які знаходяться на межі порожнини мають меншу кількість найближчих сусідів, що й веде до сумарного зменшення середнього значення координаційних чисел. Детальне вивчення розподілу форми та розміру порожнин можливе з аналізу комп'ютерних моделей структури рідини.

2.2. Структура та вільний об'єм рідких напівметалів з низькою температурою плавлення та нещільною упаковкою атомів в кристалічному стані.

2.2.1. Результати досліджень рідкого індію

В кристалічному стані за структурою та властивостями індій знаходиться ближче до напівметалів ніж до щільно упакованих класичних металів. Зокрема, хоча структурний фактор індію вже не проявляє напливів на головному максимумами, однак цей максимум все ж таки є асиметричним. Тут також слід зазначити, що індій є єдиним з металів, який у кристалічному стані має гранецентровану тетрагональну гратку. Тобто, можна стверджувати, що для цього металу вже починають проявлятися перші ознаки переходу до напівметалічного стану.

Структуру рідкого індію досліджували багато дослідницьких груп, проте всі вони не дають чіткої відповіді щодо структурних перетворень, спричинених нагріванням або охолодженням розплаву. ранніх У дослідженнях було встановлено, що поблизу точки плавлення найбільш вірогідна міжатомна відстань змінюється між 3,13 Å і 3,30 Å [48-51]. У роботі [50] було зроблено висновок, що розподіл атомів у рідині Іп можна приблизно описати за допомогою моделі твердих сфер з щільністю упаковки 0,45, що є значно меншим порівняно з 0,74 у твердому тілі. Ця щільність відповідає діаметру твердої сфери σ = 2,86 Å. Також зазначається, що найбільш імовірні міжатомні відстані r₁ та число найближчих сусідів зменшуються із збільшенням температури. Ці варіації, як припускали, є наслідком надлишкового або вільного об'єму, що виникає в рідині.

В пізніших роботах [52, 53] також було зроблено висновок, що підвищення температури призводить до зменшення найбільш ймовірних міжатомних відстаней у випадку багатьох рідких металів. Таку поведінку збільшенням вільного об'єму В рідинах та еволюцією пояснено висококоординованих кластерів 3 більшою довжиною зв'язку між центральним атомом та атомами в першій координаційній сфері в низькокоординовані кластери, що в свою чергу збільшує вільний об'єм у розплаві. Подібні результати описані в дослідженні [54] для рідкого олова. У своїх роботах автори пояснювали теплове розширення рідкого олова збільшенням вільного об'єму порожнин без збільшення міжатомних відстаней.

До теперішнього часу не існує чіткого розуміння зв'язку між вільним об'ємом, коефіцієнтами в'язкості, дифузії, теплового розширення і ін. та зміною температурних параметрів структури, як це існує для кристалічних матеріалів. З цієї причини проведено дослідження структури ближнього порядку рідкого індію, та її зміни в процесі нагрівання, і на основі цих досліджень зроблено спробу пояснити механізм зміни вільного об'єму.

На рисунку 2.13 наведено структурні фактори рідкого індію при різних температурах. Для досліджень було обрано температурний діапазон від $T_{n\pi}$ + 10K (440K) до 940 K, а температуру змінювали з кроком, який дорівнював 20K в діапазоні температур 440-640 K і 50K за температур до 940K. Як бачимо, підвищення температури зумовлює в основному зменшення висоти першого максимуму структурних факторів і фактично не змінює його положення. Цей факт вказує на топологічне розвпорядкування структури розплаву без видимих змін міжатомних відстаней.



Рис.2.13. Структурні фактори рідкого індію за різних температур

Зокрема, в інтервалі температур 440-700 К спостережено значне зменшення висоти першого піку (рис. 2.14). При температурі вище 700К його висота майже не змінюється.



Рис. 2.14. Залежність висоти першого максимуму структурних факторів розплавленого індію від температури

У рамках моделі твердих сфер [55], такі зміни висоти першого піку СФ пояснено зменшенням щільності упаковки та збільшенням міжатомних відстаней, що не спостерігається в наших дослідженнях [56]. Як ми бачимо на рисунку 2.16, за температур нижче 650 К, спостерігається незначне зменшення найбільш ймовірних міжатомних відстаней при нагріванні. При більш високих температурах ці параметри збільшуються.



Рис. 2.15 Парні кореляційні функції для рідкого індію

Температурні зміни спостерігаються і для парних кореляційних функцій (рис.2.15). Як бачимо, основна трансформація парних кореляційних функцій стосуються правої вітки першого максимуму.



Рис. 2.16. Температурна залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней рідкого індію

Зменшення міжатомних відстаней разом зі зменшенням середньої атомної густини можливе у двох випадках. З одного боку, описані зміни можуть бути обумовлені перебудовою атомної структури від упакування типу ГЦК з координаційним числом близьким до 12 до упакування атомів з типом структури ОЦК з КЧ 8. З огляду на те, що індій має гранецентровану тетрагональну гратку в кристалічному стані, після плавлення можливе формування структури з типом структури ГЦК. Іншою можливою причиною зменшення відстаней між атомами з синхронним зменшенням густини може спостерігатися у разі збільшення вільного об'єму в розплаві. На нашу думку, для індію, як і у випадку інших рідких металів, певною мірою зміна основних структурних параметрів може бути зумовлена обома процесами, які потрібно розглядати в комплексі. Крім того, зміни ближнього оточення обумовлюють зміни атомної структури і на більших відстанях. Оцінити температурні зміни середнього вільного об'єму можна за температурною залежністю густини, вважаючи що під час нагрівання атомний радіус не змінюється. Як бачимо (рис.2.17), в дослідженому інтервалі температур, вільний об'єм змінюється від 35 до 40%, що лежить в межах значень для кристалічних структур типу ОЦК (32%) та примітивної кубічної (48%)



Рис.2.17. Температурні залежності середнього вільного об'єму для індію обчислені за значеннями густини

Локальні температурні зміни вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер до температури 700К частково відтворюють результати отримані з температурної залежності густини, хоча за значеннями є дещо більшими (рис.2.20). За вищих температур вільний об'єм в першій та другій координаційних сферах кардинально відрізняються.



Рис.2.18 Температурні залежності межі першої та другої координаційних сфер рідкого індію

Вказані відмінності за цих температур зумовлені в основному різним характером змін першого та другого координаційних чисел (рис.2.19) за майже синхронної зміни радіусів першої та другої координаційних сфер (рис.2.18). Зокрема, за температур до 700К збільшення вільного об'єму (рис. 2.20) відбувається за рахунок збільшення меж координаційних сфер при майже незмінних значеннях координаційних чисел. В цьому випадку можна говорити про типове теплове розширення в межах перших координаційних сфер.

За вищих температур збільшення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери зумовлене зменшенням першого значним координаційного при незначному зменшенні межі першої числа координаційної сфери. Своєю чергою, зменшення вільного об'єму в другій координаційній сфері зумовлене збільшенням другого координаційного числа і незначним зменшенням її радіуса. Таким чином, за вищих

температур, очевидно, відбувається перерозподіл атомів між координаційними сферами в результаті топологічного розупорядкування.



Рис. 2.19 Температурні залежності координаційних чисел рідкого індію

Отож, аналіз літературних даних та результатів наших досліджень показує, що кількість найближчих сусідів індію за температури, близької до температури плавлення, може дорівнювати приблизно 11, що характерне для щільно упакованих структур, або 8,5, що є близьким до координаційного числа металів, які формують примітивну кубічну елементарну комірку. Щодо найбільш імовірних міжатомних відстаней, то необхідно зазначити, що майже у всіх роботах вказують на те, що в процесі плавлення відстані між атомами майже не змінюються.



Рис.2.20. Температурні залежності частки вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для індію

Оскільки в розплаві використовуючи функції радіального розподілу атомів можна визначити лише середнє значення координаційних чисел, в той час як кожен атом розплаву може мати різну кількість найближчих сусідів, що зумовлено структурною мікронеоднорідною будовою рідин, то вартує обчислити розподіл координаційних чисел, а також температурну залежність найбільш імовірних їхніх значень. Відомо, що за допомогою комп'ютерних методів моделювання ми можемо поглибити знання про локальну структуру рідин. В цій роботі ми використовували зворотний метод Монте-Карло для вивчення будови рідкого індію на атомному рівні. Цей метод дозволив розрахувати розподіл координаційних чисел у першій координаційній сфері розплаву індію (рис. 2.21) та температурну залежність найбільш імовірних координаційних чисел (рис. 2.22).



Рис. 2.21. Імовірнісний розподіл координаційних чисел для рідкого In

Як випливає з результатів моделювання, розподіл координаційних чисел виявляє гаусоподібний тип профілю, а значення найбільш ймовірних координаційних чисел змінюються стрибкоподібно в районі температури структурного перетворення.



Рис. 2.22. Залежність найбільш імовірних координаційних чисел рідкого індію від температури

Зменшення координаційного числа в інтервалі температур 440-640 К можна пояснити збільшенням середньої атомної густини в першій координаційній сфері та утворенням багатогранників з малим координаційним числом замість високо координованих багатогранників в процесі чого зменшуються і міжатомні відстані. За вищих температур одночасно зі збільшенням міжатомних відстаней відбувається збільшення координаційного числа. Такі структурні зміни не дивні, оскільки сфера більшого радіусу містить більше атомів.



Рис. 2.23. Температурна залежність розміру кластера рідкого In

Наші припущення про структурні зміни рідкого стану за температур близько 640К узгоджуються з результатами інших робіт [57, 58], в яких досліджено в'язкість деяких рідких металів та сплавів. Згідно з [57], металевий розплав складається з кластерів рідини, кластерів вакансій та рідинного середовища. В результаті нагрівання існує ймовірність руйнування цієї конструкції, що приводить до зміни температурної залежності основних структурних параметрів. Наше припущення підтверджується залежністю розміру кластера рідкого індію від температури. Як ми бачимо з рис.2.23, за температури, близької ДО точки за якої відбувається структурне перетворення, спостерігаємо стрімке зменшення розміру кластера.

Згадані вище немонотонні зміни міжатомних відстаней, локальний коефіцієнт теплового розширення та інші параметри структури можуть бути

інтерпретовані на основі діркової теорії рідин Френкеля та теорії вільного об'єму, запропонованої Ейрінгом та Дуліттлом. В рамках цих теорій нами обчислено температурну залежність відносного вільного об'єму на основі даних в'язкості, отриманих у [22, 23] (рис. 2.24)



Рис. 2.24. Температурна залежність відносного вільного об'єму: 1-[57], 2-[58]

Як бачимо, є дві температурні області, в яких ця залежність має різний нахил. У першому з них темпи приросту відносного вільного об'єму вищі, ніж у іншому. Отже, ми можемо зробити припущення, що за низьких температур основною причиною теплового розширення рідкого індію є збільшення вільного об'єму, а не зростання міжатомних відстаней. Коли температура вище 640 К, внаслідок руйнування кластерної структури розплаву відбувається теплове розширення як за рахунок збільшення вільного об'єму, так і за рахунок збільшення міжатомних відстаней.

З метою вивчення залежності вільного об'єму від температури рідкого індію нами використано метод вписаних сфер в порожнини комірки з атомами, яку отримували методом комп'ютерної реконструкції структури розплаву. Відповідно до використаної методики, радіус сфери в порожнині
збільшується доти, поки вона не доторкнеться до чотирьох найближчих атомів, які у випадку найщільнішої упаковки атомів формують тетраедр і утворюють тетраедричну порожнину. Як вже було зазначено, у зв'язку з тим, що в розплавах є надлишковий вільний об'єм, розмір порожнин якого є співмірним чи більшим порівняно з розміром атомів, то в такій порожнині може бути вписано кілька пробних сфер, які накладатимуться. Сума об'ємів вписаних сфер може бути більшою порівняно з об'ємом порожнини, але в цьому випадку можна обчислити ступінь накладання сфер, який дасть можливість оцінити частку порожнин співмірних з розміром атомів у розплаві. Вільний об'єм, радіус порожнин, які його формують, є близьким до атомного радіуса прийнято називати надлишковим вільним об'ємом.



Рис. 2.25 Залежності відносних об'ємів та ступеня перекриття вписаних сфер рідкого індію від температури

Результати обчислення вільного об'єму представлено на рис. 2.25., на якому видно залежність від температури вільного об'єму та ступеня перекриття сфер вписаних в порожнини.

За температур, які є близькими до точки плавлення і до температури майже 550К відносний надлишковий вільний об'єм складає біля трьох відсотків, що є близьким до вільного об'єму, який утворюється в процесі плавлення металів з щільним упакуванням атомів в кристалічному стані. Більше того, до температури близько 550К повний відносний вільний об'єм, (який називають ван-дер-Ваальсовим вільним об'ємом) обчислений з результатів моделювання співмірний з вільним об'ємом, порахованим на основі залежності густини від температури. Це вказує на те, що порожнини в рідині за цих температур мають об'єм, набагато менший за розмір атома, в який можна вписати лише одну сферу. Підвищення температури веде до швилшого збільшення відносного вільного об'єму розрахованого 3 комп'ютерних моделей порівняно з об'ємом розрахованим з температурних залежностей густини. Це вказує на утворення великих порожнин 3a нагрівання, в які можна помістити більше ніж одна вписана сфера, які накладаються. Ступінь накладання сфер в цьому випадку досягає 25%.



Рис. 2.26. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого індію

Детальний аналіз температурних залежностей вільного об'єму дозволяє зробити певні припущення стосовно середнього вільного об'єму в межах сплаву. Однак, цей метод аналізу не дає змоги вивчити температурні залежності радіуса окремих порожнин. Для проведення цього аналізу нами було розраховано диференціальну функцію розподілу кількості порожнин за радіусами (рис. 2.26.), які задають відносну кількість порожнин з радіусами, що знаходяться в інтервалі від г до r+dr [59]. З цього рисунка бачимо, що пік цього розподілу перебуває в області значень радіусів порожнин 0,6 Å. Підвищення температури зумовлює лінійне зростання радіуса найбільш імовірних порожнин (рис.2.27.), а їхня частка зменшується. Крім того, з рисунка видно також збільшення ступеня асиметрії розподілу за зростання температури, що вказує на збільшення числа великих порожнин, що підтверджено результатами візуалізації конфігурації розміщення атомів у шарі товщиною 5 Å модельованої комірки (рис. 2.28).



Рис. 2.27. Залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого індію від температури

Аналізуючи температурні зміни вільного об'єму можна стверджувати те, що за температур від точки плавлення до 550К для рідкого індію характерна щільно упакована структура, і лише за температур вищих за 550К збільшується відносна кількість великих порожнин, наявність яких може пояснити залежність основних структурних параметрів від температури, а також деякі фізичні властивості рідкого індію.



Рис. 2.28. 3D конфігурація атомів рідкого In товщиною 5 Å при різних температурах

2.2.2. Структура і вільний об'єм рідкого Ві

3-поміж досліджених нами однокомпонентних рідин, для бісмуту характерні найменш виражені металічні властивості. В кристалічному стані він має нещільну упаковку атомів яка зумовлена тим, що елементарна напівметалу складається комірка цього 3 ДВОХ взаємопроникаючих гранецентрованих підграток, одна з яких зміщена на деяку величину від положення рівноваги [60, 61]. У процесі плавлення відбувається делокалізація валентних електронів, що призводить до «стиснення» атомної структури рідкого бісмуту та металізації міжатомних зв'язків. Крім того, розрахунки електронної густини станів рідкого Ві доводять відхилення від моделі майже вільних електронів [62, 63]. Це веде до того, що відразу після плавлення є певний діапазон температур, коли щільність упаковки рідкого Ві стає більшою, порівняно з кристалічним станом, що веде до аномальної зміни параметрів структури. Такі структурні перетворення супроводжується збільшенням густини рідкого бісмуту за температур, близьких до точки плавлення.

Структура рідкого бісмуту добре вивчена, і більшість дослідників [64, 65] зазначали, що цей метал має структуру відмінну від структури інших

металів, які є щільно упаковані. Основна відмінність полягає в наявності плеча з правого боку структурного фактора і меншій кількості найближчих сусідів, яка за результатами різних авторів лежить в межах 7,5-9,0 при температурі, близькій до точки плавлення. Існує декілька моделей, які описують структуру рідкого бісмуту, а також інших напівметалів з урахуванням подвійної структури [66, 67], спотвореної структури [68-72] та квазікристалічної будови [73]. Незрозумілим залишається питання про те, яка з них краще описує справжню структуру рідкого бісмуту і може пояснити поведінку теплового розширення. Структуру рідкого бісмуту вивчали також і в переохолодженому стані [74, 75], де було встановлено існування деякого передкристалічного стану зі структурою близькою до ромбоедричної. В іншому дослідженні [76 -78] показано, що не існує будь-яких структурних перетворень, які б вказували на підготовку до кристалізації.



Рис. 2.29. Структурні фактори рідкого бісмуту за різних температур

Неодноразово проводили також комп'ютерне моделювання структури та властивостей рідкого бісмуту [79-85]. Однак, в цитованих роботах

основну увагу зосереджено на динамічних властивостях рідкого бісмуту, і лише деякі з них посилаються на статичні особливості структури.

Структурні фактори отримані як результат дифракційних досліджень (рис. 2.29) свідчать про значну чутливість структури рідкого бісмуту до температури в інтервалі 573-1223 К [86]. Зокрема, необхідно зазначити, що висота першого максимуму структурних факторів та парних кореляційних функцій, а також їхні побічні максимуми виявляють найбільшу чутливість до температури (рис.2.29). Менше зміна температури впливає на найбільш імовірні відстані між атомами, яка проявляє тенденцію до зменшення з підвищенням температури, тобто спостерігається температурна залежність, суперечить відповідній залежності міжатомних вілстаней яка В кристалічному стані.



Рис.2.30. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого бісмуту

Висота основного максимуму структурних факторів зменшується вказуючи на те, що щільність атомної упаковки зменшується не так швидко як для попередньо вивчених розплавлів (рис.2.30). Детальнішу інформацію про структуру та розподіл вільного об'єму рідкого бісмуту отримали в результаті моделювання методом молекулярної динаміки та реконструкції оберненим методом Монте-Карло [87]. Моделювання проведено в температурному інтервалі 575-1225К з кроком 50К. Результати моделювання було співставлено з експериментальними шляхом порівняння експериментальних та модельних ПКФ.

Для моделювання структури методом молекулярної динаміки використовували програмний пакет LAMMPS [88], а взаємодію між атомами розраховували за допомогою потенціалу EAM [89, 90].

Загалом експериментальні та модельовані ПКФ досить добре збігаються (рис. 2.31) Однак є деякі невідповідності у висоті перших максимумів ПКФ, а також у значеннях мінімумів між першою та другою координаційними сферами. В області перших максимумів за низьких температур (нижче 775 К) ПКФ для моделей отриманих методом МД відтворюють експериментальні функції краще, ніж ПКФ, отримані методом ОМК.

З іншого боку, на більших відстанях, ПКФ отримані методом ОМК краще узгоджуються з експериментальними, порівняно з результатами отриманими методом МД, особливо за вищих температур (рис. 2.31, *б* та *в*): за температури 775 К і вище, парні кореляційні функції отримані методом МД мають значення більші за експериментальні ПКФ в області мінімуму між першою та другою координаційними сферами, тоді як у випадку результатів отриманих методом ОМК цього не спостерігається.



Рис. 2.31. Парні кореляційні функції рідкого Ві для деяких температур (зверху) та відмінності між модельованими та експериментальними кривими (знизу)

Зважаючи на це, для аналізу структури рідкого Ві ми використовували атомні конфігурації, отримані методом МД в області першого піку ПКФ, та атомні конфігурації, отримані методом ОМК при аналізі структури на більших відстанях.

Експериментальні та модельовані найбільш імовірні міжатомні відстані r₁ добре збігаються в діапазоні температур від температури плавлення до приблизно 900 К (рис. 2.32а). За вищих температур узгодження є гіршим, але чисельно отримані значення в межах похибки все ще узгоджуються з експериментальними значеннями.



Рис. 2.32. Температурна залежність основних структурних параметрів для рідкого бісмуту *a*) найбільш імовірні міжатомні відстані; *б*) координаційні числа

Відомо, що у кристалічному стані бісмут має координаційне число шість [91]. За результатами наших експериментальних даних, середнє координаційне число Z у рідкому стані дорівнює 8 (за 575 К), збільшується до 8,2 за 900 К, а потім зменшується до 7,5 за подальшого нагрівання до 1225 К (див. рисунок 2.32,6 та вкладку на рисунку 2.33). Слід зауважити, що середні координаційні числа отримані методами моделювання структури є вищими, ніж експериментальні для нижчих температур, і приблизно відтворюють їх за вищих температур. Така відмінність експериментальних та модельованих результатів очевидно є спричиненою саме методикою моделювання, яка на даний час не здатна прослідкувати зв'язок між структурою розплаву та кристалічного матеріалу, що у випадку з бісмутом відіграє ключову роль.

Наведені на рисунку 2.32, б координаційні числа є середніми по зразку, тому розподіл атомів отриманий в результаті моделювання (в даному випадку методом молекулярної динаміки) було використано для розрахунку функцій розподілу координаційних чисел (рис. 2.33).



Рис. 2.33. Розподіл координаційних чисел у першій координаційній сфері рідкого бісмуту та температурна залежність його найбільш імовірного значення (вставка)

З кривих розподілу координаційних чисел бачимо, що хоча в результаті плавлення перше координаційне число збільшується до 8,1, проте максимум розподілу є асиметричним, асиметрія якого більше виражена в області малих координаційних чисел, що вказує на існування атомних областей з координаційним числом меншим ніж вісім, що є свідченням топологічної мікронеоднорідності рідкого бісмуту. Зважаючи на те, що міжатомні відстані збільшуються під час нагрівання до 800К, наявність угруповань з малим КЧ в координаційній сфері великого радіуса буде супроводжуватися зростанням об'єму або, як наслідок, кількості порожнин в межах першої координаційної сфери. Крім того, з аналізу залежності відносного вільного об'єму від температури можемо стверджувати що в цьому разі збільшується не радіус порожнин, оскільки відносний флуктуаційний об'єм є близьким до нуля, а збільшується кількість порожнин з розмірами меншими атомний.



Z=7, P=0,17 T=575K



Z=7, P=0.20 T=875K



Z=7, P=0,22 T=1225K



Z=6, T=300K



Z=11, P=0,06 T=575K



Z=11, P=0,04 T=875K



Z=12, P=0,03 T=1225K

Рис. 2.34. Найбільш імовірні нещільні та щільно упаковані координаційні багатогранники для рідкого Ві при різних температурах (Z - координаційний номер, P – ймовірність існування) З розподілу координаційних чисел, зображених на рисунку 2.33 випливає, що деякі атоми, особливо за нижчих температур, мають координаційне число рівне 11-12, що відповідає наявності щільно упакованих атомних багатогранників (рис. 2.34). Конфігурації атомів за різних температур містять також численні координаційні багатогранники, подібні до багатогранників у кристалічному стані (Z = 5-7). Однак у рідкому стані переважають координаційні числа Z = 8.

Описані зміни структури що зумовлені змінами температури, а саме зменшення міжатомних відстаней, та координаційних чисел веде до збільшення величини вільного об'єму, що припадає на один атом. Величина вільного об'єму може бути розрахована відповідно до декількох методик, а саме використовуючи функції розподілу координаційних чисел, методом Вороного-Делоне та відповідно до діркової теорії рідини.



573 K







1223 K

Рис.2.35. 3D конфігурація атомів рідкого Ві товщиною 5Å при різних температурах

Для візуалізації вільного об'єму в атомних комірках, отриманих за допомогою реконструкції атомної структури, нами з кубічної комірки було вирізано шари атомів товщиною 5Å, що приблизно дорівнює двом діаметрам іона ${\rm Bi}^{3+}$ (рис. 2.35).



Рис. 2.36. Температурна залежність відносного вільного об'єму рідкого Ві

На рисунку 2.36 показано температурну залежність відносних вільних об'ємів для рідкого бісмуту. Як видно, вільний об'єм дещо зменшується від точки плавлення до 625 К, тоді як від 625 К збільшується що пояснюється появою порожнин співмірних з розміром атома. На рисунку 2.36 також показано, що надлишковий відносний вільний об'єм набуває невеликих значень, тоді як загальний вільний об'єм, розрахований з реконструйованої атомної структури більший за об'єм, розрахований із густини, і збільшується зі зростанням температури швидше, ніж надлишковий вільний об'єм.

Розподіл радіусів порожнин (рис. 2.37) має максимум для радіусів пор які дорівнюють 0,66 Å (0,36 r_a) і зростає до 0,77 (0,42 r_a) при температурі 1225 К. З іншого боку, як ми бачимо з на цьому рисунку функція розподілу має асиметричну праву сторону, що є свідченням наявності значної кількості порожнин, співмірних з радіусом атома. Зі збільшенням температури кількість таких порожнин збільшується.



Рис. 2.37. Температурна залежність радіусу вписаних сфер рідкого Ві

Відповідно до теорії вільного об'єму було розраховано коефіцієнти в'язкості та самодифузії для рідкого бісмуту.



Рис. 2.38. Температурна залежність в'язкості рідкого бісмуту (1результати [92], 2- [93], 3- наші розрахунки)

Порівняння розрахункових результатів з експериментальними даними (рис. 2.38) показує хороше узгодження коефіцієнтів в'язкості за високих температур і дещо гірше при температурах, близьких до температури плавлення. Така розбіжність розрахованої в'язкості з експериментальними даними при низьких температурах може бути пояснена особливостями переходу бісмуту з напівметалевого в металевий стан у певному діапазоні температур, що неможливо відобразити методами реконструкції структури.

температурна залежність коефіцієнта самодифузії Розрахована наведена на рисунку 2.39 в порівнянні з відповідними експериментальними даними. Цей рисунок також показує результати розрахунків коефіцієнта самодифузії на основі температурної залежності вільного об'єму а також допомогою молекулярної динаміки. результати отримані за методу Результати температурної залежності коефіцієнта дифузії опубліковані різними різні (рис. 2.39). Причиною авторами, дуже цього € експериментальні проблеми, які не дозволяють точно визначити коефіцієнт самодифузії. Наші розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними, наданими в роботі [51].



Рис. 2.39. Температурна залежність коефіцієнта самодифузії для рідкого бісмуту (1 – результати [89], 2 – [94], 3 – [95] та результати наших розрахунків відповідно до теорії ВО (4) та методом МД (5))

2.2.3. Результати досліджень структури та вільного об'єму рідких галію та олова.

Серед усіх напівметалів галій є таким, який плавиться за температури близької до кімнатної і має найбільший температурний інтервал перебування в рідкому стані [96]. У сплавах з багатьма металами та напівметалами галій утворює евтектики з температурами плавлення від близьких до 0°С і вище [97]. У зв'язку з цим, такі евтектики використовують в найрізноманітніших сучасних технологіях [98-101].

Відомо, що після плавлення у значному температурному інтервалі в рідкому галії можуть існувати молекули Ga₂, які істотно впливають на структуру та фізичні властивості розплаву після плавлення та за вищих температур. [102 -104]. Особливістю рідкого галію як і деяких інших напівметалів є збільшення його густини після плавлення що відрізняє його від більшості щільноупакованих металів.

Структурні фактори рідкого галію в температурному інтервалі 323-1273К наведено на рис.2.40, а. Як бачимо, перший максимум СФ на правій вітці має наплив. Цей наплив зазвичай пояснюють збереженням у рідкому стані певної частки ковалентних зв'язків. Ці зв'язки зумовлені наявністю короткочасної локалізації валентних електронів у зв'язаному стані між парами або групами сусідніх атомів.

Олово, на відміну від галію, знаходиться у четвертій групі періодичної таблиці елементів і за низьких температур має структуру типу алмазу тому для нього характерні напівпровідникові властивості. У зв'язку з цим в рідкому стані його металічні властивості є менше виражені у порівнянні з галієм та індієм. За температур, які близькі до точки плавлення воно має ОЦТ-гратку, щільнімть упаковки якої, а відповідно і густина є меншою ніж в індію.

В роботі [105] проводили рентгеноструктурні дослідження олова в температурному інтервалі від 300 до 1700°С, які засвідчили, що ближнє атомне впорядкування у рідкому стані зберігається при дуже великих перегрівах. Для першого максимуму структурних факторів рідкого олова, як і галію, характерна сильно виражена асиметрія, котра зберігається і за високих температур. Наявність двох піків ФРРА за високих температур і невеликі значення координаційних чисел вказують на напрямлений характер міжатомної взаємодії у рідкому олові та галії.



Рис.2.40. СФ рідких Ga (а) та Sn (б) за різних температур

СФ олова в рідкому стані наведено на рис. 2.40, б, які демонструють кінетику температурних змін структури. Найчутливішими до температури параметрами СФ виявились висота першого максимуму та профіль його правої вітки, де на відміну асиметрії, характерної для рідкого індію появляється наплив. Наявність цього напливу вказує на неповне структурне перетворення, що відбувається в процесі плавлення, а зменшення висоти головного максимуму структурних факторів (рис. 2.41.) свідчить про термічне розвпорядкування, яке на нашу думку може бути пов'язане зі (рис.2.42), розмірів кластерів збільшенням міжатомних зменшенням відстаней за рахунок теплового розширення і збільшенням частки вільного об'єму. Потрібно зауважити, що значний вплив на процеси структурних змін мають залишкові ковалентні зв'язки.

Залежність висоти основного максимуму СФ для галію та олова від температури, яка описує щільність упакування атомів розплаву, вказують на її лінійне зменшення (рис. 2.41). Це свідчить або про зменшення щільності

упаковки атомів в об'ємі усього сплаву або така закономірність зумовлена зростанням частки вільного об'єму без зміни щільності атомного розподілу в межах першої координаційної сфери.



Рис.2.41. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого галію (а) та олова (б)

Залежність верхньої межі першої координаційної сфери від температури для рідкого галію майже паралельна до осі абсцис (рис.2.43) і, таким чином, свідчить про існування невеликого значення коефіцієнта термічного розширення в межах першої координаційної сфери.

Лінійне зменшення розміру кластера для рідкого галію (рис.2.42, а) підтверджує топологічне розупорядкування структури. За такого зменшення розміру кластерів збільшуються сили взаємодії між атомами внаслідок більшого впливу сил поверхневого натягу кластера, які при зменшенні їхніх розмірів зростають, однак підвищення температури зумовлює збільшення міжатомних відстаней. Тому, як бачимо, для рідкого галію характерне існування двох конкуруючих факторів, що впливатимуть на зміни вільного об'єму.



Рис. 2.42. Залежність розміру кластера від температури для рідкого Ga (а) та

Sn (б)



Рис.2.43. Температурні залежності міжатомних відстаней рідкого Ga

На основі аналізу залежності міжатомних відстаней та розрахованих їх середніх значень від температури для рідкого олова (рис.2.44) бачимо, що збільшення температури розплаву до 900 К значення віддалей і радіуса першої координаційної сфери зменшуються. При цьому, як бачимо, зменшується і радіус кластера. На основі цього можна припустити, що в у разі зменшення радіуса кластерів в результаті розупорядкування збільшуються сили міжатомного зв'язку, що і зумовлює зменшення відстаней

до найближчих сусідів. Зменшення розмірів кластерів може зумовлювати зростання вільного об'єму, а за умови зростання щільності атомного розподілу внаслідок поступового руйнування залишкових направлених зв'язків він повинен зменшуватися [106].



Рис. 2.44. Температурна залежність міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери рідкого олова

Детальнішу інформацію про структуру та розподіл вільного об'єму нами було отримано за результатами реконструкції атомної структури рідких галію та олова за різних температур.

Як нами було встановлено методом дифракції рентгенівських променів, плавлення галію супроводжується зменшенням найімовірніших відстаней між атомами, в той час як середні та середні квадратичні міжатомні віддалі в інтервалі температур від точки плавлення до 850К збільшуються, а за вищих температур відбувається зменшення цих відстаней. Така зміна міжатомних відстаней вказує на ущільнення атомного упакування в ближнього порядку а також про немонотонну зміну структурних параметрів на більших віддалях.



Рис. 2.45. Розподіл координаційних чисел рідкого галію за різних температур



Рис. 2.46. Залежність найбільш імовірних значень координаційного числа рідкого галію від температури

Припущення стосовно ущільнення структури ближнього порядку рідкого галію підтверджує аналіз залежності розподілу координаційних чисел від температури (рис. 2.45.) та аналогічної залежності найбільш імовірних значень координаційних чисел (рис.2.46.). Як бачимо, величина обчислених з комп'ютерних моделей координаційних чисел з різною імовірністю набувають значень від семи до 14 за температури 323К, тоді як найбільш імовірне значення КЧ дорівнює 10,5; що є ненабагато меншим порівняно з експериментальним значенням. Нагрівання розплаву веде до зростання найбільш імовірних КЧ до 12 в інтервалі температур 873-1073К, а подальше нагрівання веде до зменшення кількості найближчих сусідів.

Слід зазначити, що найбільш імовірні координаційні числа та середні координаційні числа визначені за результатами експериментальних досліджень для рідкого галію мають різну залежність від температури. Зокрема, зростання температури зумовлює збільшення найбільш імовірних КЧ, а середні – зменшуються. Це свідчить про складні явища, які пов'язані з перебудовою атомної структури навіть в межах першої КС



Рис. 2.47. Залежність вільного об'єму і ступеня перекриття вписаних порожнин для рідкого галію від температури

Метод реконструкції атомної структури рідкого галію дав змогу розрахувати відносний вільний об'єм (рис. 2.47.) та диференціальні функції розподілу вільного об'єму за радіусами вписаних сфер (рис. 2.48.) для різних температур [59]. Детальний аналіз вказаних рисунків вказує на те, що відносний флуктуаційний вільний об'єм є близький до нуля за температур близьких до точки плавлення, а повний вільний об'єм має близькі за величиною значення до вільного об'єму обчисленого з температурної залежності густини. Цей факт вказує на утворення порожнин з невеликим радіусом, які є значно меншими за атомний радіус галію. Нагрівання розплаву зумовлює збільшення повного вільного об'єму та розміру дірок в структурі галію, однак кінетика зміни його вільного об'єму відрізняється від кінетики зміни вільного об'єму рідкого індію. Крім того, величина відносного надлишкового вільного об'єму є меншою за відповідні параметри рідкого олова, що свідчить про наявність малої кількості великих порожнин не тільки за температур, які є близькими до точки плавлення, а й у всьому досліджуваному інтервалі температур.



Рис. 2.48. Функція розподілу кількості порожнин за радіусами рідкого галію



Рис.2.49. Залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого галію від температури

Для наочної ілюстрації не тільки наявності, а й кінетики зміни вільного об'єму, що вказує на збільшення розміру порожнин в атомній комірці рідкого галію, нами на рис. 2.47 наведено атомну конфігурацію у шарі, товщиною 5Å, який було виділено із модельованої комірки за деяких температур.





1273 K

Рис. 2.50. Тривимірна атомна конфігурація для рідкого галію за різних температурах



Рис. 2.51. Розподіл КЧ у межах першої координаційної сфери для рідкого

олова

Як результат реконструкції атомної структури рідкого олова ми отримали додаткову інформацію про його структуру використовуючи аналіз розподілу координат атомів в модельній комірці. Зокрема нами розраховано функції розподілу КЧ (рис. 2.51.), проаналізувавши які видно, що профіль функції розподілу є симетричним як і для розплавленого індію. Однак, на відміну від рідкого індію, найбільш імовірні КЧ зменшуються за лінійним законом при нагріванні (рис. 2.52). Така особливість зміни координаційних чисел з температурою разом зі зменшенням відстаней між атомами може свідчити про збільшення щільності атомного упакування в межах першої координаційної сфери. Детальніші висновки з цього приводу можемо зробити на основі аналізу розподілу в розплаві незайнятого атомами об'єму. З цією метою нами було обчислено відносний вільний об'єм залежно від температури (рис. 2.53.) та диференціальні функції розподілу кількості порожнин за їхніми радіусами (рис. 2.54).



Рис. 2.52. Залежність найбільш імовірних КЧ для рідкого Sn від температури

Зважаючи на температурні залежності відносних вільних об'ємів можемо стверджувати, що після плавлення спостерігається різке зростання як повного так і флуктуаційного вільного об'єму. З огляду на аналогічне збільшення ступеня перекриття вписаних в порожнину сфер, можна ствердити, що збільшення вільного об'єму є основним механізмом процесу теплового розширення рідкого Sn, зокрема, процес термічного розширення рідкого олова можна пояснити появою великих порожнин співмірних з розміром атома. Наш висновок відповідає температурним змінам основних структурних параметрів.



Рис. 2.53. Залежності відносних вільних об'ємів і ступеня перекриття вписаних сфер в рідкому олові від температури



Рис. 2.54. Диференціальна функція розподілу порожнин за радіусами для рідкого олова

За результатами аналізу диференціальної функції розподілу порожнин за радіусами (рис. 2.54.) видно, що величина радіуса порожнин, які зустрічаються найчастіше, дорівнює близько 0,72 Å за температури, яка є найнижчою з-поміж досліджуваних, що є більше ніж аналогічний параметр для рідкого індію [59]. Цей факт вказує на те, що вже за температури плавлення відбувається утворення «вакансій» великого розміру в розплаві. За температур, які є вищими ніж 973К, функція розподілу порожнин має асиметричну праву частину, що свідчить про те, що за високих температур відбувається збільшення кількості порожнин з радіусами співмірними з радіусом атомів.



Рис. 2.55. Залежність найімовірніших радіусів вписаних сфер в порожнини рідкого олова від температури



Рис. 2.56. Конфігурація атомів рідкого олова у шарі товщиною 5 Å

Висновки до розділу 2

- Показано, що для міді та алюмінію, для яких характерне щільне упакування атомів як в кристалічному так і в рідкому стані зміна основних структурних параметрів зумовлена в основному збільшенням розмірів міжкластерної області ступінь впорядкування якої є меншим порівняно з кластерами.
- 2. Встановлено, що для цинку та свинцю, для яких в кристалічному стані також щільне упакування атомів після плавлення спостерігається немонотонна зміна структурних параметрів, що, очевидно, пов'язане з відмінністю електронної структури вказаних металів. Зміна вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер визначається в основному зміною меж першої та другої координаційних сфер.
- Показано, що для рідкого індію в інтервалі температур від плавлення і до 550К зберігається щільна структура атомного упакування, і тільки за температур більше 550К частка великих порожнин зростає, наявність яких і пояснює залежність від температури основних структурних параметрів
- 4. Аналіз температурної залежності відносного вільного об'єму бісмуту дає нам право встановити що зростання вільного об'єму відбувається не за рахунок збільшення радіусу порожнин, а внаслідок збільшення кількості порожнин з розмірами меншими за розмір атома.
- 5. Значний ступінь ковалентності міжатомних зв'язків галію та олова зумовлює існування мікронеоднорідної структури цих розплавів в широкому температурному інтервалі. Підвищення температури рідких галію та олова веде до зменшення розміру кластерів з суттєвою часткою ковалентних зв'язків між атомами та перебудовою їхньої структури, що супроводжується збільшенням вільного об'єму в області міжкластерних областей.

РОЗДІЛ З. КОРЕЛЯЦІЯ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ТА СТРУКТУРИ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ.

3.1. Трансформація структури при нагріванні та зміна вільного об'єму біляевтектичних розплавів Sn-Bi.

Фазовий склад сплавів системи Sn-Bi описується простою діаграмою евтектичного типу (рис. 3.1). Важливою особливістю цієї системи є положення евтектичної точки, яка знаходиться при 43 ат. % Sn і температурі 139°С. Дана система є подібною до системи Sn-Pb і містить по суті ті ж елементи. У певних концентраційних інтервалах спостерігаються тверді розчини на основі чистих компонент, максимальна розчинність яких у твердому стані становить 13 ат.% для Bi і ~ 0,2 ат.% для Sn. B цій системі не виявлено додаткових проміжних фаз і інтерметалідів. За температури нижчої за евтектичну евтектика кристалізується, перетворюючись у суміш твердих розчинів.



Рис. 3.1. Фазова діаграма рівноваги Sn-Bi

Евтектичний сплав системи Sn-Bi завдяки низькій температурі плавлення є найперспективнішим кандидатом для заміни припоїв, які містять свинець.

На даний час в промисловості використовують низку припоїв різного складу та концентрацій [107]. У зв'язку із забороною використання свинцю у припоях, що пов'язано з його токсичним впливом на здоров'я, зараз ведеться активнивна робота з пошуку безсвинцевих припоїв з властивостями максимально близькими до тих, які характерні припоям Sn-Pb [108 - 110]. Серед важливих вимог до припоїв найбільш затребуваними є добра змочуваність припоєм поверхні паяної деталі, температура плавлення припою близька до 180°С, хороші механічні властивості на розрив, утворення досить тонкого перехідного шару інтерметалічних сполук на границі з'єднання [111 - 113]. Вказані вимоги відіграють чи не найважливішу роль під час формування властивостей паяних з'єднань. На формування інтерметалідів в паяному з'єднанні впливає не лише склад та концентрація компонент припою, а й температурні режими паяння. Зважаючи на це, на даний час роботи з дослідження структури, властивостей та оптимізації складу припоїв є актуальною проблемою.

З-поміж значної кількості запропонованих сплавів для припоїв найбільш перспективними є евтектичні сплави системи Sn-Bi. Додавання 43 ат.% бісмуту до олова зумовлює утворення евтектики температура плавлення якої рівна 139 °C. Перевагою сплавів системи Sn-Bi є те, що в ній не утворюються сполуки, які б мали негативний вплив на властивості паяних з'єднань, такі припої є дешевшими за аналоги, а їхні фізичні властивості є детально вивченими як в рідкому так і в кристалічному станах [114].

Як було показано в багатьох дослідженнях, у результаті взаємодії сплавів системи Sn-Bi з мідною підкладкою, на початковому етапі утворюється сполука Cu_6Sn_5 після чого утворюється інтерметалід Cu_3Sn який виникає в процесі старіння [115]. В сплавах системи Bi-Cu інтерметалічні сполуки не виникають. В процесі створення паяних з'єднань на нікелевій

підкладці головно формується сполука Ni₃Sn₄. Сполука з вісмутом – NiBi₃ утворюється тоді, коли вміст бісмуту стає більшим 98 % [116]. Показано, що на процес утворення інтерметаліду на границі паяного з'єднання впливає легування базового припою домішками, а також режими паяння. Щодо останнього, потрібно вказати, що велика кількість досліджень впливу часу та температури на процес формування паяних з'єднань не дає однозначних відповідей на проблему, пов'язану з кінетикою утворення інтерметалідів, а також не дозволяє надати технологічні рекомендації щодо режимів паяння [117 - 121]. Ці недоліки можуть бути виправлені всестороннім дослідженням чинників, які можуть впливати на процес утворення фаз на границі розплав-підкладка. Одним з важливих чинників є структура ближнього порядку рідкого припою та її перебудова залежно від температури.

На даний час структуру більшості рідких металів та сплавів вивчено досить детально, в тому числі детально досліджено структуру та структурно чутливі властивості сплавів Sn-Bi в широкому концентраційному інтервалі [122 - 125]. З аналізу результатів цих робіт, можемо зробити висновок про наявність переважаючої взаємодії між різносортними атомами, що зумовлює утворення димерів, та кластерів які стабільні в значному інтервалі температур. Дослідження структури ближнього порядку розплавів системи Sn-Bi в інтервалі концентрацій 25-60 ат% Ві дали можливість виявити наявність декількох типів мікрообластей, а саме Sn₇₅Bi₂₅, Sn₆₄Bi₃₆, Sn₅₃Bi₄₇ (евтектична концентрація) та Sn₄₀Bi₆₀, які стабільні за температур близьких до точки плавлення [124]. Підвищення температури, за даними роботи [125] зумовлює перебудову кластерів рідкої евтектики без змін значних найбільш імовірних відстаней між атомами та координаційних чисел. В дослідженні [126], за результатами дослідження залежностей питомої електропровідності від температури, вказується на ймовірність суттєвих перетворень структури в області 700-800°С, які можуть здійснюватися внаслідок кооперативних атомних зміщень.

Крім того, було проведено низку термодинамічних досліджень сплавів системи Sn-Bi. Так, розрахована термодинамічна активність для обох компонентів показує незначне позитивне відхилення від закону Рауля, що є характерним для розплавів систем з переважною взаємодією атомів одного типу [127, 128]. Крива Δ H, отримана в першій з робіт є асиметричною і проходить через максимум в районі евтектичного складу, що ймовірно пов'язано із ближнім впорядкуванням розплавів.

Отож, як бачимо, в процесі плавлення та наступного нагрівання розплавів Sn-Bi відбуваються структурні перетворення, які впливають на процеси дифузії, змочування, фазоутворення та кристалізацію сплавів даної системи. Наявні дані рентгенографічних і електронографічних досліджень свідчать з про мікронеоднорідну структуру розплавів, проте є недостатніми, оскільки дослідження проводились лише при декількох температурах і концентраціях. Зважаючи на це, в даній роботі проведено дослідження структури розплавів системи Sn-Bi поблизу температури плавлення та детальніше вивчено структуру рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃ в інтервалі температур 420-1120 К.



Рис. 3.2. Структурні фактори розплавів Sn_{1-x}Bi_x (x=25÷60 ат% Bi, T=T_{пл}+5K)

Нами було досліджено розплави з вмістом 25, 29, 33, 36, 39, 41, 43, 45, 47, 50, 53, 56 та 60 ат.% Ві за температур на 5, 50 і 100 градусів вище лінії ліквідус, а також евтектичний сплав в ширшому інтервалі температур.

Отримані структурні фактори і парні кореляційні функції наведені на рис. 3.2 а чисельні значення параметрів структури в табл. 3.1.

З рисунків видно, наявність значних концентраційно-температурних змін кривих S(k) та g(r). Особливо це спостерігається для випадку температурної залежності висоти першого максимуму структурних факторів, яка спочатку зменшується, а згодом збільшується. Таку трансформацію структурного фактора можна пояснити, припустивши наявність впорядкованих мікрообластей, які руйнуючись за вищих температур, приводять до збільшення середньої атомної густини. Для всіх розплавів на правій вітці основного максимуму структурного фактора присутній наплив, який є також характерним для чистих компонент.

Т, К	$k_1, Å^{-1}$	k ₂ , Å ⁻¹	k', Å ⁻¹	S (k ₁)	$\Delta \mathbf{k}$	r ₁ , Å	r ₂ , Å	Z	
Sn _{0,75} Bi _{0,25}									
458	2,20	4,20	2,93	2,11	0,53	3,26	6,35	8,9	
503	2,20	4,18	2,88	2,15	0,52	3,26	6,29	8,7	
553	2,18	4,23	2,87	1,95	0,57	3,25	6,43	8,5	
Sn _{0,71} Bi _{0,29}									
449	2,19	4,18	2,91	2,31	0,45	3,23	6,35	8,6	
494	2,19	4,26	2,91	2,14	0,49	3,25	6,28	8,2	
544	2,18	4,26	2,85	1,93	0,58	3,24	6,32	8,5	
Sn _{0,67} Bi _{0,33}									
439	2,16	4,27	2,87	2,56	0,45	3,29	6,34	8,9	
484	2,18	4,20	2,84	1,90	0,57	3,23	6,41	8,1	
534	2,18	4,10	2,90	2,00	0,56	3,29	6,53	9,0	

Таблиця 3.1. Структурні параметри розплавів Sn_{1-x}Bi_x за різних температур

$Sn_{0,64}Bi_{0,36}$										
433	2,15	4,19	2,85	2,02	0,46	3,27	6,34	8,3		
478	2,17	4,18	2,84	2,08	0,49	3,28	6,45	8,3		
528	2,15	4,11	2,90	2,07	0,58	3,32	6,42	9,2		
				Sn _{0,61} Bi _{0,39}	9					
426	2,15	4,23	2,91	2,43	0,46	3,29	6,39	8,5		
471	2,19	4,22	2,87	2,05	0,50	3,28	6,33	8,7		
521	2,14	4,17	2,94	2,31	0,60	3,34	6,39	9,5		
Sn _{0,59} Bi _{0,41}										
422	2,16	4,14	2,91	2,19	0,49	3,31	6,48	8,9		
467	2,14	4,19	2,91	1,99	0,52	3,28	6,58	8,6		
517	2,16	4,14	2,92	1,95	0,54	3,28	6,48	8,3		
	Sn _{0,57} Bi _{0,43}									
417	2,17	4,25	2,92	2,46	0,45	3,32	6,37	9,1		
462	2,15	4,26	2,92	2,05	0,50	3,30	6,36	8,7		
512	2,14	4,27	2,96	2,17	0,58	3,30	6,32	8,7		
Т, К	s ₁ , Å	s ₂ , Å	s', Å ⁻¹	a(s ₁)	Δs	r ₁ , Å	r ₂ , Å	Z		
				$Sn_{0,55}Bi_{0,45}$	5					
422	2,16	4,18	2,88	2,34	0,46	3,32	6,39	9,2		
467	2,16	4,14	2,92	2,01	0,55	3,27	6,52	8,6		
517	2,14	4,14	2,84	2,08	0,60	3,27	6,65	9,4		
Sn _{0,53} Bi _{0,47}										
427	2,14	4,22	2,95	2,59	0,44	3,34	6,41	9,0		
472	2,18	4,28	2,93	2,09	0,57	3,26	6,38	8,5		
522	2,19	4,15	2,94	2,02	0,66	3,31	6,42	9,0		
Sn _{0,5} Bi _{0,5}										
434	2,14	4,27	2,85	2,39	0,47	3,32	6,37	9,2		
479	2,14	4,26	2,93	1,97	0,51	3,26	6,46	8,0		
529	2,12	4,15	2,88	2,14	0,57	3,32	6,38	9,2		

Sn _{0,47} Bi _{0,53}									
441	2,13	4,23	2,84	2,33	0,45	3,30	6,53	8,9	
486	2,15	4,15	2,86	1,96	0,57	3,28	6,40	7,9	
536	2,14	4,24	2,86	1,82	0,61	3,26	6,39	8,2	
$Sn_{0,44}Bi_{0,56}$									
448	2,13	4,21	2,86	2,14	0,48	3,30	6,48	8,5	
493	2,16	4,22	2,85	1,89	0,52	3,30	6,29	8,3	
543	2,15	4,24	2,93	1,90	0,66	3,27	6,44	7,6	
Sn _{0,4} Bi _{0,6}									
457	2,15	4,14	2,85	2,07	0,49	3,34	6,55	8,8	
502	2,17	4,15	2,86	1,91	0,49	3,33	6,47	8,1	
552	2,13	4,15	2,87	1,72	0,69	3,32	6,39	7,7	
Sn	2,21	4,33	3,00	2,28	0,57	3,23	6,30	10,9	
Bi	2,11	4,12	2,85	2,03	0,68	3,38	6,60	8,8	

Концентраційні залежності основних структурних параметрів за різних температур показано на рис. 3.3-3.4. Як видно з рисунків, зміна концентрації компонентів в розплаві супроводжує нелінійну поведінку даних параметрів. Положення першого піку зсувається в сторону менших значень хвильових векторів впродовж всього концентраційного діапазону, а також збільшується висота першого максимуму кривих S(k) у доевтектичних розплавах та зменшується у розплавах заевтектичної концентрації. Подібна поведінка простежується на концентраційно-температурній залежності параметрів r_1 та Z. Практично всі структурні параметри виявляють екстремум в евтектичній точці, що стає менш вираженим за вищих температур.



Рис. 3.3. Концентраційна залежність положення та висоти першого максимуму структурного фактора розплавів Sn_{1-x}Bi_x при різних температурах

Отримані немонотонні залежності структурних параметрів засвідчили складний характер розподілу різносортних атомів в розплавах, а також залежність композиційного атомного впорядкування від концентрації інтерпретації структурних даних була використана компонентів. Для мікронеоднорідна розплавів, згідно модель якої. рідкі сплави мікронеоднорідні i характеризуються наявністю мікрообластей, ШО відрізняються по складу і типу упаковки атомів. Згідно даної моделі область досліджуваних концентрацій системи Sn_{1-x}Bi_x може бути розбита на три інтервали (25-33; 36-47; 47-60 ат. Ві) структурними складовими розплавів в мікроугрупування кожній 3 яких будуть зi структурою граничних концентрацій.


Рис. 3.4. Концентраційна залежність радіуса першої координаційної сфери розплавів Sn_{1-x}Bi_x при різних температурах (1 – експериментальні значення;

2 - модель статистичного розподілу атомів)

Для підтвердження існування кластерів $Sn_{75}Bi_{25}$, $Sn_{64}Bi_{36}$, $Sn_{53}Bi_{47}$ і $Sn_{40}Bi_{60}$ в розплавах відповідних концентраційних інтервалів, згідно даної моделі нами розраховано модельні структурні фактори досліджуваних розплавів рис. 3.5. На цьому ж рисунку наведена також експериментальні структурні фактори розплавів цих же концентрацій. У всіх випадках наявне практично повне співпадіння розрахованих і експериментально отриманих структурних факторів в досить широкій області дифракційного вектора. Добра відповідність результатів розрахунку з експериментом дали достатньо переконувальні докази на користь мікронеоднорідної будови розплавів системи $Sn_{1-x}Bi_x$.



Рис. 3.5. Експериментальні та модельні структурні фактори розплавів Sn_{1-x}Bi_x

Нами також було розраховано число найближчих сусідів згідно моделей квазіевтектичної структури розплавів, відповідно до припущення, щодо існування двох видів атомних кластерів у діапазонах концентрацій Sn₇₅Bi₂₅- Sn₆₄Bi₃₆, Sn₆₄Bi₃₆- Sn₅₃Bi₄₇ і Sn₅₃Bi₄₇- Sn₄₀Bi₆₀ та статистичного розподілу атомів. Результати таких розрахунків наведено на рис. 3.6. Як видно, результати отримані з використанням моделі мікронеоднорідної структури знаходячись в добрій відповідності з експериментальними значеннями цього параметра демонструють нетипову поведінку, виявляючи локальний максимум в околі евтектичного складу.



Рис. 3.6. Концентраційна залежність середнього координаційного числа розплавів системи Sn_{1-x}Bi_x (1 - експериментальні значення; 2 – мікронеоднорідна модель розплавів; 3 - модель статистичного розподілу атомів)

Для детальнішого аналізу атомного впорядкування у розплавах системи Sn_{1-x}Bi_x проведено реконструкцію структури оберненим методом Монте-Карло. Добре узгодження між експериментальними та розрахованими структурними факторами дозволило використати отримані тривимірні моделі для аналізу локальної структури розплавів.

Парціальні структурні параметри отримані з розрахункових функцій представлено в табл. 3.2. Аналіз концентраційної залежності k ₁ рис. 3.7 показав подібну поведінку даного параметра для парціальних атомних розподілів Bi-Bi, Sn-Bi i Sn-Bi. Як бачимо k₁^{Bi-Sn} знаходиться між значеннями k ₁^{Bi-Bi} i k ₁^{Sn-Sn} вздовж всього інтервалу концентрацій 25-60 ат.% Ві вказуючи на тенденцію до утворення кластерів з різносортних атомів. Залежності k ₁ i S(k ₁) – нелінійні для кожної з пар атомів, з екстремумами в точках 36 і 47

ат.% Ві відповідно, що також підтверджує існування кластерів у всьому концентраційному інтервалі.

ат%Ві	$k_1^{\text{Bi-Bi}}, \text{Å}^{-1}$	$k_1^{\text{Bi-Sn}}, \text{\AA}^{-1}$	$k_1^{\text{Sn-Sn}}, \text{Å}^{-1}$	$S(k_1)_{Bi-Bi}$	$S(k_1)_{Bi-Sn}$	$S(k_1)_{Sn-Sn}$
25	2.2	2.2	2.24	2.23	1.36	0.82
29	2.16	2.19	2.22	2.29	1.41	0.83
33	2.14	2.18	2.23	2.08	1.51	1.09
36	2.14	2.16	2.22	2.02	1.33	0.5
39	2.13	2.18	2.24	2.02	1.35	0.96
41	2.15	2.16	2.2	1.9	1.17	0.53
43	2.16	2.18	2.2	2.05	1.28	0.8
45	2.14	2.17	2.21	1.87	1.33	0.75
47	2.14	2.16	2.21	2.07	1.29	0.75
50	2.13	2.19	2.21	1.77	1.27	0.88
53	2.13	2.16	2.2	1.76	1.15	0.49
56	2.14	2.16	2.2	1.55	1.05	0.7
60	2.15	2.16	2.2	1.42	0.93	0.46

Таблиця 3.2. Парціальні структурні параметри розплавів Sn_{1-x}Bi_x (T_L +5 K)



Рис. 3.7. Концентраційна залежність парціальних структурних параметрів розрахованих ОМК

Отримані 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. 3.8. Концентраційна залежність межі першої та другої координаційних сфер а також координаційних чисел для розплавів Sn_{1-x}Bi_x

Зважаючи на описані структурні перетворення можемо припустити, що Bi розплаву додавання до евтектичного складу супроводжується розчиненням цього компонента у вільному об'ємі між кластерами з подальшим збуренням кластерної структури, що спостерігається і за вищих температур. Тому, як бачимо з рисунка 3.9, вільний об'єм, розрахований на основі концентраційних залежностей межі першої координаційної сфери та кількості атомів в ній (рис. 3.8) має максимальні значення в області евтектичної концентрації, що зумовлено збільшенням координаційного числа за одночасного збільшення межі першої координаційної сфери. Збільшення вмісту бісмуту в біля евтектичній області концентрацій зумовлює зменшення вільного об'єму. Наступне збільшення вмісту бісмуту зумовлює зростання вільного об'єму як результат трансформації кластерної будови розплаву.

В межах другої координаційної сфери вільний об'єм повільно зменшується при додаванні бісмуту до олова і є близьким за значенням до середнього ВО.



Рис. 3.9. Концентраційна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для розплавів Sn_{1-x}Bi_x



Рис. 3.10. СФ евтектичного розплаву Sn₅₇Bi₄₃ при різних температурах

Зважаючи на наявні на концентраційних залежностях структурних параметрів екстремуми та точки перегину в області евтектичної концентрації системи Sn-Bi, нами було додатково досліджено цей сплав в широкому температурному інтервалі. На рис. 3.10. наведено структурні фактори для евтектики Sn₅₇Bi₄₃ в рідкому стані за деяких температур.

Як вже вказувалося раніше, наявність на правій вітці першого максимуму СФ напливу, що в більшій мірі виявляється за температур близьких до точки плавлення, свідчить про наявність атомних комплексів у вигляді кластерів відстані між атомами в яких є меншими за найбільш імовірні. Як було показано в роботі [122], в сплавах на основі бісмуту та олова можливою є наявність димерів на основі односортних атомів, або пар атомів різного типу. Структуру таких сплавів важко описати в рамках класичної моделі твердих сфер, але це можна зробити в рамках моделі, яка враховує варіацію середньої атомної густини.



Рис. 3.11. Залежність висоти першого максимуму СФ рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃ від температури

Як бачимо з рис.3.11, висота першого максимуму СФ зменшується за лінійним законом за умови нагрівання. Такі зміни цієї величини є типовими

для більшості рідких металів та вказує на зменшення середньої атомної густини розплаву. З огляду на значні міжатомні взаємодії під час формування димерів, зменшення середньої атомної густини при температурах близьких до температури плавлення, не може бути спричинене збільшенням міжатомних відстаней.

Дійсно, як бачимо з рисунка 3.12, зростання температури в межах 420-950 К зумовлює навіть невелике зменшення міжатомних відстаней, і тільки за температур більше 950 К спостерігається збільшення міжатомних відстаней. Така поведінка характерна не лише найімовірнішим відстаням між атомами, але і середнім та середнім квадратичним міжатомним відстаням, які враховують можливу асиметрію розподілу міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери відносно положення першого максимуму ПКФ.



Рис.3.12. Залежність міжатомних відстаней рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃ від температури

Зменшення відстаней між атомами пов'язане зі зменшенням кількості найближчих сусідів в межах першої координаційної сфери (рис. 3.13.), що обумовлює ущільнення структури ближнього порядку в її межах. В цьому випадку кількість найближчих сусідів була визначена симетричним методом.



Рис. 3.13. Температурна залежність координаційних чисел рідкої евтектики



Рис. 3.14. Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер (а) та кількості атомів в координаційних сферах (б) евтектики Sn₅₇Bi₄₃

Аналогічно до температурних змін найбільш імовірних міжатомних відстаней та координаційних чисел змінюються і межі першої та другої координаційних сфер, а також кількість атомів в них (рис. 3.14). Як бачимо, в межах першої координаційної сфери вказані величини зменшуються швидше ніж в межах другої, де можемо вважати, що ці величини майже не змінюються. Додатковою особливістю температурної залежності межі першої координаційної сфери та кількості атомів в ній є локальний максимум в інтервалі температур 650-900К. Що стосується температурних залежностей вільного об'єму обчисленого в межах перших координаційних сфер, то бачимо, що він лінійно збільшується з температурою (рис. 3.15.). В межах середній вільний об'єм в межах ближнього порядку а також вільний об'єм в другій координаційній сфері збігається за значенням з середнім вільним об'ємом.



Рис. 3.15. Залежність вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер від температури рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃



418 K

1118 K

Рис.3.16. Тривимірне представлення конфігурації атомів евтектики Sn₅₇Bi₄₃ для деяких температур

Для аналізу хімічного ближнього порядку та дослідження розподілу вільного об'єму в рідкій евтектиці Sn₅₇Bi₄₃ для різних температур було використано метод ОМК та побудовано тривимірні моделі атомних конфігурацій (рис. 3.16). Цей метод також було використано для вивчення розподілу вільного об'єму в розплаві [59].











1118 K <mark>() Sn</mark>

Bi

Рис. 3.17. Розріз атомної комірки евтектики Sn₅₇Bi₄₃ товщиною 5Å для деяких температур

З рисунка 3.16 видно, що за температур близьких до точки плавлення існують області з переважаючою взаємодією атомів однакового типу, а за високих температур спостережено розупорядкування евтектичного розплаву.

Для наочнішої візуалізації наявності вільного об'єму та наближеної оцінки його розмірів в евтектиці з модельованих атомних комірок визізали шар атомів товщиною 5Å, на яких видно наявність порожнин в досліджуваному сплаві різного розміру та форми (рис. 3.17). Більш детальну інформацію про трансформацію структури ближнього порядку евтектики $Sn_{57}Bi_{43}$ отримано за результатами аналізу парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней r_{ij} (рис. 3.18) та парціальних відстаней, які характеризують межу першої координаційної сфери r_{ij}^{min} (рис.3.19).



Рис. 3.18. Залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней розплаву Sn₅₇Bi₄₃ від температури

Бачимо, що підвищення температури в межах від 420 К до 900 К зумовлює незначне зменшення парціальних відстаней між атомами та границі першої координаційної сфери, що вказує на ущільнення структури в межах ближнього порядку. Подальше підвищення температури спричинює зростання цих параметрів, вказуючи на суттєві зміни структури в рідкому стані. Вказаний температурний інтервал, в якому відбуваються зміни парціальних структурних параметрів, корелює зі зміною загальних міжатомних відстаней та з температурами нетипових для чистих металів змін фізичних властивостей рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃ [129, 130]. Такі зміни



Рис. 3.19. Залежність межі першої координаційної сфери евтектики Sn₅₇Bi₄₃ від температури

розподіл Використовуючи атомних координат В комірці лля реконструкції структури оберненим методом Монте-Карло було обчислено вільний об'єм відповідно до методу вписаних сфер [131] (рис. 3.20). На цьому рисунку наведено залежність відносного вільного об'єму , V_f/V та відносного флуктуаційного вільного об'єму V_п/V від температури. З рисунка видно, що обчислений відносний вільний об'єм набуває великих значень що зумовлено перекриванням вписаних сфер в порожнини, якщо вони мають розміри є співмірними або більшими за атомний розмір. Для визначення ступеня перекриття вписаних в порожнину сфер за різних температур було пораховано відношення вільного об'єму обчисленого 3 результатів температурної залежності густини, до обчисленого вільного об'єму за результатами реконструкції структури. Як видно, ступінь перекриття в цьому випадку становить близько 35%. Динаміка зміни вільного об'єму з підвищенням температури корелює з закономірностями зміни основних структурних параметрів, які були описані вище. Так, в інтервалі температур 420-900 К спостерігається зростання вільного об'єму, а при дальшому

нагріванні він зменшується. В цьому випадку зменшення сумарного вільного об'єму вказує на дроблення великих порожнин, що обумовлене зменшенням сил міжатомного зв'язку та збільшенням відстані між атомами.



Рис. 3.20. Залежність вільного об'єму та ступеня перекриття від температури



Рис. 3.21. Температурна залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер рідкої евтектики Sn₅₇Bi₄₃

3.2. Кластерна будова розплаву Sn-Pb евтектичної концентрації поблизу температури плавлення

Евтектичний сплав $Sn_{0.739}Pb_{0.261}$ є класичним припоєм, який донедавна використовували для створення електронних пристроїв. Система Sn-Pb є подібною за фазовим складом до попередньо вивченої системи Sn-Bi. Тому, можна сподіватися подібних концентраційних та температурних залежностей основних структурних параметрів та вільного об'єму.

Результати експериментальних досліджень рідкометалевих систем з евтектичною фазовою діаграмою у багатьох випадках свідчать про складну та неоднозначну поведінку температурно-концентраційних залежностей різних, переважно транспортних, властивостей поблизу евтектичної концентрації [132 - 139]. Для пояснення спостережуваних аномалій багато авторів припускають мікрогетерогенність або, іншими словами, квазіевтектичну структуру розплавів евтектичного та біляевтектичного складу поблизу лінії ліквідусу. Однак далеко не всі дослідники поділяють думку щодо неоднорідної будови рідких евтектичних систем. Тому в даному дослідженні основний акцент було зроблено на вивчення структури евтектичного сплаву Sn_{0.739}Pb_{0.261} залежно від температури [140, 141].

Структурні фактори для розплавленого сплаву $Sn_{0.739}Pb_{0.261}$ за T=470К та 570К суттєво залежать від температури (рис. 3.22). Ні Sn, ні Pb не виявили такої кардинальної зміни СФ. Порівняння СФ для рідких сплавів із структурним факторами рідких Sn та Pb дозволило зробити висновок, що структура розплаву більше схожа на структуру олова. Однак плече на правій вітці, яка характерна для СФ рідкого олова і є свідченням наявності залишкових ковалентних зв'язків [142], не є настільки вираженим для СФ евтектичних розплавів. Тому ми припускаємо, що певна частка атомів Pb, які розчиняються в Sn, змінила структуру олова таким чином, що більша частина ковалентних зв'язків руйнуються, в результаті чого переважаючим типом зв'язку є металічний.



Рис. 3.22 Структурні фактори для розплаву Sn_{0.739}Pb_{0.261}

Порівнюючи структурні параметри, отримані з СФ і ПКФ (табл. 3.3.), з параметрами, отриманими для рідких Sn і Pb (за температури їхнього плавлення), можна зробити висновок, що утворення суміші кластерів Sn-Sn та Pb-Pb супроводжується збільшенням найбільш імовірної міжатомної відстані та координаційного Z. Цей зменшення числа висновок підтверджується порівнянням структурних факторів розрахованих відповідно моделі незалежного розсіяння рентгенівських променів ДО 3 експериментальним СФ (рис. 3.23). Розрахунок модельних СФ при припущенні адитивного розсіювання як з областей Sn, так і з Pb може бути легко виконаний з використанням СФ рідкого олова та свинцю:

$$S(k) = C_{Sn} K_{Sn}^2 S_{Sn}(k) + C_{Pb} K_{Pb}^2 S_{Pb}(k)$$

де C_{S_n}, C_{P_b} концентрація олова та свинцю; K_{S_n}, K_{Pb} - їх розсіювальні здатності відповідно.



Рис. 3.23 Експериментальний структурний фактор розплаву Sn_{0.739}Pb_{0.261} в порівнянні з СФ розрахованим відповідно до моделі квазіевтектики

<i>Т</i> , К	k_1, A^{-1}	k_2, A^{-1}	$S(k_1)$	Δk	<i>r</i> ₁ , A	<i>r</i> ₂ , A	Ζ
470	2.22	4.18	2.36	0.47	3.30	6.26	9.95
570	2.21	4.30	1.68	0.83	3.34	6.19	10.0
Sn	2.21	4.33	2.28	0.57	3.23	6.3	10.9
Pb	2.28	4.23	2.48	0.55	3.33	6.4	10.9

Таблиця 3.3. Основні структурні параметри розплавленого сплаву

 $Sn_{0.739}Pb_{0.261}$

Можна помітити, що структура рідкого евтектичного сплаву Sn-Pb є більш рихлою порівняно зі структурою компонентів. Вільний об'єм, що з'являється в розплавленій евтектиці, необхідний для рухливості кластерів у разі зміни термодинамічних умов. Ці кластери упаковані не так щільно, як у більш впорядкованих рідинах (прості рідкі метали, скраплені інертні гази).

Під час нагрівання структурні параметри кластерів змінюються, що пояснює форму СФ за більш високої температури (T = 570K). Перегрів на 100 К супроводжувався суттєвим зменшенням висоти основного максимуму

(рис. 3.22). Такі зміни зумовлені зменшенням кількості напрямлених зв'язків в розплаві [143]. Найбільш імовірні міжатомні відстані r₁ дещо збільшуються, а також зростає координаційне число. Таку поведінку можна пояснити перегрупуванням атомів у кластерах із збільшенням атомної густини, подібно до ефекту, який спостерігається в рідкому олові після плавлення. Ми припускаємо, що відстань між кластерами також зросла. Основні структурні параметри Z) були проінтерпретовані молелей $(r_1,$ рамках В самоасоційованого випадкового розподілу атомів. Порівнюючи та експериментальні дані (табл. 3.3) з результатами розрахунків (r₁^{sa} = 3.3 A, $Z^{sa} = 9.3$, $r_1^{rd} = 3.7 \text{ A}$, $Z^{rd} = 21.5$), можна зробити висновок, що самоасоційована розподілу атомів призводить до кращої узгодженості модель 3 експериментальними даними. Тому за перегріву на 100 К вище температури ліквідусу сплав все ще зберігає свою неоднорідну структуру.



Рис.3.24. Температурна залежність координаційних чисел в першій та другій координаційних сферах рідкого сплаву Sn_{0.739}Pb_{0.261}

Збільшення кількості атомів у першій та другій координаційних сферах розплаву Sn_{0.739}Pb_{0.261} з підвищенням температури (рис. 3.24) пов'язане з розширенням меж першої та другої координаційних сфер (рис. 3.25). Така зміна меж координаційних сфер можлива у випадку часткового розчинення

свинцю в кластерах на основі олова що завдяки більшому атомному радіусу свинцю збільшує об'єм координаційних сфер. Як результат вказаних змін структури ближнього порядку, величина вільного об'єму в першій та другій координаційних сферах майже не змінюється (рис. 3.26), що свідчить про стабільність мікронеоднорідної структури евтектики Sn_{0.739}Pb_{0.261} в інтервалі температур 460-570К.



Рис. 3.25 Залежність межі першої та другої координаційних сфер рідкої евтектики Sn_{0.739}Pb_{0.261}



Рис.3.26. Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер рідкої евтектики Sn_{0.739}Pb_{0.261}

3.3. Структура та вільний об'єм розплавів Ga-In в області евтектичної концентрації.

Діаграма стану системи Ga-In (рис. 3.27) є діаграмою евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердій фазі. Максимальна розчинність індію в галії за евтектичної температури становить ~ 0,3 ат.% а галію в індії – 18 ат.% [144, 145]. Лінія ліквідус має точку перегину, що відносить її до систем з тенденцією до незмішування в рідкому стані. Система неодноразово привертала до себе увагу, оскільки має досить низьку температуру плавлення (288,3-429,6 К), високу корозійну стійкість а також високу електропровідність в рідкому стані, що дозволяє використовувати її біляевтектичні розплави в якості припоїв, як ливарні сплави, а також для створення композитних матеріалів.



Рис. 3.27. Фазова діаграма рівноваги Ga-In

Структурні дослідження розплавів Ga-In в різних концентраційнотемпературних інтервалах описано в роботах [146-149]. В [146, 147] автори проводили дослідження розплавів із вмістом 16,7; 42,6; 70,8 ат.% In а також компонент сплавів, в температурному інтервалі T_{пл} – 400 °C. Проведений аналіз особливостей кривих інтенсивності трьох досліджених розплавів зазначав наявність характерних ознак притаманних компонентам сплаву, поряд з цим і певних відмінностей. Аналіз положення першого максимуму структурних факторів показав їх кореляцію з розміщеннями максимумів індію та галію, що засвідчило факт існування складної структури розплавів з наявністю мікроугрупувань на основі чистих компонент із певною долею атомів іншого сорту. Виявлена тонка структура максимумів інтенсивності на основі якої робиться висновок про існування в розплавах мікроугрупувань значного розміру.

Аналіз ФРРА та порівняння найбільш імовірних міжатомних відстаней r₁, і координаційних чисел Z з розрахованими згідно квазіевтектичної моделі розплавів показав добру відповідність розрахованих і експериментальних результатів для перших двох сплавів за низьких температур, що дозволило на думку авторів стверджувати, що в області температур 24-400 °C відбувається інтенсивне розчинення атомів індію в мікрообластях галію.

На основі вище сказаного автори роблять висновок що для сплавів Ga-In як евтектичного так і інших складів в рідкому стані характерна квазіевтектична структура, що найбільш виразно проявляється при температурах близьких до лінії ліквідус і зберігається при перегріві на 200-300 °C. Підвищення температури на їх думку веде до поступового руйнування квазіевтектичної структури розплаву за рахунок взаємного розчинення різносортних атомів і зменшення розміру впорядкованих областей.

В [148] досліджено розплави Ga-In в інтервалі хвильового вектора 5-150 нм. На основі отриманих результатів зроблено висновок про хаотичне розміщення атомів в розплавах даної системи. Результати роботи знаходяться в протиріччі з результатами попередніх робіт. Поясненням цього може бути низька на той час точність визначення парціальних функцій.

Структурні дослідження даної системи в роботі [149] проведено в широкому концентраційному інтервалі з кроком - 10 ат. % за температур

 T_{nn} +5 К і 443 К. Для інтерпретації отриманих результатів було використано мікронеонорідну модель розплавів та припущено існування двох концентраційних інтервалів : 0 - 81,7 ат.% Іп і 81,7 - 100 ат.% Іп, в кожному з яких розплав складався із двох типів кластерів із граничною концентрацією компонентів. Структурні фактори отримані згідно запропонованої моделі були в задовільному узгодженні з експериментальними, що не можна сказати про значення координаційних чисел, величини яких були занадто великими в інтервалі від 30 до 70 ат.% Іп.

Аналізуючи результати попередніх досліджень приходимо до висновку про відсутність повної інформації щодо структури розплавів системи Ga-In.

В даній роботі дослідження системи Ga-In проводили в околі евтектичної точки в концентраційному інтервалі 3-30 ат.% In за температур 5-100 К вище точки плавлення. Експериментальні структурні фактори розплавів показано на рис. 3.28. На цьому ж рисунку для порівняння наведені структурні фактори рідких галію і індію.



Рис. 3.28. Структурні фактори розплавів Ga_{1-x}In_x (x=0.03-0.3)

З рисунку видно що СФ розплавів різних концентрацій проявляють особливості характерні для галію, хоча під впливом індію профіль основних максимумів розплавів дещо трансформується. При додаванні Іп положення першого максимуму зміщується в область менших значень хвильових векторів, також відбувається трансформація напливу на його правій вітці, який зберігається у всіх збагачених індієм розплавах та є характеристикою галію Оцінюючи концентраційно-температурну залежність структурних факторів розплавів Ga_{1-x}In_x стверджуємо про наявність значних змін в топології атомного впорядкування.

В табл. 3.4. наведено основні структурні параметри досліджуваних розплавів, отримані із структурних факторів, парних кореляційних функцій та функцій розподілу атомної густини. Для пояснення отриманих результатів, проведено детальний аналіз їх концентраційних залежностей.

$k_1, Å^{-1}$	k ₂ , Å ⁻¹	S (k ₁)	Δk	r ₁ , Å	r ₂ , Å	Z			
$Ga_{0,97}In_{0,03}$									
2,48	4,93	2,59	0,81	2,86	5,62	10,8			
2,50	4,83	2,32	0,89	2,89	5,68	10,5			
2,48	4,88	2,24	0,90	2,88	5,65	10,6			
$Ga_{0,93}In_{0,07}$									
2,47	4,87	2,55	0,77	2,87	5,68	10,7			
2,49	4,87	2,37	0,87	2,90	5,73	10,6			
2,47	4,78	2,29	0,89	2,90	5,72	10,6			
$Ga_{0,9}In_{0,1}$									
2,47	4,77	2,48	0,73	2,92	5,76	10,7			
2,49	4,80	2,37	0,75	2,94	5,70	10,8			
2,45	4,84	2,25	0,90	2,92	5,73	10,5			
_	k ₁ , Å ⁻¹ 2,48 2,50 2,48 2,47 2,49 2,47 2,49 2,47 2,49 2,45	$k_1, Å^{-1}$ $k_2, Å^{-1}$ 2,484,932,504,832,484,882,474,872,494,872,474,782,474,782,494,802,454,84	$\begin{tabular}{ c c c c c c c } \hline k_1, \mbox{\AA^{-1}$} & k_2, \mbox{$\AA$^{-1}$} & S(k_1) & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $2,48$ & 4,93$ & 2,59 & $$2,59$ & $$2,59$ & $$2,48$ & $$4,83$ & $2,32$ & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $2,48$ & $$4,88$ & $$2,24$ & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $2,47$ & $$4,87$ & $$2,55$ & $$2,49$ & $$4,87$ & $$2,37$ & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $2,47$ & $$4,78$ & $$2,29$ & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $Ga_{0,9'}$ & $$Ga_{0,9'}$ & $$Ga_{0,9'}$ \\ \hline $Ga_{0,9'}$ & $$Ga_{0,9'}$ & $$Ga_{0,9'}$$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c } \hline k_1, \ \begin{tabular}{ c c c c } \hline k_2, \ \begin{tabular}{ c c c c } \hline S(k_1) & \Delta k & & & & & & & & & & & & & & & & &$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c } \hline k_1, \mbox{\dot{A}^{-1}} & k_2, \mbox{\dot{A}^{-1}} & S(k_1) & \Delta k & r_1, \mbox{\dot{A}} \\ \hline Ga_{0,97} In_{0,03} \\ \hline 2,48 & 4,93 & 2,59 & 0,81 & 2,86 \\ \hline 2,50 & 4,83 & 2,32 & 0,89 & 2,89 \\ \hline 2,48 & 4,88 & 2,24 & 0,90 & 2,88 \\ \hline Ga_{0,93} In_{0,07} \\ \hline 2,47 & 4,87 & 2,55 & 0,77 & 2,87 \\ \hline 2,49 & 4,87 & 2,37 & 0,87 & 2,90 \\ \hline 2,47 & 4,78 & 2,29 & 0,89 & 2,90 \\ \hline Ga_{0,9} In_{0,1} \\ \hline 2,47 & 4,77 & 2,48 & 0,73 & 2,92 \\ \hline 2,49 & 4,80 & 2,37 & 0,75 & 2,94 \\ \hline 2,45 & 4,84 & 2,25 & 0,90 & 2,92 \\ \hline \end{tabular}$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			

Таблиця 3.4. Структурні параметри розплавів Ga-In.

$Ga_{0,88}In_{0,12}$									
295	2,44	4,70	2,33	0,73	2,95	5,73	10,9		
340	2,45	4,84	2,33	0,84	2,95	5,75	10,8		
390	2,45	4,79	2,19	0,86	2,93	5,71	10,5		
			Ga _{0,855}	₈ In _{0,142}					
293	2,45	4,68	2,39	0,70	2,97	5,75	11,1		
338	2,46	4,79	2,36	0,65	2,94	5,74	10,7		
388	2,41	4,82	2,15	0,82	2,94	5,85	10,4		
$Ga_{0,84}In_{0,16}$									
300	2,43	4,66	2,46	0,65	2,97	5,76	11,4		
345	2,43	4,72	2,38	0,75	2,98	5,74	11,0		
395	2,43	4,76	2,30	0,65	2,98	5,72	11,1		
$Ga_{0,82}In_{0,18}$									
307	2,42	4,64	2,62	0,71	2,99	5,75	11,5		
352	2,42	4,66	2,53	0,73	2,98	5,76	11,4		
402	2,45	4,75	2,43	0,77	2,97	5,71	11,3		
	I	I	Ga _{0,79}	$_{9}In_{0,21}$	1	L	I		
315	2,40	4,65	2,59	0,62	3,01	5,54	12,2		
360	2,41	4,70	2,50	0,70	2,98	5,70	11,2		
410	2,43	4,69	2,37	0,71	2,99	5,74	11,3		
$Ga_{0,75}In_{0,25}$									
323	2,40	4,63	2,66	0,51	3,01	5,81	10,6		
368	2,41	4,68	2,43	0,61	3,02	5,95	11,2		
418	2,40	4,68	2,40	0,71	3,01	5,82	11,1		
$Ga_{0,7}In_{0,3}$									
330	2,39	4,66	2,72	0,56	3,00	5,80	11,3		
375	2,38	4,56	2,54	0,60	3,02	5,82	11,7		
425	2,40	4,73	2,47	0,65	3,01	5,82	11,0		

Важливу інформацію про структурне впорядкування розплавів несе параметр S(k₁), який зазвичай пов'язують із щільністю упаковки атомів. Концентраційна залежність даного параметра рис. 3.29 (а) проявляє нелінійну поведінку в околі евтектичної концентрації, що спостерігається не тільки за температури 5 К вище плавлення але і за значного перегріву вище ліквідусу. Однак при температурі T_L +100 К аномальність в її поведінці менш виражена.



Рис.3.29. Концентраційна залежність положення та висоти першого максимуму СФ розплавів Ga_{1-x}In_x

Керуючись цим, враховуючи, що щільність упаковки атомів індію є більшою ніж атомів галію, доходимо висновку, що при реалізації випадкового атомного впорядкування в розплавах $Ga_{1-x}In_x$, щільність їхньої упаковки зростала б пропорційно вмісту атомів In. З іншого боку, якщо припустити що формування структури відбувається на основі кластерів, зі структурою чистих компонент, стверджуючи що розмір кластерів In є більшими в порівнянні з кластерами на основі Ga, (R_C(Ga)~1,16нм; $R_{C}(In) \approx 2,0$ нм), тоді щільність упаковки атомів в збагачених індієм розплавах зменшувалася б за рахунок утворення міжкластерних вакансій великих розмірів.

Таким чином існує дві можливі тенденції формування структури досліджуваних розплавів, кожній з яких відповідають свої значення концентраційних залежностей висоти першого максимуму СФ.

Спостерігаючи нелінійність поведінки параметра S(k₁), що проявляє екстремум в околі евтектики, а також враховуючи можливість як кластерного так і випадкового атомного впорядкування, можемо припустити, що формування евтектики відбувається на основі кластерів великих розмірів. Стрибок щільності упаковки, що проявляється стрибком S(k₁), зумовлений трансформацією кластерної структури розплавів до структури кластерноатомарного розчину.

Найбільш важливий параметр, який зазвичай використовують для опису ближнього порядку структури є положення першого максимуму СФ -Його залежність від температури рис.3.29(б) k1. показує невелику аномальність в околі евтектичної концентрації. Збільшення вмісту індію приводить до зсуву основного максимуму СФ розплавів в сторону положення чистого індію. В досліджуваному нами інтервалі спостережено від'ємне його відхилення від значень, що були б характерними при умові існування ідеального атомарного розчину, вказуючи на тенденцію до об'єднання атомів одного сорту. Вказані закономірності зміни величини k₁ спостережено також і за вищих температур (T_L +50, T_L +100 K), що вказує на достатню термічну стабільність структурних одиниць розплаву.

Менша аномальність поведінки параметра k_1 в порівнянні із $S(k_1)$, пояснюється незначними впливом змін структури ближнього порядку на його значення, тоді як $S(k_1)$ є більш чутливою до вмісту розплаву.



Рис. 3.30. Концентраційна залежність радіуса першої координаційної сфери - (а), та середнього координаційного числа - (б), розплавів Ga_{1-x}In_x (1 - експериментальні значення; 2 - модель статистичного розподілу атомів)

Інший структурний параметр – найбільш імовірна міжатомна віддаль $r_1(x)$, показує позитивне відхилення від лінійної залежності рис. 3.30(а). За температури 5 К вище лінії ліквідус, відхилення експериментальних і розрахованих значень найбільш імовірної відстані $\Delta r_1(x)$ є найбільшим в районі евтектичної концентрації і зменшується при відхиленні концентрації розплаву в сторону чистих компонент. З підвищенням температури різниця $\Delta r_1(x)$ стає менш вираженою і у разі перегріву на 100 К вище лінії ліквідує зміщується в сторону індію.

Таким чином концентраційна залежність $\Delta r_1(x)$ вказує на тенденцію до самоасоціації томів Ga та In i, як наслідок, формування кластерної структури розплавів. З підвищенням температури розмір кластерів зменшується що відображається зменшенням $\Delta r_1(x)$. Зсув $\Delta r_1(x)$ в сторону збагачених індієм

розплавів пояснюємо домінантністю кластерів на основі In у формуванні структури розплавів.

Середнє координаційне число – Z рис. 3.30(б), розраховане як площа під першим координаційним піком функції радіального розподілу атомної густини також нетипово змінюється залежно від вмісту порівняно з ідеальними рідинами. За температури T_L+5K , існує локальний максимум залежності Z(x) для заевтектичних розплавів (≈ 20 ат% In). Цей максимум зменшується з підвищенням температури, відображаючи тенденцію до формування структури із статистичним розподілом атомів у розплаві.

Локальний максимум залежності Z(x) є можливим наслідком часткового руйнування кластерів на основі Ga, та займання новоутвореними атомами вакантних місць між кластерами In. Іншою можливою причиною такого зростання, є відмінність значень координаційних чисел компонент сплавів ($Z_{In}=11.6$; $Z_{Ga}=10,4$).

Провівши аналіз концентраційної і температурної залежностей структурних параметрів приходимо до висновку, що в широкому діапазоні концентрацій в розплавах наявні кластери на основі чистих компонент, частка яких залежить як від температури так і складу сплаву.



Рис. 3.31. Залежність межі першої координаційної сфер від вмісту індію в сплавах Ga_{1-х}In_х

Важливу інформацію про структуру ближнього порядку відображає також і залежність межі координаційних сфер від вмісту компонент сплаву (рис. 3.31). Цей параметр для двох координаційних сфер сплавів системи Ga-In зростає у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій. Хоча для випадку межі першої координаційної сфери, в області евтектичної концентрації існує максимум аналогічний, як і для випадку найбільш імовірних відстаней.



Рис.3.32. Концентраційна залежність відносного вільного в межах ближнього порядку в сплавах Ga_{1-x}In_x

Немонотонні зміни основних структурних параметрів та вільного об'єму (рис. 3.32) в межах першої координаційної сфери свідчать про те, що при вмісті індію менше евтектичної концентрації, відбувається формування кластерів з атомів галію, в центрі яких знаходиться індій. Подальше збільшення вмісту індію веде до утворення кластерно-атомарного розчину, в якому кластери складаються з атомів одного сорту.



Рис. 3.33. Концентраційна залежність парціальних структурних параметрів розплавів Ga_{1-x}In_x

Подальший аналіз локальної структури атомів проводився з використанням тривимірних структурних моделей розплавів, отриманих методом ОМК [150]. Концентраційні залежності основних структурних параметрів отриманих із парціальних кривих $S_{ij}(k)$ та $g_{ij}(r)$ наведено на рис. 3.33.

Перш за все потрібно зазначити відхилення від лінійності у поведінці найбільш імовірної міжатомної відстані а також положення першого максимуму парціальних структурних факторів в околі евтектичної концентрації. Концентраційна залежність r_1^{In-In} показує локальний мінімум, а r_1^{Ga-Ga} локальний максимум в районі евтектики. Крім цього, точки екстремуму більш виражені за температури T_L+100K коли відбувається розрихлення кластерної структури розплавів, ніж за двох нижчих температур.

Концентраційна залежність парціальних координаційних чисел Z_{ij}(x) для відповідних пар атомів є ідентичною для всіх температур проведених досліджень. Координаційні числа Z_{Ga-Ga}, Z_{In-Ga} зменшуються а Z_{In-In}, Z_{Ga-In} зростають впродовж всього інтервалу концентрацій.

При вивченні розплавів великий інтерес представляє встановлення і кількісний опис мікронеоднорідності реальних розплавів, що виявляється, зокрема, у формі флуктуацій різних властивостей розчинів (концентрації, щільності та ін.) та описується парціальними функціями Бхатіа-Торнтона [151].

Для підтвердження мікронеоднорідного атомного розподілу та визначення композиційного ближнього порядку в розплавах Ga_{1-x}In_x, було проведено розрахунок парціальних радіальних функцій розподілу концентрація-концентрація рис. 3.34.



Рис. 3.34. Парціальні радіальні функції розподілу концентрація- концентрація розплавів Ga_{1-x}In_x

Як видно з рисунка у відповідності до профілю функцій $g_{CC}(r)$ можна розділити на два інтервали. В першому – від евтектичної концентрації до 30 ат.% Іп головний пік показує позитивне відхилення від нульового значення, а також збільшення концентрації індію супроводжується зростанням його висоти, що свідчить про тенденцію до самоасоціації атомів, а також на домінуючий вплив топології атомів індію на атомне впорядкування в збагачених індієм розплавах. Другий інтервал – від евтектичної точки до 3 ат.% Іп, виявляє поступове зменшення висоти першого піку, а в околі 10 ат.% Іп спостерігається його розщеплення на два підмаксимуми. Подальше зменшення концентрації Іп в розплаві супроводжується незначними коливаннями функції $g_{CC}(r)$ навколо нуля, вказуючи на тенденцію до формування статистичного атомного розподілу.

Таким чином наші припущення щодо існування кластерів Ga-Ga та In-In підтверджуються також і цими розрахунковими даними. Найбільш імовірно, що збагачені Ga розплави складаються тільки із кластерів Ga-Ga, в яких In-кластери маючи низьку стабільність розпадаються утворюючи атомно- кластерні суміші. В протилежному концентраційному інтервалі співіснують обидва типи кластерів, проте зі збільшенням концентрації індію, кластери типу In-In намагаються домінувати у формуванні структури.



Рис. 3.35. Концентраційна залежність розміру кластерів

На основі тверджень що до кластерної структури розплавів $Ga_{1-x}In_x$, з даних ОМК було розраховано розміри кластерів Ga-Ga та In-In рис. 3.35. З рисунка видно наявність максимуму в районі евтектичної концентрації, який є менш виражений для кластерів Ga-Ga ніж для In-In. Розмірна відмінність двох типів кластерів є найбільшою для біляевтектичних концентрацій і зменшується при відхиленні в сторону чистих компонент.

Отже, керуючись вищенаведеними результатами доходимо висновку, що для розплавів $Ga_{1-x}In_x$, характерна квазіевтектична структура, яка найбільше виявляється за температур близьких до лінії ліквідус і є термічно і концентраційно стабільною за перегріву на 5-100 К.

Встановлено, що розмір кластерів евтектики Ga_{1-x}In_x змінюється зі зміною концентрації і є максимальним при евтектичному складі. Підвищення температури приводить до поступового руйнування кластерів та їх розпаду на менші структурні одиниці внаслідок зростання розчинення різносортних атомів.

3.4. Структура розплавів Sn-Cu(Ag) у передкристалізаційному інтервалі температур

Структура розплавів системи Sn-Ag досліджувалась в широкому інтервалі концентраційному [152]. де зроблено висновок про мікронеоднорідну будову сплавів. Показано що весь концентраційний інтервал даної системи можна розділити на три частини: Ag – Ag₇₅Sn₂₅, Ag₇₅Sn₂₅ – Ag₃₅Sn₆₅ та Ag₃₅Sn₆₅–Sn. Розплави кожного з цих інтервалів формують з кластери склад яких відповідає граничним концентраціям. Аналогічні дослідження структури було проведено для розплавів системи Sn-Си [153]. Також зроблено висновок, що структуру розплавів даної системи формують кластери на основі чистих компонент та кластери структура яких відповідає складам Cu₇₅Sn₂₅ Cu₃₃Sn₆₇. Отже, як випливає з досліджень, структура розплавів Sn-Ag та Sn-Cu збагачених оловом формується кластерами олова і Ag₃₅Sn₆₅ та Cu₃₃Sn₆₇ відповідно. Однак, як зазначають автори цих досліджень, незрозумілим залишається факт існування в рідкому стані кластерів зі стехіометричним складом Ag₃₅Sn₆₅ та Cu₃₃Sn₆₇. Крім того, зроблені авторами висновки стосуються лише температур, близьких до лінії температурний ліквідус, a питання про інтервал існування такої мікронеоднорідної структури залишається відкритим. Це є надзвичайно важливо, оскільки процеси передбачають зміну реальні паяння термодинамічного та структурного станів сплаву в широких температурних межах, включаючи і точку фазового переходу.



Рис. 3.36. Структурні фактори розплавів Sn_{0.987}Cu_{0.013}(a) Sn_{0.962}Ag_{0.038} (б) та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} (в)

3 рентгеноструктурних досліджень сплавів $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$ $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ та $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ отримали структурні фактори, які наведені на рис. 3.36 (а,б, в) [154] де стрілками також вказані положення перших максимумів СФ чистих Sn, Cu та Ag.

Характерною ознакою СФ розплавів є наявність напливу у вигляді плеча на правій вітці основного максимуму, аналогічно до того, як це має місце у рідкого Sn. Тут також необхідно вказати на те, що параметр q₁ у міді і
срібла знаходяться справа відносно k_1 олова і попадають в ділянку його побічного максимуму. Якщо припустити, що атоми Cu та Ag розчиняються шляхом заміщення атомів олова, то структурний фактор Sn повинен практично зберігати свою форму. Однак, трансформація напливу свідчить, що такі зміни спричинені перебудовою атомного розподілу. З експериментальних результатів випливає, що плече на правій вітці CФ зберігається також при додаванні до олова міді та срібла, тобто елементів, які мають симетричний перший максимум структурного фактору.

Спостережувана за T=500 К закономірність у розміщенні основних максимумів СФ зберігається також і за вищих температур (600; 700 К). Проте, слід зазначити, що з підвищенням температури спостерігається значне зменшення висоти основного максимуму СФ для розплаву, легованого міддю. Отже, вказані особливості засвідчують домінуючий вплив матриці олова на температурну залежність структури розплаву загалом. Водночас, додавання міді сприяє температурному розупорядкуванню атомного розподілу. Враховуючи це можна припустити, що атоми міді обирають найближчими сусідами атоми олова і таким чином стають центрами кластерів, які своєю чергою можуть формувати структурні одиниці більших розмірів, в тому числі і фрактальні.

При додаванні срібла до олова спостерігається дещо інша поведінка профілю СФ. Зокрема спостерігається сповільнення темпу зменшення висоти першого максимуму порівняно зі сплавом Sn_{0.987}Cu_{0.013}. Така поведінка вказує на більшу. порівняно з розплавами Sn-Cu, стабілізацію атомної структури при додаванні срібла до олова.

Одночасне додавання міді та срібла до олова за температури близької до температури плавлення приводить до невеликого зміщення положення першого максимуму СФ до більших значень хвильових векторів, що вказує на зменшення середніх міжатомних віддалей. У разі зростання температури спостерігається зменшення висоти першого максимуму СФ, причому це зменшення для сплаву Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} відрізняється від двох попередніх сплавів. Зокрема, з рисунка 3.36 (а, с) видно, що за зростання температури на 100 К вище температури плавлення висота першого максимуму СФ сплаву $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ зменшується повільніше ніж для сплаву $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$ що свідчить про більшу стабільність структури розплаву порівняно з рідким сплавом олово-мідь. За температури на 200 К вищої лінії ліквідує швидкість зменшення висоти першого максимуму структурного фактору збільшується.

Для детальнішого вивчення атомного розподілу сплавів Sn_{0.987}Cu_{0.013} Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} проводили моделювання структури оберненим методом Монте-Карло. З розрахунків отримано парціальні структурні фактори та парні кореляційні функції. Оскільки для інтерпретації структурних особливостей розплавів зручніше і доцільніше користуватися парціальними парними кореляційними функціями, тому будемо проводити лише їх аналіз.

Використовуючи парціальні парні кореляційні функції визначено відстані між парами атомів в досліджуваних розплавах (таблиця 3.5.).

Таблиця 3.5. Міжатомні віддалі розплавів Sn_{0.987}Cu_{0.013} Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}.

$Sn_{0,987}Cu_{0,013}$							
Т, К	r _{Sn-Sn} , Å		r _{Cu-Sn} , Å				
500	3,21		2,72				
700	3,22		3,00				
Sn _{0,962} Ag _{0,038}							
Т, К	r _{Sn-Sn} , Å		r _{Ag-Sn} , Å				
500	3,18		2,78				
700	3,20		3,20				
Sn _{0,949} Ag _{0,038} Cu _{0,013}							
Т, К	r _{Sn-Sn} , Å	r _{Cu-Sn} , Å		r _{Ag-Sn} , Å			
500	3,18	3,05		3,13			
700	3,18	3,00		3,20			

На рисунку 3.37(а, б) наведено парціальні парні кореляційні функції розплаву Sn_{0,987}Cu_{0,013}.

Як бачимо з рис. 3.37 (а) та таблиці 3.5. положення першого максимуму парціальної парної кореляційної функції $g_{Cu-Sn}(r)$ зміщене ближче до початку координат порівняно з положенням аналогічного максимуму ППКФ $g_{Sn-Sn}(r)$. 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 існують зв'язки спричинені наявністю сполук в системі Cu-Sn в кристалічному стані, які існують завдяки короткочасної локалізації валентних електронів між парами атомів різного типу. За температури на 200 К вище лінії ліквідус спостерігається краще співпадіння перших максимумів парних кореляційних функцій $g_{Cu-Sn}(r)$ та $g_{Sn}(r)$, хоча й існує невелика різниця міжатомних віддалей r_{Cu-Sn} та r_{Sn-Sn} . Така зміна структурних параметрів вказує на деяку гомогенізацію розплаву Sn_{0.987}Cu_{0.013}.



Рис. 3.37 Парціальні парні кореляційні функції рідкого сплаву Sn_{0.987}Cu_{0.013} при температурі 500 К (а) та 700 К (b)

При додаванні срібла до олова при температурі 500 К спостерігається формування кластерної структури аналогічно як і для розплаву Sn_{0.987}Cu_{0.013}. (рис. 3.38 (а, б)), (табл.3.5.).



Рис. 3.38. Парціальні парні кореляційні функції рідкого сплаву Sn_{0.962}Ag_{0.038} при T= 500 К (а) та T=700 К (b)

При зростанні температури розплаву до 700 К відстані r_{Ag-Sn} та r_{Sn-Sn} стають однаковими, тобто рідина стає повністю гомогенною.



Рис. 3.39. Парціальні парні кореляційні функції розплаву $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ при температурі 500 К (а) та 700 К (б)

Потрійний сплав $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ також характеризується мікронеоднорідною будовою. Причиною його мікронеоднорідної будови 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.



Рис. 3.40. Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер для сплавів системи Sn-Ag-Cu

Детальнішу інформацію про структуру ближнього порядку евтектичних розплавів системи Sn-Ag-Cu можна отримати провівши комплексний аналіз температурних залежностей межі першої та другої координаційних сфер разом з координаційними числами. Вказані параметри тісно пов'язані з величиною вільного об'єму в межах ближнього порядку. Відповідно до описаної нами структурної моделі сплавів Sn_{0.987}Cu_{0.013}, Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} згідно з якою мідь сприяє формуванню кластерів олова навколо атома міді аналогічно як і срібло в розплаві Sn_{0.962}Ag_{0.038}, а в розплаві Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} кластери формуються в основному навколо атомів міді, можемо проаналізувати варіацію вільного об'єму у вказаних сплавах.



Рис. 3.41. Температурна залежність координаційних чисел для сплавів системи Sn-Ag-Cu

Як бачимо, збільшення вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер (рис. 3.42), а також середнього вільного об'єму в межах двох координаційних сфер (рис. 3.43) під час нагрівання зумовлене в основному зменшенням координаційних чисел (рис. 3.41) в координаційних сферах а не збільшенням меж координаційних сфер (рис. 3.40).



Рис. 3.42. Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер в сплавах системи Sn-Ag-Cu

Аналізуючи значення вільного об'єму для трьох досліджуваних сплавів (рис. 3.42, 3.43) 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. Взявши до уваги описані нами моделі структури сплавів системи Sn-Ag-Cu можемо стверджувати, 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 разом з тим 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 в міжкластерних областях за рахунок впливу срібла на вільний об'єм в міжкластерних областях.





Підсумовуючи, можемо стверджувати, що розплави Sn_{0.987}Cu_{0.013}, Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} при температурах близьких до лінії ліквідус характеризуються мікронеоднорідною будовою, яка спричинена формуванням кластерів олова навколо розчинених атомів домішки.

Показано, що розплави $Sn_{0.962}Ag_{0.038}$ та $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ характеризуються меншим ступенем мікронеоднорідності порівняно з розплавом $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$. За температури на 200 К вище температури плавлення кластери на основі атомів олова руйнуються, внаслідок чого структура досліджуваних розплавів стає гомогенною.

Висновки до розділу 3

- Результати рентгеноструктурних досліджень та модельна інтерпретація структурних даних з використанням моделей статистичного та квазіевтектичного розподілу з атомів свідчать про мікронеоднорідність структури ближнього порядку біляевтектичних розплавів Sn_{1-x}Bi_x в інтервалі температур від плавлення до T_L+200K а також залежність композиційного атомного впорядкування від концентрації компонентів.
- Динаміка зміни вільного об'єму з температурою розплавів Sn_{1-x}Bi_x а також температурних залежностей структурних параметрів вказує на перехід від кластерного до атомарного розчину евтектичного сплаву Sn₅₇Bi₄₃.
- 3. Структура рідкого евтектичного сплаву Sn-Pb є більш рихлою порівняно зі структурою компонентів. Вільний об'єм, що з'являється в розплавленій евтектиці, необхідний для рухливості кластерів у разі зміни термодинамічних умов мало залежить від температури оскільки ці кластери упаковані не так щільно, як у більш впорядкованих рідинах. Вказана особливість атомної структури рідкої евтектики сприяє плавному переходу від топологічної та хімічної неоднорідності рідкої евтектики Sn_{0.739}Pb_{0.261} до атомарного розчину.
- 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.
- 5. Показано, що формування евтектики Ga-In відбувається на основі кластерів великих розмірів. Стрибок щільності упаковки, що проявляється стрибком висоти першого максимуму СФ, зумовлений трансформацією кластерної структури розплавів до структури кластерно- атомарного розчину.

- 6. 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 знаходиться індій. Подальше збільшення вмісту індію веде до утворення кластерно-атомарного розчину, в якому кластери складаються з атомів одного сорту.
- Встановлено, що мікронеоднорідна будова розплавів Sn_{0.987}Cu_{0.013}, Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} при температурах близьких до лінії ліквідус спричинена формуванням кластерів олова навколо розчинених атомів домішки.
- 8. На основі аналізу температурних залежностей вільного об'єму показано, що розплави Sn_{0.962}Ag_{0.038} та Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013} характеризуються меншим ступенем мікронеоднорідності порівняно з розплавом Sn_{0.987}Cu_{0.013}. При температурі на 200 К вище температури плавлення кластери на основі атомів олова руйнуються, внаслідок чого структура досліджуваних розплавів стає гомогенною.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ НА НА АТОМ-АТОМНІ КОРЕЛЯЦІЇ В РОЗПЛАВАХ З ОБЛАСТЮ НЕЗМІШУВАННЯ В РІДКОМУ СТАНІ.

4.1. Трансформація вільного об'єму та його вплив на структуру сплавів системи Bi-Zn в околі евтектичної концентрації.

Для системи Bi-Zn характерною є та особливість, що вона поєднує в собі сплави з мікро- та макророзшаруванням у рідкому стані (рис. 4.1) [155-158]. Так, при концентрації цинку 8,1 ат.% відбувається евтектична реакція, в результаті чого кристалічний сплав складається з твердого розчину на основі бісмуту та цинку. За більшої концентрації цинку при температурах монотектичної горизонталі існує область макророзшарування і область не змішування компонент простягається від 37 до 99,3 атомних відсотків цинку.

Як відомо, з термодинамічної точки зору мікро- та макророзшарування може бути пояснене більшими значеннями енергії взаємодії між атомами одного типу та слабшою взаємодією різносортних атомів. Проте, в багатьох випадках не враховано ентропійного фактора при формуванні сплавів з розшаруванням [159].

Таким чином, до тепер немає достатньо обґрунтованих пояснень механізму формування мікро- та макрогетерогенних систем, не кажучи вже про деталі їхньої атомної будови та фізичних властивостей.



Рис. 4.1. Фазова діаграма рівноваги системи Bi-Zn

Зважаючи на те, що нагрівання таких сплавів набагато вище температури існування негомогенності веде до переходу систем з незмішуванням компонент сплаву у квазіоднорідний стан, виникає питання про атомний механізм такого перетворення, який повинен відбуватися шляхом інтенсивних дифузійних процесів. Подібні явища, очевидно, будуть спостерігатися і у разі охолодження сплавів і переходу до неоднорідного стану. Відомо, що процеси дифузії в рідкому стані можна пояснити меншою густиною рідини порівняно з кристалами та, відповідно, наявності більшої частки незайнятого атомами об'єму.

Тому, вивчення атомної структури таких сплавів з одночасним аналізом розподілу вільного об'єму може дати відповідь на ще нез'ясовані питання.

Структуру сплавів системи Ві-Zn досліджували головно в інтервалі концентрацій, які охоплюють область незмішування в рідкому стані [160 -162]. В цих роботах показано, що основні максимуми структурних факторів та парних кореляційних функцій можна отримати простим додаванням відповідних максимумів для чистих компонент. Результати термодинамічних досліджень показують наявність значного максимуму концентраційної залежності ентальпії змішування та мінімуму ентропії сплавів в околі існування області розшарування [163 - 165]. З іншого боку в цих роботах менше уваги звернено області евтектичних та біляевтектичних сплавів системи Ві-Zn, які мають широке практичне застосування. Аналогічні екстремуми існують також і на експериментальних концентраційних залежностей інших фізичних величин [166 - 168].



Рис. 4.2. Структурні фактори біля евтектичних сплавів системи Bi-Zn при температурі T_L+5K

На рисунку 4.2 наведено структурні фактори розплавів системи Ві-Zn 158 біляевтектичних концентрацій отримані при температурі на 5К вищій лінії ліквідус. Характерною рисою всіх СФ є наявність напливу на правій вітці його основного максимуму. Цей наплив зазвичай пояснюють збереженням у рідкому стані певної частки ковалентних зв'язків у вигляді короткочасної локалізації валентних електронів у зв'язаному стані між парами, або групами сусідніх атомів. Іншою причиною наявності напливу першого максимуму може бути вплив мікрообластей цинку на процес розсіяння рентгенівського випромінювання, що веде до адитивного накладання кривої інтенсивності цинку на аналогічну криву бісмуту. Подібний висновок було зроблено в роботі [160, 169] де вказується на значний ступінь сегрегації в сплавах системи Ві-Zn.

Таблиця 4.1.

Т, К	k ₁ , Å ⁻¹	k ₂ , Å ⁻¹	S (k ₁)	r ₁ , Å	r_1^E , Å	r ₂ , Å	Ζ	
Bi ₉₆ Zn ₄								
543	2,12	4,10	1,96	3,37	4,02	6,57	8,5	
588	2,10	4,13	2,03	3,37	3,97	6,45	7,9	
638	2,07	4,13	2,03	3,39	3,99	6,46	8,2	
Bi ₉₄ Zn ₆								
537	2,08	4,15	1,93	3,34	3,97	6,41	8,1	
582	2,10	4,18	2,06	3,33	3,97	6,44	8,1	
632	2,07	4,23	2,13	3,34	3,99	6,36	7,8	
Bi ₉₂ Zn ₈								
533	2,11	4,17	2,10	3,34	3,98	6,60	8,4	
578	2,11	4,13	2,03	3,37	4,00	6,51	8,4	
628	2,07	4,15	2,07	3,31	4,00	6,49	8,2	
			Bi ₉₀	Zn_{10}				
547	2,11	4,15	2,22	3,39	4,00	6,69	8,5	
592	2,10	4,10	2,19	3,36	3,98	6,66	8,6	
642	2,08	4,17	2,20	3,35	3,98	6,44	8,4	
$Bi_{88}Zn_{12}$								
563	2,06	4,10	2,18	3,42	4,02	6,56	8,9	
608	2,07	4,18	2,24	3,34	3,96	6,85	8,5	
658	2,10	4,20	2,24	3,34	3,96	6,36	8,4	
Bi ₈₅ Zn ₁₅								
584	2,08	4,13	2,08	3,34	3,98	6,37	8,3	
629	2,10	4,12	2,09	3,40	3,99	6,67	8,6	
679	2,10	4,10	2,21	3,37	3,96	6,53	8,4	
Bi ₇₅ Zn ₂₅								
642	2,12	4,13	2,00	3,31	4,00	6,58	9,0	
687	2,15	4,15	1,81	3,33	4,00	6,51	8,8	
737	2,14	4,03	1,84	3,35	4,00	6,82	8,6	



Рис. 4.3. Концентраційні залежності висоти першого максимуму структурних факторів сплавів системи Ві_{100-х}Zn_x в біляевтектичній області концентрацій

Сегрегація в сплавах системи Bi-Zn, або іншими словами формування областей з переважаючим сусідством атомів одного типу, вносить свій вклад в температурні та концентраційні залежності основних структурних параметрів.

Як бачимо, на концентраційних залежностях висоти першого максимуму для різних температур (рис. 4.3.) існує максимум положення якого зміщене в область більших концентрацій порівняно з евтектичною точкою (8 at% Zn). Збільшення висоти першого максимуму відповідно до моделі твердих сфер вказує на збільшення щільності атомного упакування. Це може свідчити про те, що атоми цинку розчинятимуться в матриці змінюючи атомного бісмуту, топологію впорядкування. Можна що для біляевтектичних розплавів стверджувати, характерна висока щільність атомного упакування, яка зменшується при відхиленні від концентрації евтектики. Причому, вказана тенденція зберігається і за вищих температур.

Подібні екстремуми в області концентрацій близьких до евтектичної простежено і на концентраційних залежностях найбільш імовірних міжатомних відстаней в першій та другій координаційних сферах (рис. 4.4). Зокрема, при наближенні до евтектичної концентрації відстані між атомами збільшуються. Невелика зміна відстаней між атомами при концентрації цинку в сплаві в кількості менше 6 ат. % може свідчити про розчинення

цинку в мікрообластях на основі бісмуту. При більшому вмісті цинку, він, очевидно, формує області з власним типом структури.

Результати модельної оцінки концентраційних залежностей міжатомних відстаней [170] вказують на те, що модель статистичного розподілу атомів задовільно описує експериментальні результати при вмісті цинку менше 6 ат.%, а подальше збільшення концентрації цинку веде до відхилення значень міжатомних відстаней від модельних значень. Вказана тенденція зберігається і за вищих температур.



Рис. 4.4. Концентраційні залежності найбільш імовірних відстаней в першій та другій координаційних сферах для сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x в біляевтектичній області концентрацій

Описані нами варіації міжатомних відстаней узгоджуються з видом діаграми стану Bi-Zn яка свідчить про значно більшу розчинність цинку у бісмуті ніж бісмуту в цинку. Очевидно, вирішальним фактором в цьому випадку є велика різниця атомних радіусів бісмуту та цинку ($r_1^{Bi}=1,6$ Å, $r_1^{Zn}=1,38$ Å), що вказує на те, що топологічні характеристики структури



ближнього порядку не сприяють утворенню розчину з статистичним розподілом атомів.

Рис. 4.5. Концентраційні залежності межі першої координаційної сфери системи Bi_{100-x}Zn_x

На противагу до зростання найбільш імовірних міжатомних відстаней в області евтектичної концентрації, межа першої координаційної сфери при додаванні цинку до бісмуту зміщується в сторону менших відстаней (рис. 4.5), тобто розміри першої координаційної сфери зменшуються при наближенні до евтектичної концентрації і зростають при подальшому додаванні цинку. Особливо це помітно за вищих температур.

Описані зміни основних структурних параметрів свідчать про перебудову ближнього порядку в межах першої координаційної сфери, в результаті якої додавання цинку до бісмуту в кількості до 6 ат.% веде до утворення атомарного розчину, а збільшення вмісту цинку зумовлює утворення кластерного розчину на основі чистих компонент.

Збільшення координаційного числа при додаванні цинку до бісмуту (рис. 4.6) також може свідчити про розчинення цинку в кластерах на основі бісмуту. В цьому випадку за рахунок меншого атомного радіуса цинку збільшення координаційного числа може супроводжуватися зменшенням межі першої координаційної сфери. З іншого боку, зростання вмісту цинку в сплавах $Bi_{100-x}Zn_x$ веде до формування кластерів на основі чистих компонент, і, у зв'язку з більшими значеннями координаційного числа цинку порівняно з бісмутом, середнє координаційне число сплавів збільшується.



Рис. 4.6. Концентраційні залежності координаційного числа для сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x в околі евтектичної концентрації



Рис. 4.7. Концентраційні залежності вільного об'єму в межах першої координаційної сфери сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x

Зміна основних структурних параметрів веде до варіації вільного об'єму в межах першої координаційної сфери (рис. 4.7). Як можна було б очікувати, зменшення межі першої координаційної сфери та зростання координаційного числа веде до зменшення вільного об'єму приблизно на 5% в околі евтектичної концентрації. За межами евтектичної концентрації частка вільного об'єму в першій координаційній сфері зростає. Більш детальний аналіз розподілу вільного об'єму можливий лише за результатами комп'ютерного моделювання або реконструкції структури.

Для сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x було проведено реконструкцію атомної структури оберненим методом Монте-Карло.



Рис. 4.8. Конфігурація атомів в модельній комірці розплавів системи Ві_{100-х}Zn_x для деяких концентрацій компонент сплаву

Атомні конфігурації отримані навіть для випадку малих концентрацій цинку вказують на тенденцію до асоціації атомів різного типу (рис. 4.8). Зі збільшенням концентрації цинку вказана тенденція проявляється більш

виражено. Іншою особливістю атомної структури досліджуваних сплавів є те, що атоми цинку намагаються утворити не симетричні кластери в матриці бісмуту, а формують ланцюжки, довжина яких залежить від вмісту цинку. Такий принцип формування структури очевидно зумовлений значною відмінністю атомних радіусів бісмуту та цинку, а утворення ланцюжків цинку веде до зростання щільності упаковки та зменшення вільного об'єму.



Рис. 4.9. Парціальні парні кореляційні функції розплавів системи Bi_{100-x}Zn_x

Кількісно кореляцію в розміщенні атомів можна описати за допомогою парціальних парних кореляційних функцій (рис. 4.9) та координаційних чисел (рис. 4.10 та 4.11). Профіль парціальних парних кореляційних функцій вказує на добру кореляцію в розміщенні атомів бісмуту та пар бісмут-цинк. Менша кореляція спостерігається між атомами цинку для сплавів з його вмістом до восьми атомних відсотків. У випадку більшого вмісту цинку парціальні парні кореляційні функції g_{ZnZn} набувають фізичного змісту. Вказана особливість свідчить про формування асоційованих груп атомів цинку при його вмісті в сплаві більше восьми атомних відсотки. Описані

закономірності візуально простежуються на усереднених розподілах атомів в сплавах отриманих методом реконструкції структури (рис. 4.8).



Рис. 4.10. Розподіл парціальних координаційних чисел розплавів системи Bi_{100-x}Zn_x

Розподіл парціальних координаційних чисел також свідчить про більшу ступінь кореляції між атомами бісмуту та парами атомів бісмут-цинк порівняно з атомами цинку (рис. 4.10). Збільшення вмісту цинку веде до зменшення найбільш імовірних значень координаційних чисел Z_{Bi-Bi} та Z_{Bi-Zn} та збільшення координаційних чисел Z_{Zn-Zn} . Проте, навіть при вмісті цинку 25 атомних відсотків найбільш імовірне значення координаційного числа Z_{Zn-Zn} дорівнює двом, що свідчить про формування ланцюжків атомів цинку в матриці бісмуту. Такі зміни ведуть до формування щільнішої структури завдяки меншому радіусу атомів цинку і відповідно до зменшення вільного об'єму.



Рис. 4.11. Концентраційна залежність найбільш імовірних значень координаційних чисел сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x

Зміну відносного вільного об'єму можна оцінити за зміною густини розплавів. Як бачимо (рис. 4.12), середній відносний вільний об'єм досліджуваних сплавів лінійно зменшується зі збільшенням вмісту цинку. Значення середнього вільного об'єму, яке близьке до 50% узгоджується з вільним об'ємом, який можна обчислити за значеннями щільності упаковки для бісмуту (η_{Bi} =0,40) та цинку (η_{Zn} =0,46) відповідно до моделі твердих сфер.



Рис. 4.12. Залежність вільного об'єму розплавів системи Ві_{100-х}Zn_х від концентрації, обчисленого за результатами вимірювання густини [171]



Рис. 4.13. Диференціальні функції розподілу відносного вільного об'єму для деяких сплавів системи Bi-Zn

Диференціальний розподіл загального та парціального відносного вільного об'єму (рис. 4.13) 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 як загального так і парціального найбільш імовірного вільного об'єму (рис. 4.14), 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 за рахунок зменшення вільного об'єму атомів цинку.

Аналіз отриманих результатів, отриманих як експериментальними методами так і методами реконструкції структури дає можливість пояснити механізм формування та трансформації структури розплавів системи Ві_{100-х}Zn_x поблизу евтектичної концентрації. Як вказують концентраційні залежності основних структурних параметрів, найбільш імовірні міжатомні відстані змінюються мало в області концентрацій цинку до шести та від 15 до 20 атомних відсотків цинку. В біляевтектичній області концентрацій найбільш імовірні міжатомні відстані збільш імовірні міжатомні відстані збільш імовірні міжатомні відстані збільшуються. В цей же час розміри

першої координаційної сфери при температурі на 5 К вище температури плавлення майже не змінюються, а за вищих температур навіть зменшуються при вмісті цинку до 12 атомних відсотків. З іншої сторони, координаційні числа розплавів збільшуються при всіх температурах за яких проводили дослідження при збільшенні вмісту цинку.



Рис. 4.14. Концентраційна залежність найбільш імовірних значень відносного вільного об'єму, сплавів системи Bi_{100-x}Zn_x

Як вже було вказано раніше, така зміна основних структурних параметрів в межах першої координаційної сфери може свідчити про атомарне розчинення цинку у бісмуті, коли вміст цинку є меншим шести атомних відсотків. В області біляевтектичних концентрацій шинк розчиняється в матриці на основі бісмуту у вигляді комплексів по два атоми. На таку можливість вказують концентраційні залежності найбільш імовірних координаційних чисел. В цьому випадку пари атомів цинку змінюють першу координаційну сферу розплаву таким чином, що перший максимум парної кореляційної функції стає асиметричним зі зміщенням максимуму в сторону більших міжатомних відстаней без зміни межі першої координаційної сфери. При вмісті цинку більше 12 відсотків відбувається формування довших ланцюжків з атомів цинку, які вже не можуть входити в мікрообласті на основі бісмуту і тому формують окремі структурні одиниці в міжкластерній області бісмуту.

Трансформація атомної структури розплавів Ві_{100-х}Zn_х веде до зміни незайнятого атомами об'єму. Аналіз отриманих результатів вказує на суттєву відмінність між вільним об'ємом розрахованим в межах першої

координаційної сфери, який складає близько 35 відсотків, та усередненим вільним об'ємом, який припадає на один атом (близько 50%). Така відмінність у значеннях вільного об'єму свідчить про значний ступінь гетерогенності досліджуваних розплавів, яка зумовлена їхньою кластерною будовою, що веде до 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 існує в міжкластерних областях де ступінь атомного впорядкування є меншим, і, відповідно, вільний об'єм – більшим. Дослідження дали також змогу встановити, що більшою мірою змінюється вільний об'єм, який припадає на атоми цинку. Це свідчить про визначальну роль цинку у формуванні структури біляевтектичних розплавів Ві_{100-х}Zn_x.

4.2. Структурні зміни та вільний об'єм сплавів Ga-Bi з незмішуванням у рідкому стані.

Основними особливостями системи Bi – Ga є абсолютна нерозчинність компонентів у твердому стані та обмежена у рідкому, що виражається наявністю широкої концентраційної та температурної області незмішуваності в рідкій фазі. Дослідження таких систем у рідкій фазі важливі для розуміння механізму утворення області незмішування на мікроскопічному рівні та зв'язку цього механізму із структурними змінами. Протягом останніх кількох більшість дослідників зосереджувались на вивченні фізичних років властивостей поблизу критичної точки, де вони виявляли їхню аномальну поведінку. Однак результати дифракційних досліджень, а також вимірювання фізико-хімічних властивостей трактуються зазвичай окремо один від одного через обмежену доступність даних, в яких враховується співвідношення між структурою та властивостями.

Складові цієї системи, Ві і Ga є елементами структура яких в рідкому стані має атомний розподіл, при якому атомний об'єм зменшується під час плавлення. Галій більше схожий на типові метали в рідкому стані, ніж Ві. Зокрема, його координаційне число більше, ніж для Ві ($Z_{Ga} = 10.8$; $Z_{Bi} = 9.0$), що вказує на більшу частку ковалентних зв'язків у рідкому Ві при плавленні, порівняно з Ga. Між ними існує велика різниця в атомних розмірах, тоді як різниця електронегативності невелика. Отже, умови атомної сегрегації виконуються.

Інтерес до системи Ga – Ві також мотивований тим, що це унікальна система з широкою областю розшарування, обидва компоненти якої є напівметалами з вищезазначеними особливостями за структурою та властивостями при плавленні.

Структура та деякі кінетичні властивості (в'язкість, дифузія) рідких сплавів Ві-Ga були досліджені раніше [172 - 181]. Однак більш відомі є лише деякі з них, а саме. ті, в яких описано зв'язок між структурою та кінетичними властивостями в області незмішування. Зокрема, кореляцію між

структурою ближнього порядку та термодинамічними властивостями вивчали в роботах [172, 173] за дифракційними методами, ультразвуковими дослідженнями та вимірюванням густини. На жаль, до цього часу подібних досліджень кореляції між структурою та вільним об'ємом для рідких сплавів Bi – Ga не існує

Таким чином, основним нашим завданням було встановити кореляцію між концентраційною залежністю вільного об'єму та особливостями структури розплавів Bi-Ga. З цієї причини були проведені рентгенівські дифракційні дослідження (XRD) для рідких сплавів $Bi_{100-x}Ga_x$ (x = 8,5; 50; 70; 91,5 ат.%) з подальшим розрахунком вільного об'єму в межах першої координаційної сфери розмірів порожнин в рамках діркової теорії розплавів.

Експериментальні СФ та ПКФ для рідких сплавів $Bi_{100-x}Ga_x$ з різним вмістом Ga показані на рисунку 4.15. Видно, що додавання Ga до Bi супроводжується значною трансформацією структурних факторів [182]. Зміна профілю їхнього першого максимуму та плеча з правого боку пояснюється зміною характеру міжатомних зв'язків, що повинно спричинити перерозподіл атомів. Як видно з цього рисунка та таблиці 1, положення основного максимуму СФ зберігається при додаванні Ga до біємуту аж до 70 ат. % Більше того, у випадку сплавів, що містять 38,5 і 50 ат. % галію, параметр k₁ навіть менший за аналогічний параметр для чистого Bi (2,11 Å⁻¹, таблиця 4.2). Така поведінка положення першого максимуму дозволяє нам припустити, що структурні одиниці на основі Bi не розчиняються атомами Ga. Швидше за все, Bi утворює самоасоційовані кластери в розплаві на основі галію.

Тенденція до сегрегації атомного розподілу також підтверджується тим фактом, що плече на правій вітці структурних факторів чітко виражене для кожного сплаву, особливо це спостерігається для розплаву з 70 ат. % Ga. Значна а зміна профілю СФ спостережено лише для розплаву, де вміст Ga становить 91,5 ат.%, що виявляє перехід до структури характерної для рідкого бісмуту.



Рисунок 4.15. Структура рідких сплавів Ві-Ga при температурі 644 К

Подібна поведінка спостерігається також для парних кореляційних функцій для різного складу сплавів (рисунок 4.16). Значне збільшення концентрації Ga не приводить до відповідного зменшення найбільш ймовірної міжатомної відстані r₁, і можна спостерігати лише незначне зменшення цього параметра. Друга міжатомна відстань r₂ також більша, ніж у рідкого Bi.



Рисунок 4.16. Парні кореляційні функції для рідких сплавів Ві-Ga при температурі 644 К

Ця відстань дещо менша для сплаву з 91,5 ат.% Ga, але вона залишається більшою, ніж відповідне значення для рідкого Ga. Тому, аномальну поведінку міжатомних відстаней спостережено не тільки в першій координаційній сфері, але і в наступних сферах. Слід зазначити, що збільшення міжатомної відстані не супроводжується одночасним зменшенням щільності атомної упаковки, оскільки кількість найближчих сусідів (Z) є великою для більшості досліджуваних сплавів (таблиця 4.2).

основі Результати. отримані на аналізу дифракційних даних. відповідають результатам роботи [173], де помітні зміни структурних факторів спостережено за критичної концентрації близько 70 ат.% Ga. Існування великих міжатомних відстаней в розплавах Ві-Ga за різного вмісту галію є свідченням великих флуктуацій концентрації у цих розплавах. Звичайно, що такі флуктуації повинні відображатися у значеннях вільного Наявність флуктуацій концентрації підтверджується об'єму. значних результатами дифракційних досліджень [183], де досліджували залежність структурних факторів від часу при Т = 573 К. Було виявлено, що розподіл атомів суттєво змінюється з часом витримки при цій температурі, проте, структура розплавів незмінна, коли час витримки дорівнює дві години і більше. На жаль, причина такої поведінки в цій роботі не аналізується.

> Таблиця 4.2. Структурні параметри, отримані з структурних факторів та парних кореляційних функцій.

ат. % Ga	$k_1, Å^{-1}$	k ₂ , Å ⁻¹	r ₁ , Å	r ₂ , Å	Z
91.5	2.32	4.30	2.96	6.17	8.3
70	2.14	4.10	3.30	6.76	11.7
50	2.05	4.00	3.40	6.79	10.9
38.5	2.03	3.95	3.38	6.81	9.2
Bi	2.11	4.12	3.38	6.60	8.8
Ga	2.52	4.90	2.82	5.6	10.4



Рис. 4.17. Концентраційні залежності межі координаційних сфер та координаційних чисел розплавів Ві_{1-х}Ga_х

Концентраційні залежності межі перших двох координаційних сфер та кількості атомів у них (рис. 4.17) дали змогу обчислити вільний об'єм для розплавів системи $Bi_{1-x}Ga_x$. З рисунка 4.18 бачимо, що для всіх досліджених сплавів окрім $Bi_{30}Ga_{70}$ вільний об'єм в межах першої координаційної сфери є меншим порівняно з другою сферою. Лише для розплаву $Bi_{30}Ga_{70}$ вільний об'єм в межах першої КС є набагато меншим як від ВО в межах першої КС так і від середніх значень ВО.



Рис. 4.18. Залежність вільного об'єму розплавів Ві_{1-х}Ga_х в межах ближнього порядку від вмісту галію

Результати дослідження структури та вільного об'єму розплавів Ві_{1-х}Ga_x, а також літературні дані щодо в'язкості розплавів [184] вказують на найбільшу ступінь флуктуацій в інтервалі концентрацій від 50 ат. % до 90 ат. % Ga, що узгоджується з результатами дифракційних досліджень. В цій роботі зроблено висновок про те,що значне збільшення в'язкості в межах інтервалу, що відповідає області незмішуваності, повинно бути пов'язане з великими розмірами структурних одиниць Ga-Ga та Ві-Ві. Зважаючи на це, детальніше було проаналізовано форму першого максимуму структурних факторів. Беручи до уваги асиметричний профіль основних максимумів СФ для рідких сплавів, а також для Ga та Ві, ми здійснили апроксимацію цих максимумів в адитивному припущенні. Результат такої апроксимації для розплаву, що містить 70 ат.% Ga, показаний на рисунку 4.19. Як бачимо, основний максимум структурного фактора можна отримати як суму двох симетричних піків у припущенні існування в розплаві Ві- і Ga-подібних кластерів [185].



Рисунок 4.19. Комп'ютерна апроксимація першого максимуму для рідкого сплаву Ві₃₀Ga₇₀

Ми припускаємо, що перший з них відповідає металевим кластерам, а другий – кластерам з ковалентним типом зв'язку. Розрахувавши розмір цих

кластерів було встановлено, що металеві кластери зі структурою типу Ga мають більший розмір, ніж для кластерів Bi. Для цього сплаву нами було проведено більш детальні дослідження структури за різних температур в інтервалі 543-843 к.

На рис. 4.20 наведено структурні фактори розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ За різних температур. Перший пік структурних факторів має широкий асиметричний профіль, що пояснюють незалежним накладанням дифракційних максимумів компонент сплаву, які знаходяться при 2,2 Å⁻¹ для бісмуту та 2,5 Å⁻¹ для галію. З правого боку головного максимуму, навіть при перегріві розплаву на 250 К вище куполу розчинності зберігається побічний наплив, який відповідає положенню такого ж напливу структурного фактора рідкого галію. Такий профіль структурних факторів є результатом адитивного накладання СФ розплавів компонент сплаву. Зростання температури веде до згладження плеча структурних факторів і зменшення висоти головного максимуму (рис. 4.21.), що безумовно вказує на зменшення стристичного розподілу атомів даного розплаву.



Рис. 4.20. Структурні фактори розплавів Ga_{0,7}Bi_{0,3} при різних температурах



Рис. 4.21 Залежність висоти першого максимуму СФ сплавів Ga_{0,7}Bi_{0,3} від температури



Рис. 4.22. Температурна залежність міжатомних відстаней сплаву системи Ga_{0.7}Bi_{0.3}

Температурна залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней r₁ (рис. 4.22) є лінійно зростаючою функцією. Незначні коливання цього параметра спостерігаються в районі близько 630 К. Дві інші залежності міжатомних відстаней змінюються зовсім інакше. Зокрема, для температурних залежностей як середньої, так і середньоквадратичної міжатомні відстаней характерна наявність широких максимумів в області 600-675 К. З рисунка видно,, що при низьких температурах ці дві міжатомні відстані збільшуються помітніше, ніж $r_1(T)$. Після такого збільшення середніх міжатомних відстаней вони зменшуються та за величиною наближаються до лінійної залежності r₁(T). Причиною такої поведінки на нашу думку є наявність флуктуацій великих концентрації. які супроводжуються утворенням великих кластерів за температур вище критичної точки. Звичайно, такі флуктуації можуть відбуватися, якщо вільний об'єм досить великий. Такий об'єм відрізняється від об'єму кристалів, і завдяки більшій динаміці його називають флуктуаційним вільним об'ємом.

Для аналізу зв'язку між структурою ближнього порядку та змінами вільного об'єму, ми розрахували вільний об'єм у першій координаційній сфері за допомогою структурних параметрів, отриманих з експериментальних парних кореляційних функцій (рис. 4.23).



Рис. 4.23. Температурна залежність вільного об'єму у першій та другій координаційних сферах для розплаву Ga_{0.7}Bi_{0.3}

Розраховані значення вільного об'єму є значно більшими від значень вільного об'єму для компонент розплаву в кристалічному стані. Значне збільшення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери починається при температурах, що відповідають критичній точці на фазовій діаграмі, де відбувається перехід від двофазної рідини до однорідного розплаву і виявляє широкий максимум у великому діапазоні температур. Максимальні значення вільного об'єму спостерігаються при тих самих температурах, при яких спостерігається найбільший ступінь флуктуації концентрацій, і як результат відбувається утворення кластерів різних розмірів. Тому нетипова температурна зміна міжатомних відстаней в межах ближнього порядку, найімовірніше, спричинена трансформацією вільного об'єму.

Для більш детального аналізу структурних перетворень під час нагрівання розплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$ було використано обернений метод Монте-Карло. В результаті реконструкції структури було отримано розподіл атомів у модельованій комірці (рис. 4.24), використовуючи який розраховано та проаналізовано парціальні міжатомні відстані (рис. 4.25), координаційні числа (рис. 4.26) та розподіл вільного об'єму [186].



Рис. 4.24. Розподіл атомів у модельній комірці для розплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} (а - T = 543 K, b - T = 793 K)

На рисунку 4.24 видно тенденцію до сегрегації атомів одного типу в сплаві Ga_{0,7}Bi_{0,3} при температурі, близькій до критичної точки. Таке впорядкування атомів добре описується моделлю самоасоціації [187] для рідких сплавів, яка демонструє позитивні відхилення їх властивостей від закону Рауля. Перегрів до температури 250 К вище критичної точки не призводить до повної гомогенізації розплаву, що може бути викликано як розмірним фактором, так і термодинамічними умовами. Наші результати узгоджуються з результатами роботи [188], де вказується, що в подібному сплаві з незмішуванням Ga – Рb потрібно приблизно 50 годин, щоб стати повністю однорідним при температурі, близькій до критичної точки.



Рис.4.25. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней сплаву Ga_{0.7}Bi_{0.3}

Температурні залежності основних парціальних структурних параметрів (міжатомні відстані та координаційні числа) (рис. 4.25 та 4.26) свідчать про те, що основні процеси, пов'язані з гомогенізацією розплаву, відбуваються в діапазоні температур 100 К вище критичної точки. На стадії
гомогенізації спостерігається збільшення міжатомних відстаней, що сприяє збільшенню дифузійної рухливості атомів і, відповідно, самого процесу змішування. Збільшення температури призводить зменшення ДО координаційних чисел атомів одного типу та їх збільшення для різних типів атомів. Зокрема, координаційні числа Z_{Ga-Bi} збільшуються з 2,5 до 4, а Z_{Bi-Ga} збільшуються з 5,5 приблизно до 10. Це вказує на можливість існування в розплаві трьох типів атомних угруповань, а саме двох на основі чистих компонент, а також гетерокоординованих областей, де атоми бісмуту в основному оточені галієм. Наше припущення узгоджується з емульсійною моделлю [189], згідно з якою для подвійної системи АВ після плавлення вона не переходить у однорідний розчин, а складається з трьох рідких фаз: диспергованих дрібних частинок на основі компонентів сплаву А та В і перехідні оболонки на межі розділу. В результаті нагрівання розплав переходить з мікронеоднорідного стану в однорідний, що впливає на зміну основних структурних параметрів. Вказані структурні перетворення також впливають на зміну вільного об'єму при нагріванні.



Рис.4.26. Залежність парціальних координаційних чисел розплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} від температури

Для аналізу розподілу вільного об'єму у розплаві ми розраховували вільний об'єм методом вписаної сфери, в результаті чого отримували набір радіусів сфер, вставлених в порожнини між атомами. На основі отриманих результатів розраховували відносний вільний об'єм (V_f/V₀) як частку об'єму, не зайнятого атомами, і так званий відносний флуктуаційний вільний об'єм $(V_{\rm fl}/V_0)$ як частку порожнин радіус яких є більшим 0,75 г_а (рис. 4.27). Відповідно до цієї методики у велику порожнину може бути поміщено більше однієї сфери, що перекривається. Отже, сума об'ємів вписаних сфер може бути більшою реального вільного об'єму в рідині. І тому чим більше великих порожнин буде в рідині, тим більше розрахований вільний об'єм буде відрізнятися від реального. Для порівняння вільного об'єму, отриманого за результатами моделювання, з реальним вільним об'ємом, нами було обчислено вілносний вільний об'єм з використанням температурної залежності густини.



Рис.4.27. Залежність відносного вільного об'єму сплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} від температури

Як видно з рисунка 4.27, підвищення температури вище критичної температури призводить до зменшення вільного об'єму та його наближення

до реального вільного об'єму, розрахованого на основі густини. Причиною таких змін вільного об'єму може бути руйнування великих порожнин в процесі переходу рідини з мікронеоднорідного в однорідний стан.

Аналіз функцій розподілу порожнин за радіусами (рис. 4.28) підтверджує наше припущення. Зокрема, підвищення температури від 543 К до 603 К призводить до зменшення найбільш ймовірного радіуса порожнини, а також до збільшення симетрії кривої. Останнє свідчить про зменшення кількості порожнин, співмірних з розміром атома. Подальше підвищення температури призводить до збільшення розмірів порожнин в результаті теплового розширення.



температурах

Додатково нами було обчислено вільний об'єм, який припадає на кожен атом. Отримані результати було використано для обчислення загальних та парціальних функцій розподілу відносного вільного об'єму за величиною (рис. 4.29) та температурні залежності найбільш імовірних значень вільного об'єму (рис. 4.30).

Як бачимо, за температури близької до критичної, вільний об'єм атомів бісмуту є значно меншим порівняно з аналогічною величиною для галію. З підвищенням температури різниця між парціальними значеннями вільного об'єму зменшується.



Рис. 4.29. Загальні та парціальні функції розподілу відносного вільного об'єму для розплаву Ga_{0.7}Bi_{0.3} для деяких температур

Особливістю температурної залежності найбільш імовірних значень вільного об'єму є значне його збільшення відразу після плавлення і невеликі зміни за подальшого нагрівання. Така зміна вільного об'єму сприяє дифузії атомів обидвох типів під час переходу розплаву від макронеоднорідного до мікронеоднорідного стану. Подібні зміни вільного об'єму отримали при його обчисленні в межах першої координаційної сфери.



Рис. 4.30. Температурна залежність нійбільш імовірних значень загального та парціального вільного об'єму для розплаву Ga_{0.7}Bi_{0.3}

Описані структурні перетворення повинні супроводжуватися зміною ентропії сплаву. Очевидно, що якщо температура вища за критичну, взаємодія між атомами змінюється (стає меншою), і як наслідок, трансформується характер ближнього порядку. Тому цікаво встановити, чи результати структурних досліджень, що вказують на існування мікрогруп Ga-Ga та Bi-Bi, корелюють зі значенням конфігураційної ентропії змішування, яка у випадку статистичного розподілу атомів повинна бути максимальною і зменшується у випадку формування кластерної структури.



Рис. 4.31. Температурні залежності конфігураційної ентропії для галію, бісмуту та сплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3}

На рисунку 4.31 показано температурні залежності абсолютних значень конфігураційної ентропії для галію, бісмуту та сплаву $Ga_{0,7}Bi_{0,3}$. в одиницях k_B .

Конфігураційна ентропія була розрахована на основі парних кореляційних функцій за загальноприйнятою методологією [190, 191]. У випадку компонентів сплаву (Ga та Bi) ентропію розраховували як:

$$\frac{S_{conf}}{k_{B}} = -2\pi\rho \int_{0}^{\infty} \left\{ g(r) \ln\left[g(r)\right] - \left[g(r) - 1\right] \right\} r^{2} dr$$

а для сплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3}:

$$\frac{S_{conf}}{k_{B}} = 1 + \rho \sum_{i,j=1}^{2} c_{i} c_{j} \int_{0}^{\infty} \left\{ g_{ij}(r) \ln \left[g_{ij}(r) \right] - \left[g_{ij}(r) - 1 \right] \right\} r^{2} dr$$

Зменшення абсолютного значення конфігураційної ентропії призводить до збільшення загальної ентропії, яка обчислюється як сума

$$\frac{S}{k_B} = \frac{S_{PG}}{k_B} - \frac{S_{conf}}{k_B}$$

де S_{PG} - повна ентропія, яка припадає на частинку ідеального газу тих самих атомів з яких складається рідина.

Як ми бачимо з рис. 4.31, в діапазоні температур від критичної до приблизно 600 К ентропія змішування збільшиться, після чого вона майже не зміниться. Така поведінка ентропії вказує на перехід з мікро-неоднорідного стану в однорідний шляхом зміни характеру міжатомної взаємодії та типу атомного розташування компонентів сплаву.

Підводячи підсумки щодо структури та розподілу вільного об'єму в розплавах Ga_{0,7}Bi_{0,3} можемо стверджувати, що в результаті дослідження структури сплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} проаналізовано перехід від мікронеоднорідної до квазіоднорідної структури. Зокрема, в результаті аналізу температурних залежностей основних структурних параметрів було встановлено, що основні процеси, пов'язані з гомогенізацією розплаву, відбуваються в діапазоні температур 100 К вище критичної точки. Ці процеси супроводжуються також зменшенням абсолютних значень конфігураційної ентропії в тому ж діапазоні температур.

За допомогою реконструкції структури розплавів за різних температур було проаналізовано трансформацію вільного об'єму в рідкому сплаві Ga_{0,7}Bi_{0,3}, зокрема встановлено руйнування великих порожнин в процесі переходу рідини з мікронеоднорідного в квазіоднорідний стан.

Висновки до розділу 4

- Встановлено атомарне розчинення цинку у бісмуті, коли вміст цинку є меншим шести атомних відсотків. В області біляевтектичних концентрацій цинк розчиняється в матриці на основі бісмуту у вигляді комплексів які складаються з двох-трьох атомів. При вмісті цинку більше 12 відсотків відбувається формування довших ланцюжків з атомів цинку, які вже не можуть входити в мікрообласті на основі бісмуту і тому формують окремі структурні одиниці в міжкластерній області бісмуту.
- 2. Виявлено суттєву відмінність між вільним об'ємом розрахованим в межах першої координаційної сфери та середнім вільним об'ємом, що зумовлене їхньою кластерною будовою, що веде до утворення двох типів атомного впорядкування. Перший тип спостерігається в межах кластера з більшим ступенем впорядкування та меншою часткою вільного об'єму, а другий тип атомної структури існує в міжкластерних областях де ступінь атомного впорядкування є меншим, і, відповідно, вільний об'єм – більшим.
- 3. Встановлено сегрегацію атомного розподілу розплавів системи Ві-Gа що зумовлено існуванням двох типів кластерів: металеві кластери зі структурою типу Ga, які мають більший розмір та кластери зі структурою бісмуту меншого розміру. Показано, що наявність великих міжатомних відстаней в розплавах Ві-Ga за різного вмісту галію є свідченням великих флуктуацій концентрації у цих розплавах.
- 4. Встановлено, що основні процеси, пов'язані з гомогенізацією розплавів системи Ві-Ga, відбуваються в діапазоні температур 100 К вище критичної точки. Виявлено існування в розплаві трьох типів атомних груп, а саме двох на основі чистих компонентів, а також гетерокоординованих областей, де атоми бісмуту в основному оточені галієм.

5. Встановлено руйнування великих порожнин у процесі переходу розплаву Ga_{0,7}Bi_{0,3} з мікронеоднорідного в однорідний стан. Підтверджено, що вплив вільного об'єму на процеси теплового розширення в цьому розплаві є суттєвішим, порівняно з його впливом на теплове розширення чистих компонентів розплаву.

РОЗДІЛ 5. ВІЛЬНИЙ ОБ'ЄМ ТА СТРУКТУРА СИСТЕМ 3 ХІМІЧНИМ ВПОРЯДКУВАННЯМ У РІДКОМУ СТАНІ

5.1. Структура та вільний об'єм сполуки InBi

Сполука InBi кристалізується в тетрагональній сингонії та складається з шарів бісмуту та індію, які є перпендикулярними до трансляції с [192]. В цій сполуці шари атомів індію знаходяться між шарами бісмуту і навпаки, у зв'язку з чим сили зв'язку між шарами є слабкою, що зумовлює легке розколювання [193]. У зв'язку з цим для сполуки InBi характерна анізотропія фізичних властивостей у взаємно перпендикулярних напрямках, яка була визначена за низьких і кімнатних температур [194, 195]. Зокрема, було виявлено, що теплове розширення цієї сполуки відбувається по різному у різних напрямках і є позитивним у випадку α_{\perp} , і негативним α_{\parallel} . Тому, виникає інтерес прослідкувати за змінами структури ближнього порядку цієї сполуки а також варіацією вільного об'єму та встановити ступінь їхньої кореляції.

Відомо, що тип структури ближнього порядку може частково зберігатися і після плавлення. Значною мірою це характерно для сполук, де спостерігається напрямлені міжатомні зв'язки. У зв'язку з цим, було проведено низку досліджень структури сплавів індій - бісмут [196 - 202], які встановили існування декількох інтерметалічних сполук на діаграмі стану. У ранніх дослідженнях структури рідких сплавів Ві-Іп було встановлено, що її структура відрізняється від структури подвійної суміші з статистичним розподілом атомів [196]. В цих роботах зазначається, що дані про тенденцію до утворення сполук у рідких сплавах In_2Bi або InBi відсутні. Тим не менше, інші роботи підтвердили, що залежності координаційних чисел і найбільш імовірних міжатомних відстаней від вмісту компонент, приводять до висновку, що розплави Bi-In належать до розплавів, що утворюють сполуки [197], крім того, на поверхні розплаву було виявлено пари атомів In-Bi [198]. Варто зазначити, що в більш ранніх наших дослідженнях структури і фізичних властивостей біляевтектичних сплавів було встановлено наявність мікронеоднорідного атомного розподілу, де кластери In-Bi з хімічним впорядкуванням розміщені в матриці на основі індію [199]. Наявність мікронеоднорідної структури розплавів In-Bi підтверджується результатами вивчення фізичних властивостей. Зокрема, було встановлено, що термо EPC і магнітна сприятливість рідкого сплаву In-Bi дозволяють припустити існування малої кількості кластерів [200]. Згідно з результатами дослідження електропровідності розплавів In-Bi в них можливе існування впорядкованих областей [201] вміст яких може досягати 20% від складу еквіатомного сплаву [202].

Враховуючи зазначене вище, необхідне детальне вивчення структури розплавів, які в кристалічному стані формують хімічні сполуки є передумовою для розуміння і пояснення фізичних явищ, що відбуваються за температурних змін та інших термодинамічних параметрів [203].



Рис. 5.1. Структурні фактори рідкого InBi при різних температурах

Як бачимо з рис. 5.1., важливою особливістю структурних факторів сполуки InBi в рідкому стані є плече на правій вітці першого максимуму, яке добре видно за температур, які є близькими до лінії ліквідус. При вищих температурах розплаву це плече стає менш помітним. Наявність цього плеча вказує на існування залишкових ковалентних зв'язків у розплаві, що є

типовим не тільки для напівметалів та напівпровідників, а також і для багатьох розплавлених інтерметалічних сполук [204]. Зважаючи на кристалічну структуру сполуки InBi, яка містить шари атомів бісмуту та індію, можна припустити, що після плавлення деяка частина атомів бісмуту формує мікрообласті, які статистично розподілені в матриці рідкого індію. З іншої сторони, можливим є наявність хімічно впорядкованих кластерів InBi або In₂Bi в яких атоми зв'язані ковалентним зв'язком.

Відповідно до кластерної моделі рідини формування кластерної структури розплаву повинно супроводжуватися зменшенням щільності упаковки. Таке зменшення підтверджується залежністю висоти першого максимуму структурних факторів від температури (рис. 5.2.).



Рис. 5.2. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкого InBi

Як видно з рис. 5.2, висота першого максимуму СФ зменшується з температурою лінійно, хоча в інтервалі температур 500–550 К спостерігається незначне відхилення. Однією з можливих причин такого відхилення від лінійної поведінки може бути перебудова структури в рідкому стані у вказаному інтервалі температур.

Детальнішу інформацію про перетворення структури рідкої сполуки InBi можна отримати також на основі аналізу температурних залежностей міжатомних відстаней в межах ближнього порядку та координаційних чисел. Як бачимо з рисунків 5.3 і 5.4 найбільш імовірні міжатомні відстані і координаційні числа цього розплаву з підвищенням температури зменшуються.

Тільки середні арифметичні і середні квадратичні відстані між атомами характеризуються незначними відхиленнями від лінійної залежності в околі температур 600 – 650 К, хоча це відхилення є в межах точності експерименту і можна вважати, що міжатомні відстані не змінюються у всьому досліджуваному інтервалі температур.



Рис. 5.3. Залежність міжатомних відстаней рідкої сполуки InBi від температури



Рис. 5.4. Температурна залежність меж координаційних сфер (а) та координаційних чисел (б) рідкої сполуки InBi

Середня кількість найближчих сусідів (рис.5.4) мало змінюється з температурою а характеризується незначними флуктуаціями починаючи від температури плавлення до температури близько 600 К. Описані зміни основних структурних параметрів залежно від температури нами пояснено значною температурною стабільністю хімічно впорядкованих мікроугруповань атомів InBi.

Описані нами перетворення структури сполуки InBi в рідкому стані при нагріванні узгоджуються з припущеннями зробленими на основі результатів термодинамічних досліджень розплавів InBi [205, 206]. Зокрема, у цих дослідженнях встановлено існування кластерів стехіометричного складу, інтерметалідів InBi та In₂Bi, які одночасно існують у розплаві лише при температурі плавлення. Нагрівання розплавів зумовлює руйнування кластерів і формування одноріднішого структурного стану.

Вільний об'єм розрахований в межах першої координаційної сфери для рідкої сполуки InBi (рис.5.5) є більшим за аналогічні вільні об'єми для компонент сплаву. Такі значення вільного об'єму можуть бути зумовлені перерозподілом атомів між координаційними сферами в межах ближнього порядку. За межами першої координаційної сфери величина вільного об'єму збігається з його середніми значеннями. Особливістю температурної зміни вільного об'єму в межах ближнього порядку є та, що нагрівання розплаву веде до вирівнювання значень цієї величини в межах першої та другої координаційних сфер, що дає можливість встановити температуру переходу від кластерного до атомарного розчину. Для детальнішого аналізу розподілу вільного об'єму на атомному рівні було проведено реконструкцію атомної структури методом ОМК.



Рис. 5.5. Залежність вільного об'єму в межах ближнього порядку розплаву InBi від температури

В результаті реконструкції атомної структури сполуки InBi було отримано температурні залежності парціальних міжатомних відстаней (рис.5.6) та парціальних координаційних чисел (рис.5.7). На рис. 5.6 додатково наведено залежність парціальних міжатомних відстаней від температури у кристалічному стані поблизу точки плавлення. Як бачимо, після плавлення, відстані між атомами одного сорту r_{In-In} та r_{Bi-Bi} зменшуються, а відстані між атомами різного сорту r_{In-Bi} зростають. Така температурна залежність міжатомних відстаней після плавлення вказує на існування переважаючої взаємодії односортних атомів що підтверджує формування кластерів на основі бісмуту, як і було передбачено нами раніше.



Рис. 5.6. Залежність парціальних міжатомних відстаней сполуки InBi від температури

Крім того, зменшення парціальних відстаней між атомами г_{In-In} що відбувається в результаті плавлення (рис.5.6) та зростання парціальних координаційних чисел Z_{In-In} відразу після плавлення (рис.5.7) вказує на існування в розплаві угруповань на основі індію, в яких можлива невелика розчинність бісмуту на атомному рівні. Збільшення температури розплаву InBi веде до зменшення парціальних координаційних чисел Z_{In-In} і Z_{Bi-Bi} , в той час як парціальні координаційні числа Z_{In-Bi} зростають в процесі нагрівання в температурному інтервалі 525-650 К. Описані зміни основних структурних параметрів в процесі нагрівання розплаву можна пояснити збільшенням концентрації бісмуту в мікроугрупованнях на основі індію. Подальше нагрівання розплаву зумовлює його мікрогомогенізацію.



Рис.5.7. Залежність парціальних КЧ сполуки InBi від температури

Такі нетипові перетворення структури сполуки InBi в рідкому стані зумовлені нагріванням узгоджуються з попередньо отриманими висновками про термодинамічні особливості сплавів In-Bi [205, 206]. Так, в цих роботах вказується про наявність мікроугруповань стехіометричного складу, які близькі до сполук InBi та In₂Bi, які одночасно існують в сплаві після плавлення. Нагрівання сплаву зумовлює руйнування кластерів та гомогенізації розплаву, що також було встановлено в цих працях.

Отож, зменшення відстаней між атомами після плавлення і така ж зміна густини розплаву можемо інтерпретувати як наслідок збільшення незайнятого атомами об'єму в розплаві. Наше припущення базується на основних положеннях «діркової» теорії рідин Френкеля і моделлю вільного об'єму рідин, запропонованою Ейрінгом [207] та Тарнбаллом.



Рис.5.8. Температурна залежність відносного вільного об'єму та ступеня перекриття вписаних в порожнини сфер для розплаву InBi



Рис.5.9. Залежність вільного об'єму рідкої сполуки InBi від температури

На основі отриманих результатів реконструкції атомної структури, отриманих методом оберненого Монте-Карло, нами було обчислено вільний і флуктуаційний вільний об'єм розплавленої сполуки InBi залежно від температури (рис.5.8, 5.9).

Як бачимо на рисунку 5.9., залежність вільного об'єму від температури можна розділити на три ділянки: 400-500 К, 500-750 К і 750-850 К, в яких спостерігається різна швидкість його збільшення. Ці інтервали температур збігаються наближено з температурою перетворень структури, описаних нами вище.











Рис.5.10. Тривимірні зображення конфігурації атомів сполуки InBi за різних температур

Отож, як випливає з викладеного, на основі вивчення структури рідкої сполуки InBi методом дифракції рентгенівських променів та реконструкції

структури в широкому інтервалі температур встановлено механізм перетворення структури та температурні інтервали таких змін. Встановлено, що в результаті плавлення та при підвищенні температури до значень близько 525 К існують кластери з переважаючою взаємодією атомів одного сорту (рис. 5.10). Нагрівання розплаву зумовлює складні структурні зміни, які ведуть до утворення структурних одиниць, в яких області на основі In₂Bi та InBi змінюють одна одну. Такі структурні зміни зумовлюють зменшення відстаней між атомами та збільшення вільного об'єму (рис.5.11).



403 K



503 K



Рис.5.11. Переріз модельованої комірки сполуки InBi товщиною 5Å при різних температурах



Рис.5.12. Диференціальна функція розподілу порожнин за радіусами для сполуки InBi

Кількісний аналіз розподілу вільного об'єму можна зробити за допомогою диференціальних функцій розподілу порожнин за радіусами (рис. 5.12) [59]. З рисунка видно, що максимум цього розподілу відповідає 0,65 Å. Підвищення температури зумовлює лінійне збільшення радіуса найбільш імовірних порожнин (рис. 5.13), проте їхня відносна кількість зменшується, що видно з температурної залежності висоти функції розподілу.



Рис. 5.13. Залежність найбільш імовірних радіусів вписаних сфер у порожнини сполуки InBi від температури

5.2. Структура сплавів системи Co-Sn.

Дослідження сплавів Co-Sn мотивовано можливістю використання в якості високотехнологічних матеріалів. Як приклад, такі сплави можуть бути придатними для виробництва металевих стекол на основі Co-Sn [208], а також їх можна використати в якості анодних матеріалів в літій-іонних батареях [209 - 215].

Існує кілька робіт, присвячених дослідженню структури сплавів Sn-Co у рідкому стані [216 - 222]. На основі отриманих результатів автори припускають складну структуру рідких сплавів Sn-Co з існуванням різних структурних одиниць. Слід зазначити, що декілька систем на основі Co виявляють значні структурні перетворення при зміні складу сплаву в рідкому стані [220]. Подібні структурні аномалії приводять до відхилень структурночутливих властивостей від ідеальної поведінки. Зокрема, концентраційна залежність енергії активації в'язкої течії рідких сплавів Sn-Co схожа на криву ліквідусу фазової діаграми і демонструє несподіване збільшення поблизу евтектичної концентрації [223]; концентраційна залежність поверхневого натягу має негативне відхилення від закону Рауля при 1823 К [224]. Крім того, ентальпія змішування виявляє температурну залежність з більш негативними значеннями при нижчих температурах [225], хоча інші роботи не підтверджують це твердження [226227228229].

З іншого боку, є певні розбіжності в інтерпретації експериментальних даних. Наприклад, автор роботи [230] припустив існування асоційованих груп зі стехіометрією типу Co₂Sn, тоді як у роботі [218], вказується на утворення асоціатів типу Co₃Sn₂ які в основному впливають на структуру рідких сплавів Sn-Co. Згідно з [220], в розплавах Sn-Co наявні атомні координації з помітно різними міжатомними відстанями.

Нами було досліджено структуру розплавів Sn-Co у широкому діапазоні концентрацій при температурі 1473 К, яка є близькою до температури плавлення компонента з найвищою температурою плавлення [231]. У цьому випадку очікується наявність у розплавах структурних одиниць з хімічним ближнім порядком. Таким чином, на основі експериментальних результатів та модельних розрахунків вивчено зміни складу основних структурних одиниць при різних концентраціях сплавів.



Рис. 5.14. Фазова діаграма рівноваги системи Co-Sn

Експериментальні СФ для рідких сплавів $Sn_{100-x}Co_x$ з різним вмістом кобальту мають нетиповий для простих рідин профіль (рис. 5.15). Зокрема, головний пік є низьким, широким і виявляє тонку структуру порівняно з СФ компонентів. Внаслідок існування кількох інтерметалічних сполук атомна структура сплавів Sn-Co в межах ближнього порядку повинна суттєво залежати від концентрації компонентів як у твердому, так і в рідкому стані, що, очевидно, спостерігається в СФ при різному вмісті компонентів.



Рис. 5.15. Структурні фактори для рідких сплавів Sn-Co

Розщеплення широкого основного максимуму СФ рідких сплавів Sn-Co на два підмаксимуми при деяких концентраціях є одним із підтверджень складної структури досліджуваних сплавів. Перший підмаксимум відповідає основному максимуму СФ рідкого Sn, тоді як другий відповідає положенню основного максимуму СФ для рідкого кобальту. У цьому випадку структуру ближнього порядку в рідких сплавах Sn-Co неможливо описати статистичним розподілом атомів, і, швидше за все, можна трактувати як суміш різного роду структурних одиниць у рідкому стані.

Враховуючи існування хімічних сполук у досліджуваній системі та враховуючи екзотермічну поведінку інтегральної ентальпії змішування з

точкою мінімуму близько 60 ат.% Со [225], можна припустити існування комплексів (кластерів) з подібним хімічним впорядкуванням в рідкому стані. Слід також зазначити, що серед усіх існуючих сполук лише сполука Co_3Sn_2 плавиться конгруентно і є найбільш стабільною сполукою в системі. Як випливає зі структурних досліджень таких сполук, хімічне впорядкування зберігається при плавленні. Тому можна припустити, що ця сполука впливатиме на структуру сплавів Sn-Co у рідкому стані. Відповідно, сплав, який відповідає сполуці Co_3Sn_2 , ділить фазову діаграму на дві частини. Перша частина – це діаграма евтектичного типу, а друга – евтектичного типу з фазами, які плавляться неконгруентно. Таким чином, ми розглядаємо структуру досліджуваних рідких сплавів відповідно до згаданої особливості фазової діаграми.



Рис. 5.16. Структурні фактори для рідких сплавів $Co_{50}Sn_{50}$, $Co_{60}Sn_{40}$ та $Co_{79.5}Sn_{20.5}$ та дифракційна картина для кристалічної сполуки Co_3Sn_2

Рідкий сплав Со_{79.5}Sn_{20.5} відповідає евтектичному складу, який у кристалічному стані складається з чистого кобальту та фази Со₃Sn₂. Відповідно самоасоційованої моделі розплавів. рідка ЛО евтектика складається з кластерів зі структурою, що відповідає фазам, утвореним згідно евтектичної реакції $L \rightarrow Co + Co_3 Sn_2$. Згідно з роботою [221] у рідкому сплаві Со_{79 5}Sn_{20 5} у діапазоні температур 1423-1623 К існують кластери типу β-Co₃Sn₂ та β-Co. Тому ми порівняли структурні фактори рідких сплавів Со₅₀Sn₅₀, Со₆₀Sn₄₀ та Со_{79.5}Sn_{20.5} з дифракційною картиною кристалічної сполуки Co₃Sn₂ (рис. 5.16). Як видно з цього рисунка, порівняння показує хороше узгодження між положеннями першого максимуму структурних факторів та дифракційними максимумами сполуки Co₃Sn₂. Це дозволило припустити, що хімічно впорядковані одиниці зі структурою близькою до сполуки Co₃Sn₂ впливають на структуру розплавів в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій.

Додаткову інформацію про структуру ближнього порядку розплавів можна отримати з аналізу функцій радіального розподілу рідин, яка дає змогу оцінити розподіл атомів за координаційними сферами в розплаві. За умови, що в рідкому стані існують групи атомів (кластери) в межах яких зберігаються основні риси структури інтерметалічних сполук в кристалічному стані, то порівняння відповідних функцій атомного розподілу дає змогу ідентифікувати приналежність кластерів в рідині до певного атомного впорядкування в кристалічному стані.

Нами було проаналізовано функції радіального розподілу атомів для сплавів системи Sn-Co на предмет їхньої кореляції з аналогічними функціями для кристалічних сполук [232]. Широкий асиметричний перший максимум функції радіального розподілу (рис. 5.17) та її складний характер поза першою координаційною сферою підтверджує складну структуру досліджуваних сплавів. Згідно з [231] у рідких сплавах Co-Sn з концентрацією 40 і 77,7 ат.% Sn зберігаються мікронеоднорідні області за температури 1473 К. З огляду на це, нами було проведено більш детально рентгеноструктурні дослідження рідких сплавів Co₆₀Sn₄₀ та Co₂₂Sn₇₈ за різних температур, щоб дослідити можливість структурних перетворень за умови зміни температури. Ми припускаємо, що мікрообласті (кластери), що мають атомні розташування, подібні ло структури кристалічних сполук, Цe зберігатимуться i після плавлення. справедливо, зокрема, ДЛЯ мікрообластей зі структурою, подібною до кристалічної сполуки Co₃Sn₂ у $Co_{60}Sn_{40}$. сплаву Co₂₂Sn₇₈ сплавах Для очікується або існування мікрообластей типу CoSn₂, або CoSn, оточених атомами Sn, що сумарно відповідають середньому складу рідкого сплаву Со₂₂Sn₇₈. Для перевірки нашого припущення функції радіального розподілу $4\pi r^2 \rho(r)$ порівнювали з радіусами координаційних сфер та координаційних чисел інтерметалідів.

На рис. 5.17 порівнюються функції радіального розподілу для рідких сплавів Co₆₀Sn₄₀ та Co₂₂Sn₇₈ за різних температур зі значеннями координаційних чисел для кристалічних сполук Co₃Sn₂ та CoSn.



Рис. 5.17. Функції радіального розподілу рідких сплавів $Co_{60}Sn_{40}$ (a) та $Co_{22}Sn_{78}$ (b) та розподіл координаційних чисел для кристалічних сполук Co_3Sn_2 та CoSn

Порівняння положення основних максимумів функцій радіального розподілу з розподілом координаційних чисел кристалічних сполук свідчить про деяку атомну перебудову сплавів після плавлення. Зокрема, розташування атомів у першій координаційній сфері в рідкій фазі нагадує координаційні багатогранники, які існують В кристалічному стані. Незважаючи структурні зміни після на плавлення. положення координаційних сфер, як правило, узгоджуються в кристалічному стані з їх положеннями в рідкому стані, що вказує на деяку кореляцію між рідкою та кристалічною структурами. Більш чітко ця кореляція спостерігається для сплаву Со₆₀Sn₄₀, що вказує на незначну перебудову ближнього порядку при плавленні. У той же час у сплаві Co₂₂Sn₇₈ під час плавлення відбуваються більш складні структурні зміни. Як ми бачимо з рис. 5.17. б, для цього сплаву збіг координаційних спостерігається менший сфер рідкому V та кристалічному станах у порівнянні з розплавом концентрації Co₆₀Sn₄₀. Однак, як було згадано вище, згідно з фазовою діаграмою, нижче лінії ліквідус знаходиться кристалічна сполука CoSn та рідкий розчин Sn (Co), тому можна припустити, що мікрообласті з атомним впорядкуванням, подібним до структури сполуки CoSn, залишаються після плавлення цього сплаву. Таким чином, під час плавлення формується унікальна структура сплаву Co₂₂Sn₇₈ у рідкому стані, що впливає на структуру розплавів у системі Co-Sn в діапазоні 40-100 ат.% олова.

Як видно з рис. 5.17, положення основного піку функції радіального розподілу для розплаву $Co_{60}Sn_{40}$ дорівнює 3,07 Å. Під час нагрівання від 1453 до 1473 К ця величина зміщується в бік менших значень. Подібним чином, при нагріванні рідкого сплаву $Co_{22}Sn_{78}$ до 1273 К основний максимум функції радіального розподілу зміщується з 3.32 до 3.24 Å. Такі зміни міжатомних відстаней можна пояснити руйнуванням хімічно впорядкованих атомних областей при нагріванні. Густина розплаву в цьому випадку зменшується за рахунок збільшення вільного об'єму, характерного для багатьох розплавлених металів і сплавів. У той же час поведінка другого максимуму функції радіального розподілу розплаву $Co_{22}Sn_{78}$ виявляє нетиповий характер для рідких металів. А саме, існує підмаксимум, положення якого збігається з положенням деяких координаційних сфер для кристалічної сполуки CoSn на відстані 4,5 Å. Цей факт додатково підтверджує наше припущення про існування у розплаві Co₂₂Sn₇₈ хімічно впорядкованих мікрообластей з атомним розташуванням, подібним до структури інтерметаліду CoSn.

Профіль парціальних структурних факторів S_{Sn-Co}(k), які отримали оберненим методом Монте-Карло, дає змогу оцінити ступінь асоціації атомів різного типу. На рис. 5.18 показано парціальні СФ рідких сплавів Co-Sn порівняно з дифракційною картиною для кристалічної сполуки Co₃Sn₂. Як бачимо, якщо вміст олова в розплавах менше 50%, положення основних парціальних структурних максимумів факторів S_{Co-Sn}(k) збігаються з рефлексами кристалічної сполуки, що вказує на існування в розплаві кластерів з хімічним ближнім порядком Co₃Sn₂. Зі збільшенням вмісту олова вплив хімічно впорядкованих атомних груп на структуру сплавів стає Переважаючу взаємодію різних видів атомів підтверджує меншим. зменшення середніх міжатомних відстаней г_{Sn-Co} порівняно з сумою радіусів Sn i Co (рис. 5.19).



Рис. 5.18. Парціальні структурні фактори для рідких сплавів Co-Sn та дифракційна картина кристалічної сполуки Co₃Sn₂



Рис. 5.19. Концентраційна залежність міжатомних відстаней для рідких сплавів Co-Sn

Для підтвердження гіпотези про утворення груп (кластерів) хімічного впорядкування типу Co₃Sn₂ у розплавах Co-Sn розраховано структурні фактори розплавів у рамках моделі незалежного розсіювання. Згідно з цією моделлю інтенсивність розсіювання рентгенівських променів сплавом дорівнює зваженій сумі розсіяних інтенсивностей компонентів сплаву

$$I_a = c_1 I_1 + c_2 I_2$$

де I_a , I_1 та I_2 - інтенсивності розсіювання рентгенівських променів; c_1 , c_2 - концентрація компонентів сплаву. Використовуючи це співвідношення, ми можемо розрахувати структурні фактори сплаву:

$$S(k) = c_1 K_1^2 S_1(k) + c_2 K_2^2 S_2(k),$$

де $K_1^2 = \frac{F_1^2(k)}{c_1 F_1^2(k) + c_2 F_2^2(k)}, \quad K_2^2 = \frac{F_2^2(k)}{c_1 F_1^2(k) + c_2 F_2^2(k)}$ - розсіювальні здатності

компонентів сплаву; F₁, F₂ - коефіцієнти атомного розсіювання.

Результати розрахунків показані на рис. 5.15. Розрахунки проводили, виходячи з того, що структура розплавів, що містять менше 40 ат.% олова,

формується на основі кластерів кобальту та областей хімічного впорядкування типу Co_3Sn_2 . На структуру сплавів з більшим вмістом олова, очевидно, впливають хімічно впорядковані кластери Co_3Sn_2 та розчин із складом $Co_{22.3}Sn_{77.7}$ для розплавів $Co_{50}Sn_{50}$ або $Co_{33.3}Sn_{67.7}$, а також кластери на основі Sn для рідкого сплаву $Co_{10}Sn_{90}$.

Відповідно до рис. 5.15 розраховані криві добре узгоджуються з експериментальними даними. Слід зазначити, що розрахована крива для евтектичного сплаву добре узгоджується з експериментальним структурним фактором, припускаючи вищу розчинність Со в структурних одиницях типу Со₃Sn₂ порівняно з кристалічним інтерметалідом. Ця розчинність досягає значень близько 70 ат.%, що є близьким до складу Co₂Sn. Це припущення випливає з того факту, що стехіометричний діапазон сполуки Co₃Sn₂ розширюється і зміщується в сторону кобальту на фазовій діаграмі при наближенні до точки плавлення. Розрахунок інших структурних факторів грунтувався на припущенні, що склад кластерів типу Co₃Sn₂ відповідає стехіометрії $Co_{0.6}Sn_{0.4}$. Беручи хорошу узгодженість до уваги експериментальних СФ з розрахунковими, 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 5.1.

Кластери Сплави	Со	Co ₃ Sn 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 _{33.3} Sn _{67.7}	_	0.7	0.3	_
Co ₁₀ Sn ₉₀	_	_	0.04	0.96

Таблиця 5.1. Кластерний склад рідких сплавів Co-Sn у рамках моделі незалежного розсіювання.

На переважаючу взаємодію атомів різного сорту можуть вказувати також осциляції функцій g_{cc}(r) (рис. 5.20). Парціальні кореляційні функції, $g_{cc}(r)$, для досліджуваних сплавів розраховували за допомогою формалізму Бхатіа-Торнтона. Від'ємні значення $g_{cc}(r)$ вказують відстані на 3 переважаючою взаємодією між різними видами атомів, тоді як додатні значення відповідають переважаючим взаємодіям між однаковими видами атомів. Розраховані нами парні кореляційні функції $g_{cc}(r)$ характеризується глибоким мінімумом близько 2,56 Å і 2,76 Å для Co₆₀Sn₄₀ та Co_{22,3}Sn_{77,7} відповідно, що сильно пов'язане з хімічним впорядкуванням між атомами різного типу.



Рис. 5.20. Парні кореляційні функції Бхатіа-Торнтона $g_{cc}(r)$ для рідких сплавів $Co_{60}Sn_{40}$ (а) та $Co_{22.3}Sn_{77.7}$ (б)

Підсумовуючи вищесказане, можемо стверджувати, що асиметрія основного максимуму структурних факторів для рідких сплавів Со-Sn вказує на існування неоднорідної структури ближнього порядку. Розміщення атомів цих сплавів у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій можна описати в рамках моделі незалежного розсіювання. Згідно з цією моделлю, структура розплавів, що містять менше 40 ат.% олова формується кластерами кобальту та хімічно впорядкованих областей типу Co₃Sn₂. На структуру сплавів з більшим вмістом олова впливають хімічно впорядковані кластери Co₃Sn₂ та

розчин із складом $Co_{22.3}Sn_{77.7}$ для розплавів $Co_{50}Sn_{50}$ або $Co_{33.3}Sn_{67.7}$ а також кластери олова для рідкого сплаву $Co_{10}Sn_{90}$.



Рис. 5.21. Залежність межі першої та другої координаційних сфер для розплавів Co-Sn від вмісту олова



Рис.5.22. Концентраційна залежність координаційних чисел в першій та другій координаційних сферах для розплавів Co-Sn

Заслуговує на увагу аналіз концентраційних залежностей межі першої та другої координаційних сфер а також відповідних координаційних чисел. Як бачимо з рисунків 5.21 та 5.22 для цих залежностей характерні локальні мінімуми в межах першої координаційної сфери та стрибкоподібна зміна вказаних структурних параметрів в межах другої координаційної сфери. Локальні мінімуми в межах першої координаційної сфери співпадають зі складом кластерів які відповідальні за формування сплавів проміжних концентрацій. Мінімальні значення межі координаційних сфер та координаційних чисел вказує на більшу щільність атомного пакування для сплавів Со₆₀Sn₄₀ та Со₂₂Sn₇₈.

У відповідності до змін структурних параметрів в межах перших координаційних сфер спостерігаються аналогічні зміни вільного об'єму (рис. 5.23). 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 більш щільним упакуванням кластерів в розплаві та зменшенням частки міжкластерних областей. Всі перераховані 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 широкої зони міжкластерних областей з більшою часткою вільного об'єму.



Рис.5.23. Залежність вільного об'єму в межах ближнього порядку для розплавів Co-Sn

За результатами реконструкції структури розплавів системи Co-Sn було обчислено частку вільного об'єму в рамках діркової теорії (рис. 5.24) та диференціальні функції розподілу загального та парціального вільного об'єму (рис. 5.25). Значна відмінність між значеннями вільного об'єму, обчисленими за результатами вимірювання густини та відповідно до методу вписаних сфер, свідчить про наявність порожнин великого розміру, в яких вписані сфери накладаються. Вказана особливість характерна для всього концентраційного інтервалу досліджених розплавів і може бути зумовлена наявністю мікрообластей В розплаві хімічно впорядкованих 3i стехіометричним складом близьким до Co₃Sn₂. В результаті значної взаємодії між атомами різного сорту, в розплавах цієї системи відбувається формування щільних кластерів, а теплове розширення веде до утворення великих порожнин.



Рис.5.24. Концентраційна залежність відносного вільного об'єму для розплавів Co-Sn, розрахованого в рамках діркової теорії



Рис. 5.25. Диференціальні функції розподілу загального та парціального відносного вільного об'єму для розплавів системи Co-Sn

Аналіз розподілу парціального вільного об'єму вказує на тенденцію до його зростання при збільшенні вмісту олова в розплаві. В цьому випадку вільний об'єм атомів олова зростає швидше ніж кобальту. На нашу думку, зростання вільного об'єму можна пояснити в межах моделі твердих сфер, відповідно до якої, збільшення частки сфер великого розміру (Sn), зумовлює зростання вільного об'єму.
5.3. Структура доевтектичних сплавів системи Al-Cu

Фазова діаграма бінарних сплавів Al-Cu досить складна і містить як сплави евтектичного типу так і інтерметалічні сполуки [233 - 237]. Наявність твердого розчину в доевтектичних сплавах та інтерметалічної сполуки Al₂Cu сильно впливає на властивості цих сплавів у кристалічному та рідкому станах [238-241]. Оскільки в більшості випадків методологія отримання металевих виробів вимагає плавлення металу або сплаву з подальшою кристалізацією, вивчення їх структури та властивостей у рідкому стані є актуальним завданням. Дослідження структури та властивостей сплавів Al-Cu у рідкому стані експериментальними методами [242 - 244] та методами комп'ютерного моделювання [245 - 251] дозволило зробити висновок про неоднорідну їх будову. Цей висновок зроблений головним чином з аналізу структурних факторів для рідкого евтектичного сплаву та сплаву з концентрацією, що відповідає інтерметалічним сполукам. В результаті дослідження структури виявлено передмаксимум зліва від основного максимумуму структурного фактора [243, 252]. Ще однією особливістю структурного фактора сплаву Al_{66 7}Cu_{33 3} є асиметрія другого піку при положенні хвильового вектора 5.3Å⁻¹.

Тобто, як випливає з попередніх досліджень структура ближнього порядку розплавів системи Al-Cu визначається як розмірним фактором так і термодинамікою міжатомної взаємодії виявляючи значне відхилення від ідеальності, особливо для сплавів з більшим вмістом міді.

Аналіз профілю структурних факторів для доевтектичних сплавів Al-Cu (рис. 5.26, 5.27) свідчить про значну трансформацію ближнього порядку за зміни температури від точки ліквідусу до температури на 300 К вище плавлення. Зокрема, суттєва зміна висоти, положення та ширини першого та другого максимумів СФ вказує на топологічне розупорядкування атомного розподілу. Як відомо, відповідно до моделі твердих сфер, зменшення висоти першого максимуму та збільшення його ширини обумовлене зменшенням щільності упаковки розплаву, а відповідно і збільшенням вільного об'єму. Вказані зміни корелюють з температурною залежністю густини розплавів Al_{1-x}Cu_x.



Рис. 5.26. Структурні фактори розплавів Al₉₈Cu₂ для різних температур

Подібні структурні зміни спостерігаються і для сплавів з різним вмістом міді за температури на 20К вище точки плавлення. Як бачимо, (рис. 5.28) збільшення концентрації міді в доевтектичних розплавах системи Al_{1-x}Cu_x веде до зменшення висоти першого максимуму структурних факторів, збільшення їх ширини та зміщення положення максимумів в сторону більших хвильових векторів.



Рис. 5.27. Структурні фактори розплавів Al₉₀Cu₁₀ для різних температур



Рис. 5.28. Структурні фактори розплавів Al_{1-x}Cu_x при температурах поблизу точки плавлення

Зміна положення максимумів структурних факторів зумовлена зміною міжатомних відстаней найбільш імовірних досліджуваних розплавів (рис. 5.29.). Підвищення температури розплавів з вмістом міді до 10 ат. % супроводжується зменшенням найбільш імовірних міжатомних відстаней. Для сплавів евтектичної концентрації така зміна носить протилежний характер. Більше того, у випадку, коли вміст міді в сплаві становить 2 ат. % на температурній залежності міжатомних відстаней існує мінімум при перегріві на 190 К вище плавлення. Для сплаву Al₉₅Cu₅ спостережено тенденцію до перегину температурної залежності міжатомних відстаней за температури 290 К вище плавлення, а для сплаву Al₉₀Cu₁₀ такого мінімуму на температурній залежності не виявлено. Хоча, можна припустити наявність перегину за значно вищих температур.



Рис. 5.29. Температурні залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней розплавів Al_{1-x}Cu_x

Аналогічні зміни найбільш імовірних міжатомних відстаней були виявлені нами і для деяких інших систем [56], для яких було показано, що відстаней зменшення міжатомних може відбуватися одночасно зi зменшенням числа найближчих сусідів (рис. 5.30.), а теплове розширення та зменшення густини таких сплавів зумовлене збільшенням вільного об'єму, величина якого зазнає флуктуацій в межах сплаву. Для сплаву Al-Cu евтектичної концентрації спостережено збільшення міжатомних відстаней у всьому досліджуваному інтервалі температур. Синхронно зі зменшенням найбільш імовірних міжатомних відстаней для доевтектичних сплавів відбувається зменшення координаційних.



Рис. 5.30. Залежність координаційних чисел розплавів Al_{1-x}Cu_x від температури

У зв'язку з цим, можемо припустити, що при малому вмісті міді вона буде в основному розчинятися в кластерах алюмінію і, за рахунок меншого атомного радіуса міді порівняно з алюмінієм ($r_{Cu}=1,28$ Å; $r_{AI}=1,43$ Å), зменшуватимуться найбільш імовірні міжатомні відстані. У випадку евтектичної концентрації, коли більш істотною стає хімічна взаємодія, що в кристалічному стані веде до формування сполуки Al₂Cu, розплав являє собою не атомарний розчин, а розчин на основі кластерів зі структурою типу алюмінію та хімічно впорядкованих областей. Зважаючи на зменшення висоти першого максимуму та збільшення його ширини при збільшенні вмісту міді в розплавах, можемо стверджувати про зменшення розміру кластерів і перехід більшої частини атомів у міжкластерну область з меншим ступенем топологічного впорядкування.



Рис. 5.31. Атомні конфігурації для деяких до евтектичних розплавів системи Al_{1-x}Cu_x

Аналіз комп'ютерних моделей розплавів $Al_{1-x}Cu_x$ (рис. 5.31) дав змогу встановити близький до статистичного розподіл атомів міді для сплавів $Al_{98}Cu_2$ і $Al_{95}Cu_5$ та їхню асоціацію в кластери по 2-3 атоми у випадку коли вміст міді сягав більше 10 ат. %. Крім того, було встановлено, що додавання міді до алюмінію веде до зменшення парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней r_1^{Al-Al} та r_1^{Al-Cu} (рис. 5.32) в інтервалі концентрацій менше 5 та більше 10 ат.% міді. В інтервалі концентрацій від 5 до 10 ат.% міді парціальні відстані майже не змінюються. Причиною вказаної концентраційної залежності міжатомних відстаней може бути ефект пов'язаний з розчиненням міді в кластерах на основі алюмінію в першому інтервалі концентрацій та утворення хімічно впорядкованих структурних одиниць в інтервалі концентрацій 10-17 ат. % міді. В проміжній області концентрацій відбувається лише збільшення кількості кластерів на основі алюмінію в яких розчиняється мідь.



Рис. 5.32. Концентраційні залежності парціальних міжатомних відстаней між атомами алюмінію та алюмінію з міддю

Значення парціальних координаційних чисел (рис. 5.33) також вказують на близький до статистичного розподілу атомів в доевтектичних розплавах системи $Al_{1-x}Cu_x$ при невеликому вмісті міді у сплаві і на асоціацію атомів міді в групи по 2-3 атоми при її вмісті в розплавах в кількості 10-17 ат. %. Слід зауважити також, що для сплаву $Al_{98}Cu_2$ функція розподілу координаційних чисел Z^{Cu-Al} має плато в області 10-12 атомів, що свідчить про наявність в розплаві атомних конфігурацій зі структурою близькою за типом до структури алюмінію ($Z^{Al}=11,5$) та міді ($Z^{Cu}=11,3$) в рідкому стані.



Рис. 5.33. Розподіл парціальних координаційних чисел для до евтектичних сплавів системи Al_{1-x}Cu_x



Рис. 5.34. Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер для розплавів Al_{1-x}Cu_x



Рис. 5.35. Залежність координаційних чисел в межах першої та другої координаційних сфер для розплавів Al_{1-x}Cu_x від ступеня перегріву відносно лінії ліквідус

Для встановлення кореляції вільного об'єму зі структурою ближнього порядку в доевтектичних сплавах Al_{1-x}Cu_x було проаналізовано залежність межі першої та другої координаційних сфер а також координаційних чисел від ступеня перегріву сплаву вище лінії ліквідус (рис. 5.32, 5.33). Спільною рисою вказаних залежностей є зменшення параметрів r та Z у всьому температурному інтервалі при якому проводили дослідження. Крім того, можна помітити, що для деяких сплавів існує тенденція до збільшення вказаних параметрів при перегріві на 200-300К вище лінії ліквідус. Іншою характерною рисою описаних температурних залежностей межі першої та другої координаційних сфер та координаційних чисел є їхня синхронна зміна у всьому інтервалі температур. Вказана особливість може свідчити про перебудову структури ближнього з тенденцією до її ущільнення. Проте, збільшення відносного вільного об'єму в межах перших координаційних (рис. 3.36) сфер не підстверджує цього припущення. З аналізу температурних залежностей вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер розплавів Al_{1-x}Cu_x доходимо висновку, що його зростання разом зі зменшенням основних структурних параметрів можливе у випадку такої перебудови атомів в межах ближнього порядку при якій зменшення координаційного числа відбувається за рахунок утворення «вакансій» в перших координаційних сферах, що і зумовлює зменшення радіуса координаційних сфер.



Рис. 5.36. Температурна залежність відносного вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для доевтектичних сплавів Al_{1-x}Cu_x



Рис. 5.37. Температурна залежність середнього відносного вільного об'єму в межах ближнього порядку та твердосферного вільного об'єму для доевтектичних сплавів Al_{1-x}Cu_x



Рис. 5.38. Диференціальні функції розподілу вільного об'єму для до евтектичних розплавів системи Al-Cu

Трансформація вільного об'єму в межах перших координаційних сфер зі зміною концентрації сплавів та температури корелює з отриманими розподілами вільного об'єму який припадає на атом. Як бачимо, (рис. 5.38) для досліджених сплавів загальний вільний об'єм, та парціальні його значення для алюмінію майже співпадають і неістотно змінюються зі зміною складу сплаву та температури. Суттєвіші зміни вільного об'єму простежуємо для атомів міді. У випадку вмісту міді 2 ат% мінімальні значення вільного об'єму складають $0,25V_{ar}$, тоді як за збільшення її вмісту в сплаві мінімальні значення вільного об'єму, що припадають на атом міді зменшуються. Таким чином, зменшення вільного об'єму в межах перших координаційних сфер зумовлене зменшенням вільного об'єму для атомів міді, що можна пояснити формуванням груп атомів Al_nCu_m з хімічним ближнім порядком, що сприяє зростанню щільності атомного упакування.

5.4. Система Al- Ni - Si

Особливе місце серед конструкційних та функціональних матеріалів займають алюмінієві сплави, серед яких значний інтерес заслуговують сплави евтектичного складу Al_{0.878}Si_{0.122}. Результати дослідження цієї евтектики методом дифракції рентгенівських променів [253-256], нейтронів [257, 258] та методом молекулярної динаміки[259] вказують на те, що в рідкому стані вона складається мікрообластей збагачених алюмінієм та кремнієм. З підвищенням температури кластери на основі кремнію руйнуються, в результаті чого він входить в розчин на основі алюмінію.

Лля покращення властивостей сплавів Al-Si ïχ модифікують натрієм[260], стронцієм [261], міддю, магнієм або нікелем [262]. В результаті модифікації структурні одиниці евтектики подрібнюються, що веде до покращення механічних властивостей та текучості [263 - 265], що є важливим при ливарному виробництві. При додаванні мікро- або наночастинок до евтектики відбуватимуться зміни властивостей за рахунок їх часткового розчинення в матриці та взаємодії з нею нерозчинених кристалічних Встановлено, що нікель в основному змінює властивості частинок. алюмінію, формуючи сполуки, стронцій подрібнює евтектичного а евтектичний кремній [266].

Дослідження структури сплавів Al-Ni та Ni-Si в рідкому стані [267 - 269] вказують на існування проміжного порядку внаслідок взаємопроникнення ікосаедричних кластерів один в одного. Існування проміжного порядку виявляється в появі передмаксимуму структурного фактора.

Проте, дослідженню структури потрійних сплавів Al-Ni-Si в рідкому стані, не кажучи вже про кореляцію атомної структури з вільним об'ємом, не приділяли достатньої уваги. У зв'язку з цим, нами було вивчено трансформацію структури та вплив нікелю на поведінку вільного об'єму потрійних сплавів Al-Ni-Si, базовою складовою яких є евтектика Al_{0.878}Si_{0.122} [270].

Основною особливістю евтектичного розплаву Al_{0.878}Si_{0.122} близько до температури плавлення (рис. 5.39) є розщеплення другого максимуму СФ в той час, коли перший максимум є майже симетричним. За вищих температур другий максимум СФ стає симетричним.



Рис. 5.39. Структурні фактори для розплавів Al_{0,878}Si_{0,122}

При додаванні нікелю до цієї евтектики спостерігаються значні зміни профілю структурного фактору (рис. 5.40) що свідчить про істотні структурні зміни. Для потрійних сплавів Al-Ni-Si характерні значні зміни профілю СФ, що зумовлено збільшенням ступеня мікронеоднорідності за рахунок переважаючої взаємодії між атомами Al-Ni та Ni-Si



Рис. 5.40. Структурні фактори для розплавів (Al_{0,88}Si_{0,12})_{1-x}Ni_x

На можливу переважаючу взаємодію атомів нікелю з алюмінієм та кремнієм вказують залежності висоти першого максимуму СФ та середніх міжатомних відстаней для різного складу сплавів за температур до 100 К вище плавлення (рис. 5.41).



Рис. 5.41. Концентраційна залежність основних структурних параметрів розплаву (Al_{0,88}Si_{0,12})_{1-x}Ni_x при різних температурах

Для детальнішого аналізу структури досліджуваних сплавів проводили моделювання структури оберненим методом Монте-Карло. В результаті моделювання було отримано значення парціальних міжатомних віддалей (табл. 5.2) та парціальних координаційних чисел (рис. 5.42, 5.43).

Таблиця 5.2. Значення парціальних міжатомних віддалей досліджуваних сплавів.

	r _{Al-Al} , Å	r _{Al-Si} , Å	r _{Si-Si} , Å	r _{Al-Ni} , Å	r _{Si-Ni} , Å	r _{Ni-Ni} , Å
Al _{0,878} Si _{0,122}	2.82	2.89	2.85		_	
Al _{0,71} Ni _{0.20} Si _{0,09}	2.56	2.62	2.56	2.70	2.74	2.80

Як бачимо з таблиці 5.2, парціальні міжатомні віддалі евтектичного сплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ r_{Al-Al} рівні міжатомним віддалям для чистого алюмінію, тоді як відстані r_{Si-Si} більші від міжатомних віддалей чистого кремнію (2,50 Å). Додавання нікелю до евтектичного розплаву зумовлює зменшення міжатомних відстаней r_{Al-Al} , r_{Si-Si} та r_{Al-Si} . Міжатомні віддалі r_{Al-Al} та r_{Al-Ni} набувають значень близьких до парціальних віддалей в подвійних сплавах $Al_{0.9}Ni_{0.1}$ [267].



Рис. 5.42. Імовірність парціальних координаційних чисел в розплаві Al_{0,88}Si_{0,12}

З аналізу атомної конфігурації в рідкій евтектиці $Al_{0,88}Si_{0,12}$ (рис. 5.43, а)та парціальних координаційних чисел (рис. 5.42) можемо зробити висновок про те, що в розплаві $Al_{0,88}Si_{0,12}$ поблизу температури плавлення кожен атом алюмінію в середньому оточений 9,4 атомами алюмінію та 1,4 атомами кремнію, формуючи, таким чином області збагачені алюмінієм, а кожен атом кремнію оточений 10,2 атомами алюмінію та 1,2 атомами кремнію, що свідчить про розчинення кремнію в структурних одиницях на основі алюмінію.



Рис. 5.43 Конфігурації атомів рідких сплавів Al_{0,88}Si_{0,12} (а) та Al_{0,71}Ni_{0.20}Si_{0,09} (б)

Додавання нікелю до розплаву $Al_{0,88}Si_{0,12}$ змінює оточення алюмінію та кремнію (рис. 5.44, а). Зокрема, зменшується число найближчих сусідів Al-Al з 9,4 до 7,9 та майже не змінюється координаційне число Si-Si з 1,2 до 1,3. Нікель в розплаві ($Al_{0,88}Si_{0,12}$)_{0.8}Ni_{0.2} оточений в основному алюмінієм що вказує на формування хімічно впорядкованих областей та переважаючу взаємодію різносортних атомів. Проте, зважаючи на велике значення координаційного числа Al-Al, в розплаві також існують мікрообласті на основі алюмінію.



Рис. 5.44. Імовірність парціальних координаційних чисел в розплаві $Al_{0,71}Ni_{0.20}Si_{0,09}$

Особливої уваги заслуговує аналіз зміни радіуса координаційних сфер та координаційних чисел залежно від вмісту нікелю в розплавах системи Al-Ni-Si (рис. 5.45, 5.46). Як бачимо, збільшення вмісту нікелю веде до зростання першого координаційного числа при майже незмінних значеннях межі першої координаційної сфери. Вказана особливість може бути зумовлена заміщенням алюмінію атомами нікелю, що у випадку появи ковалентної взаємодії між алюмінієм та нікелем приведе до зменшення міжатомних відстаней та збільшення координаційного числа, що веде до зменшення вільного об'єму за рахунок ущільнення розплаву. На противагу змінам основних структурних параметрів у першій координаційній сфері радіус та координаційне число в межах другої координаційної сфери зменшуються у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій. Однак, за рахунок повільнішого зменшення координаційного числа, порівняно з координаційної сфери, вільний об'єм радіусом межах другої В координаційної сфери також зменшується.



Рис. 5.45. Залежність межі першої та другої координаційних сфер від вмісту нікелю в сплавах Al- Ni -Si



Рис. 5.46. Залежність координаційних чисел в межах першої та другої координаційних сфер від вмісту нікелю в сплавах Al- Ni -Si



Рис. 5.47. Залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер від вмісту нікелю в сплавах Al- Ni-Si

Особливістю вільного об'єму в межах ближнього порядку є те, що його значення є меншими порівняно з середнім вільним об'ємом розрахованим за значеннями макроскопічної густини сплаву (рис. 5.47). Це свідчить про те, що більша частина вільного об'єму в сплавах Al- Ni-Si зосереджена за межами перших координаційних сфер, де ступінь атомного впорядкування є нижчою.



Рис. 5.48 Конфігурації атомів рідких сплавів Al_{0,88}Si_{0,12} (а) та Al_{0,71}Ni_{0.20}Si_{0,09} (б) товщиною 5Å

Встановлені особливості зміни вільного об'єму залежно від вмісту нікелю можна зрозуміти з аналізу атомних конфігурацій розплавів (рис. 5.48)

та диференціальних функцій його розподілу (рис. 5.49). Як бачимо, для рідкої евтектики Al_{0,88}Si_{0,12} характерна наявність порожнин великого розміру, співмірним з атомним об'ємом. Найбільш імовірні значення вільного об'єму в цьому випадку знаходяться в межах 50-65% від атомного об'єму.



Рис. 5.49 Диференціальні функції розподілу вільного об'єму для розплавів $Al_{0,88}Si_{0,12}$ (а) та $Al_{0,71}Ni_{0.20}Si_{0,09}$ (б) за температури T_L+5K

Як випливає з наших розрахунків, 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 нікелю на структуру розплавів системи Al-Si.

Висновки до розділу 5.

- Показано, що при плавленні та нагріванні рідкої сполуки InBi до температури приблизно 525 К існують кластери із переважною взаємодією атомів одного типу. Підвищення температури зумовлює структурні перетворення, які ведуть до утворення структурних одиниць, в яких мікрообласті на основі In₂Bi та InBi, змінюють одна одну.
- 2. Встановлено, що розміщення атомів розплавів Со-Sn у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій можна описати в рамках моделі незалежного розсіювання. Згідно з цією моделлю, структура розплавів, що містять менше 40 ат.% олова формується кластерами кобальту та хімічно впорядкованих областей типу Co₃Sn₂. На структуру сплавів з більшим вмістом олова впливають хімічно впорядковані кластери Co₃Sn₂ та розчин із складом Co_{22.3}Sn_{77.7} для розплавів Co₅₀Sn₅₀ або Co_{33.3}Sn_{67.7} а також кластери олова для рідкого сплаву Co₁₀Sn₉₀.
- 3. Виявлено значне відхилення від монотонної залежності вільного об'єму в межах ближнього порядку металевих розплавів системи Со-Sn. Досліджені зміни вільного об'єму зумовлені переважаючою взаємодією атомів різного сорту та формуванням структури розплавів системи Co-Sn на основі кластерів кількох типів та наявністю міжкластерних областей різної ширини.
- 4. Встановлено, що в доевтектичних розплавах системи Al-Cu при малому вмісті міді вона буде в основному розчинятися в кластерах алюмінію і, за рахунок меншого атомного радіуса міді порівняно з алюмінієм, зменшуватимуться найбільш імовірні міжатомні відстані. У випадку евтектичної концентрації, коли більш істотною стає хімічна взаємодія, розплав являє собою розчин на основі кластерів зі структурою типу алюмінію та хімічно впорядкованих областей. В

цьому випадку відбувається одночасне збільшення ступеня як топологічної так і хімічної мікронеоднорідності.

- 5. Встановлено, що зростання вільного об'єму в межах перших двох координаційних сфер розплавів Al_{1-x}Cu_x разом зі зменшенням основних структурних параметрів можливе у випадку такої перебудови атомів в межах ближнього порядку при якій зменшення координаційного числа відбувається утворення «вакансій» за рахунок перших В координаційних зумовлює радіуса сферах, ЩО i зменшення координаційних сфер.
- 6. Аналіз залежності радіуса координаційних сфер та координаційних чисел в межах ближнього поряду розплавів Al-Ni-Si від вмісту нікелю дозволяє стверджувати, Показано, що в межах першої координаційної сфери розплавів Al-Ni-Si відбувається зменшення вільного об'єму за рахунок ущільнення розплаву. В цьому випадку більша частина вільного об'єму в сплавах Al- Ni-Si зосереджена в міжкластерних областях де ступінь атомного впорядкування є нижчою порівняно з кластерами.

РОЗДІЛ 6. ТРАНСФОРМАЦІЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ В КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ.

6.1. Формування інтерметалічних сполук та атомна структура композитів системи Ga-Ni.

Взаємодія твердих частинок з розплавами відбувається в різних процесах, що становлять фундаментальний та прикладний інтерес для фізики. хімії та металургії. Однак на сьоголнішній лень немає загальноприйнятої думки щодо механізму взаємодії рідина-тверда фаза на мікроскопічному рівні. Необхідність дослідження кінетики таких реакцій мотивована їх поширеністю в різних сучасних технологіях, і, зокрема, такі дослідження важливі для вдосконалення процесів пайки за допомогою безсвинцевих, а також дифузійно-твердіючих припоїв [271272273274]. Особливо це стосується пошуку припоїв, що працюють за середніх і високих температур. Одним з ефективних способів такої пайки є розчинення металевого порошку з високою температурою плавлення в рідкому металі з низькою температурою плавлення. У цьому випадку, якщо на фазовій діаграмі системи цих двох елементів існують інтерметалічні фази, тоді їх утворення протікає внаслідок реакції рідина-кристал, а відносний вміст такої інтерметалічної сполуки як позитивно, так і негативно впливає на припою. функціональні характеристики Отже, механізм утворення інтерметалідних сполук у реакціях рідина-кристал вимагає ретельного дослідження, щоб отримати можливість впливати на властивості композитів.

На даний час існує низка досліджень [275 - 280], в яких вивчалася структура композитів на основі галію з частинками тугоплавких металів, отриманих методом механічної активації. Аналіз результатів цих досліджень дозволив зробити висновки про утворення інтерметалічних фаз за температур поблизу температури плавлення галію. Проте, дослідження кінетики, термодинаміки та механізму фазоутворення при термічній обробці композитів представляють великий науковий та практичний інтерес, який до сьогодні не вивчався. Особливо це стосується вивчення фазових та структурних перетворень таких композитів при різних параметрах їх синтезу.

Важливим фактором, що відповідає за властивості композитів, є взаємодія матриці з наповнювачами, і ефект такої взаємодії слід враховувати при інтерпретації результатів досліджень. Для системи Ga-Ni характерні великі екзотермічні значення ентальпії змішування у всьому інтервалі концентрацій та за різних температур, у твердому та рідкому станах [281]. Тому, існують сприятливі термодинамічні умови для взаємодії твердого Ni та рідкого Ga. Безумовно, така взаємодія також залежить від коефіцієнтів дифузії, але на початковій стадії взаємодії термодинамічний фактор повинен бути більш відповідальним за проходження взаємодії, ніж кінетичний. З цієї причини інтерметалічні сполуки можуть утворюватися в композитах Ga-Ni вже на ранній стадії процесу синтезу. Іншим важливим фактором, який впливає на взаємодію розплаву з кристалічними частинками, є оксидна плівка на поверхні порошку, яка гальмує взаємодію. Для контролю процесів фазоутворення в системі Ga-Ni ми запропонували окислити поверхню частинок нікелю перед підготовкою композиту для запобігання хімічній між кристалічним порошком і рідкою Після взаємодії матрицею. гомогенізації композиту термічна обробка в атмосфері водню призведе до відновлення оксидного шару та взаємодії наповнювача з матрицею.

Кінетику взаємодії рідкого галію з окисленими частинками нікелю (1-5 ваг.%) Досліджували методом диференціального термічного аналізу як в інертній, так і в атмосфері водню (рис. 6.1). Дослідження проводили в різних часово-температурних умовах до температури 450°С.

Слід зазначити, що на кривих ДТА, отриманих в інертній атмосфері (на рисунку це не зображено), виявлено лише один ендотермічний пік, який відповідає плавленню галію. У цьому випадку через наявність шару оксиду на поверхні нікелю не виявлено взаємодії між частинками нікелю та рідким

галієм. В результаті термічної обробки композиту в режимі нагрівання в атмосфері водню (вставка на рис. 6.1) на кривій ДТА виявлено екзотермічний пік в інтервалі температур 200-450 ° С, що відповідає температурному інтервалу відновлення оксиду нікелю. Беручи до уваги той факт, що в процесі нагрівання до більш високих температур, а також у випадку ізотермічної обробки в атмосфері водню (рис. 6.1.) додаткові максимуми на кривій ДТА не виявлено, можна стверджувати, що одночасно з процесом відновлення оксиду нікелю відбувається взаємодія нікелю з рідкою матрицею.



Рис. 6.1. Криві DTA для композитів Ga_{100-x}Ni_x

Зважаючи на те, що в присутності шару оксиду на поверхні частинок композит залишається стабільним протягом тривалого періоду часу, нам вдалося дослідити вплив таких частинок на структуру рідкої матриці за різних температурах.

Основна інформація про структуру була отримана в результаті аналізу структурних факторів (рис. 6.2.) та температурних залежностей найбільш

імовірних міжатомних відстаней та координаційних чисел (рис. 6.3.). Збільшення висоти першого максимуму структурних факторів із збільшенням вмісту частинок свідчить про збільшення щільності упаковки рідкої матриці [282]. Слід зазначити, що така поведінка висоти першого максимуму була виявлена під час досліджень як для нижчих, так і для більш високих температур.



Рис. 6.2. Структурні фактори для композитів Ga_{100-х}Ni_х

Припущення про збільшення ступеня впорядкування атомів 3 додаванням частинок нікелю також може бути здійснене на основі температурних залежностей основних структурних параметрів. Справді, підтвердженням цього є зменшення найбільш ймовірних міжатомних відстаней та збільшення координаційного числа (рис. 6.3). Таке збільшення впорядкованості атомів відбувається результаті ступеня В ефекту поверхневого ущільнення структури рідин, який спостерігається на вільній поверхні рідини або на межі рідина-кристал [283 - 287]. У нашому випадку цей ефект можна спостерігати на межі рідкої частинки галію- кристалічний Ni. Ми розрахували кілька перших міжатомних відстаней для кристалічного Ni ($r_1 = 2,49$ Å, $r_2 = 3,52$ Å, $r_3 = 4,31$ Å) і порівняли такі відстані для рідкого галію ($r_1 = 2,82$ Å, $r_2 = 5,6$ Å $r_3 = 8,3$ Å). Можна помітити, що на межі Ga-Ni атоми галію, які намагаються сформувати когерентні з кристалітами Ni структури, повинні дещо зменшити свої основні міжатомні відстані, що приводить до збільшення ступеня впорядкування атомів.



Рис. 6.3. Температурні залежності основних структурних параметрів композитів Ga_{100-x}Ni_x



Рис.6.4. Залежність межі першої та другої координаційних сфер рідкого галію в композиті Ga_{100-x}Ni_x від вмісту нікелю

Виявлене нами ущільнення структури рідкого галію в композитах $Ga_{100-x}Ni_x$ повинно супроводжуватися зменшенням вільного об'єму в межах ближнього порядку. Незважаючи на те, що уведення нано- та мікрочастинок нікелю сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні відбувається зменшення вільного об'єму при максимальному вмісті нікелю (рис. 6.6, 6.7). З іншого боку, збільшення температури композитів веде до зростання вільного об'єму.



Рис. 6.5. Залежність координаційних чисел рідкого галію в композиті Ga_{100-x}Ni_x від вмісту нікелю



Рис. 6.6. Концентраційна залежність відносного вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер рідкого галію в композиті Ga_{100-x}Ni_x



Рис. 6.7. Концентраційна залежність відносного вільного об'єму рідкого галію в композиті Ga_{100-x}Ni_x

Слід зазначити, що вивчення структури композитів у випадку низької концентрації частинок Ni методом рентгенівської дифракції не дозволило визначити наявність максимумів, що відповідають кристалічним сполукам на основі Ga на дифракційних картинах, які б формувалися за кімнатної температури. З іншого боку, після відпалу композитів в атмосфері водню на

СЕМ-зображеннях ми бачимо лише матрицю галію та частинки сполуки Ga₇Ni₃. Слід зазначити, що при концентраціях частинок нікелю, що дорівнюють 1 ваг.%, утворення сполук Ga-Ni не виявляється на зображеннях мікроструктури (рис. 6.8.), а також на кривих ДТА (рис. 6.1). Хоча фазова діаграма Ga-Ni все ще досліджується, особливо щодо утворення інтерметалідних сполук [288 - 290], все ж можна стверджувати, що взаємодія кристалічних частинок нікелю з рідким галієм загалом узгоджується з фазовою діаграмою.





a)

b)



c)

Рис. 6.8. Зображення мікроструктури композитів Ga_{100-x}Ni_x 3: a) 1 ваг.% Ni, б) З ваг.% Ni, в) 5 ваг.% Ni

6.2. Вплив дисперсних частинок NiO на структуру заевтектичного славу Ga-Sn

Система Ga-Sn належить до систем евтектичного типу (рис. 6.9) з температурою плавлення евтектики 20.5°С. Розчинність олова в галії в кристалічному стані складає 0,017 ат %, а розчинність галію в олові 7,1 ат%. Тому, евтектику в даній системі формують два тверді розчини.

В даній роботі для дослідження вибрано сплав з концентрацією олова 20 ат%. Цей сплав відноситься до заевтектичних сплавів системи Ga-Sn і плавиться в інтервалі температур 20,5 – 70°С. Він є перспективним у використанні в якості дифузійно твердіючих сплавів внаслідок формування високотемпературних фаз шляхом реакційної дифузії з дисперсними частинками, що мають високу температуру плавлення. В якості дисперсних частинок було вибрано частинки NiO, які можна відновити до чистого нікелю безпосередньо в розплаві.

Оскільки процес дифузії на межі рідина-кристалічна фаза значною мірою залежить від атомної структури, тому метою цього дослідження є встановлення структурних змін, яких зазнає рідкометалева матриця за умови впливу уведених в неї дисперсних частинок оксиду нікелю.



Рис. 6.9. Діаграма стану системи Ga-Sn



Рис. 6.10. Мікроструктура композиту Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO

Композит отримували методом холодного пресування сплаву Ga₈₀Sn₂₀ з необхідною кількістю частинок. Після цього композит плавили для його гомогенізації (рис. 6.10).

Структуру композитів досліджували методом Х-променевої дифрактометрії. Структурні фактори, які були отримані на основі експериментальних кривих інтенсивності, (рис. 6.11 та рис. 6.12) дають змогу робити висновок про природу ближнього порядку рідкого матричного сплаву в композитах, а також будувати їхні структурні моделі.

Аналіз структурних факторів сплаву $Ga_{80}Sn_{20}$ (рис. 6.11) вказує на переважаючу взаємодію атомів одного сорту. Таке припущення ґрунтується на тому, що перший максимум СФ може бути відтворений шляхом адитивного накладання перших максимумів олова та галію. Крім того, перший максимум СФ $Ga_{80}Sn_{20}$ в інтервалі температур в якому проводили дослідження зміщений в бік першого максимуму СФ олова, що свідчить про наявність в рідкому сплаві крім квазіевтектичних областей кластерів рідкого розчину на основі олова.



Рис. 6.11. Структурні фактори розплаву Ga₈₀Sn₂₀

Необхідно звернути увагу також на значну температурну стабільність структури досліджуваного розплаву. Зокрема, свідченням стабільності є невелика залежність висоти першого максимуму від температури, що в рамках моделі твердих сфер свідчить про незмінність щільності упаковки розплаву.

Т	k ₁	S (k ₁)	k	S(k)	r ₁	r ₁ '	Ζ
66	2.32	2.68	2.83	1.41	3.33	2.73	12
100	2.27	2.70	2.84	2.37	3.40	2.72	11
150	2.24	2.69	2.81	1.46	3.45	2.75	10.8

Таблиця 6.1. Основні структурні параметри розплаву Ga₈₀Sn₂₀.

	k ₁	S (k ₁)	r
Sn	2.20	2.28	3.51
Ga	2.50	2.26	3.08



Рис. 6.12. Структурні фактори розплаву Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO

Додавання частинок NiO зумовлює значну трансформацію структури ближнього порядку розплаву матриці. Зокрема, на правій вітці головного максимуму СФ виникає додатковий максимум висота якого зменшується з температурою (рис. 6.12). В цьому випадку зменшується також висота першого максимуму з підвищенням температури. Поява чіткого додаткового максимуму на правій вітці першого максимуму СФ не є типовим для випадку простих рідин, тому логічно припустити, що причиною його виникнення є вплив на структуру розплаву кристалічних частинок оксиду нікелю. Логічним поясненням наявності додаткового максимуму структурного фактора може бути накладання дифракційних максимумів оксиду нікелю або нікелю (якщо він наявний в композиті) на криву інтенсивності розплаву. Проте, з рисунка 6.13. бачимо, що жоден з піків оксиду нікелю та нікелю не співпадають з додатковим максимумом.



Рис. 6.13. Структурний фактор розплаву Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO, а також положення дифракційних максимумів кристалічних фаз

Тому, можна припустити, що причиною наявності додаткового максимуму є наявність в розплаві груп атомів, відстань між якими є менша за найбільш імовірну. Такі атомні комплекси можуть виникати на межі розділу рідина-кристалічна частинка в результаті змочування поверхні оксиду розплавом. Під час аналізу змочування розплавами окисів металів необхідно враховувати, що в більшості випадків їхня поверхня збагачена переважно аніонами оксигену, розмір яких більший від розміру металевих катіонів. Тому взаємодія рідкого металу з окисом обумовлена в основному взаємодією розплаву з оксигеном окису.

Для розрахунку найбільш імовірних міжатомних відстаней, а також відстаней між атомами на межі розплаву з частинками було використано формулу Еренфеста

Т	K	S(k)	k	S(k)	r	r′	Ζ
66	2.35	2.66	2.85	2.37	3.28	2.71	10.7
100	2.31	2.32	2.84	1.42	3.34	2.72	11.2
150	2.32	1.66	2.83	1.46	3.35	2.73	10.6

Таблиця 6. 2. Основні структурні параметри розплаву $Ga_{80}Sn_{20}$ + 10

об.% NiO.



Рис. 6.14. Температурні залежності міжатомних відстаней сплавів Ga₈₀Sn₂₀ (1 та 2) а також Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO (3 та 4)

Аналіз найбільш імовірних відстаней між атомами дає змогу зробити припущення про наявність в розплаві $Ga_{80}Sn_{20}$ мікрообластей на основі чистих компонент. Такий висновок робимо порівнюючи експериментальні міжатомні відстані з відстанями розрахованими відповідно до моделі квазіевтектики $r = c_1 K_1^2 r_1 + c_2 K_2^2 r_2$ де K_1 та K_2 – розсіювальні здатності компонент сплаву.

Нагрівання розплаву зумовлює збільшення міжатомних відстаней, що зумовлене топологічним розупорядкуванням сплаву.

Відстані між атомами, які були обчислені з положення додаткового максимуму СФ добре корелюють з сумою ковалентних радіусів галію та
олова ($r_c^{Ga} = 1.26A$, $r_c^{Sn} = 1.41A$). Таким чином, можемо припустити, що в результаті змочування розплавом поверхні частинок оксиду нікелю на межі поділу відбувається ущільнення структури розплаву та поява груп атомів різного сорту зі значним ступенем ковалентності зв'язку.

Величина координаційних чисел розплаву Ga₈₀Sn₂₀ (Таблиця 6.1.) свідчить про наявність щільно упакованих структурних одиниць в межах першої координаційної сфери. Про наявність щільно упакованої структури в цьому сплаві свідчить також значна висота першого максимуму структурного фактора. Додавання частинок нікелю зумовлює зменшення координаційного числа на одиницю (Таблиця 6.2.), що одночасно зі зменшенням міжатомних відстаней може також свідчити про зростання щільності атомного упакування. Проте, зважаючи на те, що додавання частинок нікелю не змінює межі першої координаційної сфери (рис.6.15) і зменшує координаційне число (рис.6.16), вільний об'єм в межах першої координаційної сфери повинен Висловлене припущення підтверджується зростати. температурними залежностями вільного об'єму в досліджуваних сплавах (рис. 6.17).



Рис.6.15 Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер для сплаву Ga₈₀Sn₂₀ та композиту Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.%



Рис. 6.16 Залежність координаційного числа в межах першої та другої координаційних сфер для сплаву Ga₈₀Sn₂₀ та композиту Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO від температури

Інша тенденція зміни вільного об'єму спостерігається в межах другої координаційної сфери. Незважаючи на те, що додавання мікрочастинок нікелю веде до зменшення межі другої координаційної сфери та координаційного числа, вільний об'єм в межах другої координаційної сфери не змінюється порівняно з розплавом Ga₈₀Sn₂₀.

З аналізу температурних залежностей вільного об'єму в межах ближнього порядку бачимо, що величина вільного об'єму в першій координаційній сфері при температурі 475 К стає рівною вільному об'єму в другій координаційній сфері що свідчить про підвищення ступеня гомогенізації розплаву. Проте, вільний об'єм в межах ближнього порядку є набагато меншим порівняно з середнім його значенням в межах розплаву, що свідчить про те, що основна частка вільного об'єму припадає на міжкластерні області розплаву.



Рис. 6.17. Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер для сплаву Ga₈₀Sn₂₀ та композиту Ga₈₀Sn₂₀+ 10 об.% NiO

6.3. Модифікація атомної структури композиту на основі рідкої евтектики Al_{0.973}Ni_{0.027} карбоновими нанотрубками.

Ступінь неоднорідності розплавів на нанорівні можна змінювати додаванням замість металевих чи оксидних наночастинок карбонові нанотрубки (КНТ). На даний час розроблено багато методів отримання композитів на основі металевої матриці з карбоновими нанотрубками [291-294]. Найпоширенішими з них є методи порошкової металургії, синтезу в розплавленому стані, високотемпературного напилення металу та електрохімічні методи. Не такими поширеними але ефективними методами синтезу композитів є перемішування на атомному рівні та хімічне осадження з газової фази.

На сьогодні основному досліджували механічні В властивості металевих композитів зміцнених карбоновими нанотрубками [295-299]. Однак, все ще є багато нез'ясованих та мало вивчених питань щодо диспергування нанотрубок в металевій матриці і процесів змочування на межі метал-карбонова нанотрубка. Оскільки процес синтезу композитів часто здійснюється методом рідкофазного спікання, то особливої уваги заслуговують питання вивчення взаємодії карбонових нанотрубок з рідкою матрицею.

В наших дослідженнях використовували багатошарові нанотрубки діаметром близько 24нм та довжиною кілька мікрометрів. Для кращого змочування нанотрубок розплавом алюмінію їх покривали нікелем електрохімічним методом. Морфологію необроблених нанотрубок та покритих нікелем наведено на рисунку 6.18, де чітко видно ділянки металічного нікелю в масиві нанотрубок. Для встановлення величини кількісного вмісту нікелю на поверхні нанотрубок було здійснено рентгенофазовий аналіз композиту Ni-KHT (рис. 6.19) в результаті чого було виявлено наявність дифракційних піків, що належать кристалічному нікелю.



Рис. 6.18. Морфологія необроблених карбонових нанотрубок (а) та покритих нікелем (б).



Рис. 6.19. Дифрактограми необроблених карбонових нанотрубок та покритих нікелем

Вивчення атомної структури нанокомпозиту в рідкому стані здійснювали аналізуючи структурні фактори (рис. 6.20), парні кореляційні функції та параметри, отримані на їхній основі. Як бачимо з рис. 6.20, основною особливістю СФ композиту порівняно з евтектикою є більша ширина першого максимуму, менша його висота (рис. 6.21) та більший ступінь асиметрії. Крім того, збільшення вмісту нанотрубок веде до зміщення положення першого максимуму СФ в сторону більших хвильових векторів (рис. 6.22).



Рис. 6.20. Структурні фактори композитів Al_{97,3}Ni_{2,7}-КНТз вмістом нанотрубок 5, 10 та 15 об.%



Рис. 6.21. Залежність висоти першого максимуму структурного фактора композитів Al-Ni-KHT від температури



Рис.6.22. Залежність положення першого максимуму структурного фактора композитів Al-Ni-КНТ від температури

Зменшення висоти першого максимуму СФ вказує на зменшення щільності атомної упаковки, що відбувається за рахунок впливу карбонових нанотрубок на структуру евтектики. Своєю чергою півширина першого максимуму СФ пов'язана з розміром кластерів рідкої матриці композиту. Використовуючи цей параметр було обчислено розмір кластерів розплавленої евтектики Al_{0.973}Ni_{0.27} з різним вмістом нанотрубок за різних температур (рис. 6.23).



Рис. 6.23. Залежності розміру кластерів розплавленої евтектики Al_{0.973}Ni_{0.27} з різним вмістом нанотрубок від температури

Як бачимо, збільшення вмісту нанотрубок веде до зменшення розмірів кластера у всьому температурному інтервалі досліджень. Разом з тим, на залежності розмірів кластера від температури наявний мінімум, який за більшого вмісту нанотрубок зсувається в напрямі вищих температур. Збільшення розмірів кластера за досягнення певної температури можна пояснити припустивши інтенсифікацію дифузійних процесів та зменшенням гальмівного впливу нанотрубок на процес дифузії [300]. Очевидно, що збільшення вмісту нанотрубок зумовлює підвищення температури подолання вказаного дифузійного бар'єру.



Рис. 6.24. Залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней композиту Al_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ віл температури

Додавання нанотрубок до евтектики Al_{0.973}Ni_{0.27} спричиняє також зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней (рис.6.24), що вказує на зростання щільності атомного впорядкування в межах першої координаційної сфери. Якщо разом з цим взяти до уваги згаданий факт зменшення щільності упаковки, то можемо припустити, що основною причиною її зменшення є наявність в розплаві карбонових нанотрубок за рахунок наявності порожнин. Поряд зі зменшенням найбільш імовірних відстаней, за зростання вмісту карбонових нанотрубок, спостерігається значне зменшення радіуса другої координаційної сфери (рис. 6.25). Це свідчить про ущільнення структури ближнього порядку не лише в межах першої координаційної сфери, а й на більших відстанях.



Рис. 6.25. Залежність радіуса другої координаційної сфери розплавленої матрицікомпозитуAl_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ від температури



Рис. 6.26. Температурна залежність координаційного числа композитів Al_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ

Разом зі зменшенням найбільш імовірних відстаней між атомами відбувається збільшення координаційного числа (рис. 6.26). Цей факт ще раз підтверджує гіпотезу про ущільнення структури ближнього порядку в межах ближнього порядку.

Зважаючи на встановлену трансформацію структури ближнього порядку можна виразити певні припущення про найближче атомне оточення карбонових нанотрубок, які містяться в рідкій матриці. Оскільки, як було вказано, додавання карбонових нанотрубок впливає головно на ущільнення структури в межах першої та другої координаційних сфер а також на розміри кластерів, які зменшуються в певному температурному інтервалі, можна припустити, що нанотрубки розміщені в основному на межі кластерів в міжкластерних областях з меншою атомною густиною порівняно з середнім його значенням.



Рис.6.27. Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер композиту Al_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ



Рис. 6.28 Залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту Al_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ від температури

Встановлена модель атомної структури рідкої евтектики Al_{0.973}Ni_{0.27} дає змогу пояснити температурну залежність вільного об'єму при різному вмісті КНТ в розплаві (рис. 6.28, 6.29). З рисунків видно, що збільшення вмісту нанотрубок веде до зменшення вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер при всіх температурах. Така зміна вільного об'єму очевидно зумовлена ущільненням атомної структури на межі розділу розплав – КНТ, як і у випадку з композитами з оксидними частинками.

Цікавою 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. Такі малі значення вільного об'єму не притаманні для жодного іншого дослідженого розплаву.



Рис. 6.29. Залежність середнього вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту Al_{0.973}Ni_{0.27}-КНТ від температури

Як підсумок, необхідно зазначити, що в результаті вивчення структури рідких композитів основі евтектики $Al_{0.973}Ni_{0.27}$ на 3 карбоновими нанотрубками та аналізу профілю першого максимуму структурного фактора встановлено зменшення щільності атомного впорядкування та зменшення розміру кластерів розплаву при зростанні вмісту нанотрубок. Зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней, радіуса другої координаційної сфери розплавленої евтектики та збільшення координаційних чисел вказує на ущільнення структури ближнього порядку, що свідчить про те, що основний вклад в зменшення щільності упаковки вносять нанотрубки за рахунок наявності порожнин. Враховуючи зміни основних структурних параметрів можемо припустити, що карбонові нанотрубки розміщені в міжкластерному просторі розплавленої матриці впливаючи на його розміри, структуру та вільний об'єм.

6.3. Взаємодія рідина-кристал під час утворення нанокомпозитних систем Bi-Cu(Ni).

Бісмут є складником для багатьох промислово важливих сплавів, зокрема припоїв [301 - 303], легкоплавких[304, 305] та дифузійно твердіючих сплавів. Для дифузійно твердіючих сплавів вадливим є процес взаємодії розплаву з тугоплавкими наповнювачами. Зрозуміло, що суміш розплаву і кристалічних металевих частинок повинна перейти в рівноважний стан дифузійним шляхом. Залежно від схильності до хімічної взаємодії між складовими, а також від температури, розміру порошку, тривалості реакції рідина- кристал, тощо, така суміш перейде в рівноважний стан з фазами, властивості яких відрізняються від властивостей компонент композиту.

Як випливає з фазової діаграми рівноваги, [306, 307], в системі Ві-Си не спостерігається утворення хімічних сполук, і між лініями солідус та ліквідус існує суміш рідкого бісмуту та кристалічної міді. Додавання дрібних частинок міді до бісмуту та подальше нагрівання композиту між лініями солідус та ліквідус має призвести до зменшення вмісту кристалічної міді та збільшення її концентрації в розплаві. Вище температури плавлення вся мідь знаходиться в розплаві. Отже, змінюючи температуру розплаву та тривалість обробки в рідкому стані, можна контролювати розмір частинок Си в матриці бісмуту.

На відміну від системи Ві-Си у системі Ві-Ni спостерігається утворення двох хімічних сполук (Ві₃Ni та ВіNi) [308 - 310]. Коли концентрація нікелю є меншою 25 ат.%, в інтервалі між лінією солідус та 740К розплав Ві-Ni міститиме кристалічну фазу Ві₃Ni. Вище 740К і до температури плавлення в розплаві Ві-Ni міститиметься кристалічна фаза ВіNi. Після додавання частинок нікелю до рідкого бісмуту система намагатиметься прийти в стан рівноваги. Якщо концентрація нікелю менше 25 ат.%, У процесі взаємодії кристалічного Ni з рідким Ві утворюватимуться дрібнодисперсні частинки сполуки Ві₃Ni. Отже, як і в попередньому випадку, змінюючи температуру розплаву і тривалість обробки в рідкому стані, ми можемо контролювати розмір частинок Ni в і вміст сполуки Ві₃Ni в матриці Ві.

Структуру сплавів Ві-Си та Ві- Nі нами досліджено за температур між лініями солідусу та ліквідусу та вище лінії ліквідусу [311]. Ці температури вибирали симетрично щодо температури плавлення, тому композити Ві-Си та Ві-Ni досліджували при температурах 615К та 1145К. Тривалість термічної обробки при 615К встановлювали на рівні 60 та 180 с. Емпірично було встановлено, що для вичерпного вивчення результату взаємодії між частинками та розплавом концентрація тугоплавкого компонента повинна бути близько 15 ат.%.



Рис. 6.30. Мікроструктура композиту Ві_{0.85}Си_{0.15} після термообробки при 615К

Мікроструктура композиту Ві_{0.85}Сu_{0.15} після термообробки при 615К показана на рис. 6.30. Як видно, порошок Си в основному покритий бісмутом. За допомогою детального спектрального аналізу було встановлено, що між Ві і Си не відбулось хімічної взаємодії, що узгоджується з діаграмою

фазової рівноваги. Подібні особливості можна спостерігати на рентгенограмах (рис. 6.31). Цей рисунок демонструє існування бісмуту, а також невеликої кількості міді. Така структура спостерігалась незалежно від тривалості термічної обробки під час синтезу композиту.



Рис. 6.31. Дифрактограми композиту Bi_{0.85}Cu_{0.15}

За вищої температури (T=1145K) структуру рідких сплавів Bi_{1-x}Cu_x (x = 0,1, 0,15) вивчали за допомогою рентгенівської дифракції. Структурні фактори цих сплавів показані на рис. 6.32. При додаванні міді до бісмуту спостерігаються типові зміни основних структурних параметрів. Положення першого максимуму структурного фактора знаходиться при 2,05 Å⁻¹ при концентрації міді 10 ат.% і незначно зміщується в сторону більших хвильових векторів (2,10 Å⁻¹) зі збільшенням вмісту Cu. Висота першого максимуму при 10% Cu дорівнює 1,69, тобто значно нижче, ніж для рідкого Bi (2,04), демонструючи подальше зниження до 1,57 із збільшенням вмісту

Си. Іншою характерною особливістю структурних факторів є поява плеча праворуч від головного максимуму СФ, характерного для структурного фактора рідкого Ві. Висота цього плеча поступово зростає із збільшенням вмісту Си в сплаві. Зміни структурних факторів та основних структурних параметрів неможливо пояснити в рамках моделі статистичного розподілу атомів.

Подібні висновки можна зробити, проаналізувавши попередні дослідження інших систем. Наприклад, в [312] було показано, що будову рідких сплавів Ві-Ад неможливо описати за допомогою статистичної моделі розподілу, тоді як у [313] передбачалося, що структурне впорядкування, таке як існування асоціацій або кластерів, має місце в розплавах Ві-Ад і існує в широкому діапазоні температур.



Рис 6.32. Структурні фактори рідких сплавів Ві_{1-х}Си_х

На підставі отриманих результатів можна припустити, що у розплаві Ві_{1-х}Сu_х відбувається формування самоасоційованих кластерів. Припущення про існування таких кластерів у розплаві дозволило розрахувати структурний фактор досліджуваних сплавів, припускаючи адитивне розсіювання мікрообластей Ві, та Си.

Подібна структура спостерігається і після кристалізації цього розплаву. Як видно з рис. 6.33, області збагачені Си, рівномірно розподілені в матриці Ві.



Рис. 6.33. Мікроструктура композиту $Bi_{0,85}Cu_{0,15}$ після термообробки при



Рис. 6.34. Залежність межі першої та другої координаційних сфер для композитів Bi_{1-x}Cu_x



Рис. 6.35. Залежність координаційного числа з в межах першої та другої координаційних сфер від вмісту міді в композитах Ві_{1-х}Cu_х

Досить неочікуваною є концентраційна залежність межі першої та другої координаційних сфер (рис. 6.34) і координаційних чисел (рис. 6.35) композитів $Bi_{1-x}Cu_x$. Зокрема, цікавим є протилежний знак зміни цих величин в межах першої та другої координаційних сфер. Як бачимо з рисунків, в межах першої координаційної сфери координаційне число та радіус сфери зменшуються зі збільшенням вмісту міді, тоді як в межах другої координаційної сфери ці параметри зростають. Проте, очевидно, внаслідок різного темпу зміни межі координаційних сфер та кількості атомів в них, вільний об'єм в межах першої координаційної сфери зростає, а в межах другої – зменшується (рис. 6.36). Вказана зміна основних структурних параметрів може бути зумовлена частковим розчиненням міді на межі розділу двох фаз та зміною сил міжатомної взаємодії на межі розплавкристалічна частинка. В цьому випадку розчинення міді рідким бісмутом за зразком розчину заміщення супроводжуватиметься зменшенням міжатомних відстаней 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.6.36. Концентраційна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер в композитах Bi_{1-x}Cu_x

Результати, отримані для сплаву Ві_{0.85}Ni_{0.15}, суттєво відрізнялись від результатів отриманих для композитів з міддю. Це можна пояснити тенденцією цього сплаву до утворення хімічних сполук.

На рисунку 6.37 показано мікроструктуру композиту Ві_{0.85}Ni_{0.15}, отриманого методом механічного перемішування частинок Ni у рідкому Ві. В цьому випадку тривалість термічної обробки становила 60 с при температурі 615К. Як видно з цього рисунка, взаємодії між Ві і Ni не виявлено, і порошок Ni не змочується бісмутом. Зі збільшенням часу термічної обробки структура поступово стає однорідною, а розмір частинок зменшується (рис. 6.37, б). Отже, змінюючи тривалість перемішування та температуру розплаву, можна

контролювати розмір частинок. Таким чином можна здійснити формування нанорозмірних структурних одиниць. Атоми Ві, які намагаються взаємодіяти з атомами Ni, змінюють свій розподіл, утворюючи сполуку Ві₃Ni, про що свідчать дифрактограми цього композиту (рис. 6.38).



Рис 6.37. Мікроструктура композиту Ві_{0.85}Ni_{0.15} для різної тривалості перемішування, а) 60 с; б) 180 с



Рисунок 6.38. Дифрактограми сплаву Bi_{0.85}Ni_{0.15}

Для вивчення процесів формування структури в цих композитах, їх досліджували не тільки після кристалізації, але і при більш високих температурах (вище температури плавлення).



Рисунок 6.39. Експериментальні структурні фактори Ві_{0.85}Ni_{0.15}

Структурні фактори мають профіль, типовий для розплаву, не виявляючи жодних кристалічних піків (рис. 6.39). Це дозволило нам стверджувати, що частинки Ni повністю розчинилися в рідкому Bi. Зміна профілю першого максимуму СФ та поява плеча з правого боку пояснюється зміною міжатомного зв'язку. Ми припускаємо існування сильної хімічної взаємодії між атомами Ni i Bi у рідкому стані. Розподіл атомів у хімічно впорядкованих структурних одиницях визначали, порівнюючи експериментальні структурні фактори з дифрактограмами кристалічних сполук BiNi та Bi₃Ni. Експериментальні СФ виявилися більш схожими на дифракційну картину Bi₃Ni.



Рис. 6.40. Температурна залежність межі першої та другої координаційних сфер композиту Bi_{0.85}Ni_{0.15}



Рис. 6.41. Залежність координаційних чисел в межах першої та другої координаційних сфер від температури композиту Bi_{0.85}Ni_{0.15}

Залежність основних структурних параметрів ближнього порядку (рис. 6.40, 6.41) та вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер

(рис. 6.42) визначається переважаючою взаємодією атомів різного сорту що відображається у формуванні інтерметалідів в сплавах системи Ві-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 825К. З іншого боку на більших відстанях спостерігається монотонне зростання вільного об'єму з температурою.

На нашу думку значне зменшення вільного об'єму в межах першої координаційної сфери композиту $Bi_{0.85}Ni_{0.15}$ як і у випадку композитів бісмуту з міддю зумовлене поступовим розчиненням 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 Bi₃Ni в кристалічному стані що веде до зростання щільності атомного розподілу порівняно з рідким бісмутом. Підвищення температури композиту більше 900 К веде до формування однорідного розчину нікелю у бісмуті.



Рис. 6.42. Температурна залежність вільного об'єму в межах першої та другої координаційних сфер композиту Bi_{0.85}Ni_{0.15}

Підсумовуючи сказане, можна сказати, що додавання Си та Ni до розплаву Вi при температурі 615К веде до утворення композиту з матрицею Вi та рівномірно розподіленими частинками Си та Ni в ньому. Уведення частинок Cu у рідкий Вi супроводжується змочуванням Cu атомами Bi. При температурах вище лінії ліквідусу фазової діаграми спостерігалось утворення самоасоційованих кластерів Bi i Cu.

Навпаки, у випадку композиту Ві_{1-х}Nі_х взаємодія між рідким Ві та частинками Ni залежить від тривалості синтезу композиту. Коли тривалість синтезу становила 180 с, мікроаналіз та рентгеноструктурний аналіз виявили утворення Ві₃Ni. При температурах, що трохи перевищують лінію ліквідусу (1145K), у матриці Ві містяться кластери зі структурою подібною до структури сполуки Ві₃Ni.

Змінюючи тривалість синтезу та температуру композиту Bi-Cu(Ni) та можна змінювати розмір кристалічних частинок.

6.4. Вплив наночастинок кобальту на структуру припою Sn-3.0Ag-0.5Cu

Дифракційні дослідження композитних сплавів (SAC305)_{100-х}(нано-Со)_х проводили за температури 523 К [314]. Цю температуру обрали для виявлення особливостей структури припою SAC305 з незначними домішками наночастинок кобальту при температурі близько 30 К вище температури плавлення. Насправді, наночастинки Со повинні розчинятися в рідкій матриці на основі Sn за температур вище 523 К за час синтезу та проведення цій Отже, досліджувані композити при експерименту. температурі знаходяться в рідкому стані, і ми не можемо стверджувати про наявність наночастинок кобальту в розплаві в процесі структурних досліджень, тому, хімічна неоднорідність в цих композитах в основному зумовлена малою швидкістю дифузії кобальту в рідкій матриці та повільною гомогенізацією розплаву.

На рис. 6.43 показано структурні фактори для досліджуваних рідких сплавів порівняно з чистим оловом. На правій частині першого максимуму для чистого олова існує плече, наявність якого інтерпретують як наслідок залишкових ковалентних зв'язків у рідкому стані.



Рис. 6.43. Структурні фактори рідких сплавів Sn, SAC305 та (SAC305)₁₀₀₋ _x(Co)_x при 523 К

Як видно з рис. 6.43, на профіль СФ чистого олова малі домішки Ag та Си чинять незначний вплив. Подібно до результатів, які описані в роботі [315] домішки Ад та Си призводять до трансформації плеча правої вітки головного максимуму СФ. Додавання 0,2 ваг. % Со до сплаву SAC305 приводить до зменшення висоти першого максимуму S(k₁) та "згладжування" плеча СФ. Крім того, беручи до уваги збільшення найбільш імовірних міжатомних відстаней r₁ та r₂ (табл. 6.3), ми припускаємо, що 0,2 ваг. % Со сприяє топологічному розупорядкуванню атомного розподілу сплаву SAC305. Більше того, ця тенденція набагато виразніша при подальшому Крім додаванні кобальту. того. на структурному факторі сплаву (SAC305)_{99,5}(Co)_{0,5} появляється плече на лівій вітці основного максимуму. Як видно з рис. 6.43, праве плече першого максимуму для сплаву з 0,8 ваг. % Со нівелюється. Крім того, зменшується висота першого максимуму СФ і збільшується його ширина, що відповідає подальшому розупорядкуванню атомної структури рідкого сплаву SAC305.

Слід зазначити, що використовуючи випромінювання СиКа ми не можемо спостерігати дифракційну картину від порівняно невеликої кількості кобальту у зв'язку з поглинанням. Тому, зменшення висоти головного піку могло бути частково пов'язане з наявністю атомів Со на поверхневому шарі розплаву. Але збільшення першої найбільш ймовірної міжатомної відстані при збільшенні вмісту кобальту в рідкому сплаві (SAC305)_{100-х}(Co)_х також підтверджує нашу думку про зміни атомного розподілу. Таке розупорядкування в межах першої координаційної сфери може бути пов'язане з розчиненням атомів Со в кластерах Sn або заміщенням атомів олова в них, подібно до впливу невеликої кількості міді на рідке олово.

Таблиця 6.3. Найбільш імовірні міжатомні відстані для олова та рідких композитів (SAC305)_{100-х}(Co)_х

	<i>r</i> ₁ , Å	<i>r</i> ₂ , Å	r_2/r_1
Sn	3.23	6.30	1.95
SAC305	3.11	6.19	1.99
(SAC305) _{99.8} (Co) _{0.2}	3.18	6.28	1.97
(SAC305) _{99.5} (Co) _{0.5}	3.21	6.34	1.97
(SAC305) _{99.2} (Co) _{0.8}	3.29	6.19	1.88



Рис.6.44. Залежність межі першої та другої координаційних сфер від вмісту кобальту

вільного об'єму композиту Для розрахунку $(SAC305)_{100-x}(Co)_x$ використали значення межі першої та другої координаційних сфер а також кількість атомів в них при різному вмісті кобальту (рис. 6.44, 6.45). Як видно, обидві величини змінюються синхронно, що свідчить про відсутність значних структурних перетворень досліджуваних сплавів. В цьому випадку, зміни структури, можуть бути зумовлені лише результатом розчинення кобальту розплаві. Оскільки наночастинок В час. необхідний для гомогенізації розплаву є більшим у порівнянні з тривалістю дифракційного експерименту, всі досліджувані сплави мають значний ступінь мікронеоднорідності.



Рис.6.45. Концентраційна залежність координаційних чисел в композитах (SAC305)_{100-x}(Co)_x

Збільшення степеня мікронеоднорідності впливає на зміну вільного об'єму в межах ближнього порядку (рис. 6.46). Збільшення вмісту кобальту мало змінює вільний об'єм в межах другої координаційної сфери але збільшує його в межах першої КС. Така зміна вільного об'єму зумовлена розу порядкуванням атомної структури яке пов'язане з тенденцією до формування кластерів олова навколо мікрообластей кобальту.



Рис.6.46. Залежність вільного об'єму в композитах (SAC305)_{100-х}(Co)_х від вмісту кобальту

Висновки до розділу 6.

- 1. Встановлено збільшення ступеня атомного впорядкування рідкого галію в розплавлених композитах межі Ga-Ni в результаті формування когерентної структури з кристалітами нікелю
- 2. Виявлене ущільнення структури рідкого галію в композитах Ga_{100-x}Ni_x супроводжується зменшенням вільного об'єму в межах ближнього порядку. Незважаючи на те, що уведення нано- та мікрочастинок нікелю сприяє збільшенню ступеня мікронеоднорідності на мезорівні, на атомному рівні спостерігається зменшення вільного об'єму при максимальному вмісті нікелю.
- 3. В рідких композитах Ga₈₀Sn₂₀ з частинками оксиду нікелю встановлено наявність груп атомів різного сорту відстань між якими є менша за найбільш імовірну. Такі групи атомів виникають на межі розділу рідина-кристалічна частинка в результаті змочування поверхні оксиду розплавом.
- 4. Показано, що збільшення ступеня мікронеоднорідності композитів Ga₈₀Sn₂₀-NiO, 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.
- 5. Встановлено, що зміна основних структурних параметрів композиту Ві_{1-х}Сu_x з рідкою матрицею зумовлена частковим розчиненням міді на межі розділу двох фаз та зміною сил міжатомної взаємодії на межі розплав-кристалічна частинка. В цьому випадку розчинення міді рідким бісмутом зумовлює перебудову ближнього порядку від структури типу спотвореної тетрагональної об'ємоцентрованої до кубічної об'ємоцентрованої з меншою щільністю упаковки та більшим вільним об'ємом.
- 6. Вплив карбонових нанотрубок на структуру рідкої евтектики Al_{0.973}Ni_{0.27} зводиться до ущільнення атомної структури на межі розплав-нанотрубка за рахунок низького змочування розплавом нанотрубок та збільшення сил взаємодії поверхневих атомів з об'ємом розплаву.
- 7. Показано, 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. Такий характер взаємодії атомів зумовлює

немонотонну зміну вільного об'єму залежно від температури в межах першої координаційної сфери з мінімумом при температурі 825К.

8. Зміна вільного об'єму в композитах (SAC305)_{100-х}(Co)_х зумовлена розчиненням наночастинок кобальту в рідкій матриці на основі олова і формуванні кластерів кобальту, які оточені оловом у кластеризованому стані.

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:

- 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 3 використанням парних кореляційних функцій свідчить про те, що у випадку першої координаційної сфери вільний об'єм є меншим порівняно 3 його середнім значенням, розрахованим 38 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 Sn₅₇Bi₄₃ 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 Sn₅₇Bi₄₃ 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 лінії ліквідус температур, близьких до (5-10K) 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 Со-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 Ga₈₀Sn₂₀-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 розплавнанотрубка 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 Ві_{1-х}Си_х, 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 кубічної до 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 Bi_{0.85}Ni_{0.15} композиту визначається переважаючою взаємодією атомів різного сорту, що відображається у формуванні інтерметалідів у сплавах системи Ві-Ni у кристалічному стані. Такий характер взаємодії атомів зумовлює немонотонну зміну об'єму залежно від вільного температури В межах першої координаційної сфери з мінімумом при температурі ≈825 К.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lazarus N Multilayer liquid metal stretchable inductors / N Lazarus, C D Meyer,

S S Bedair, H Nochetto, I. M. Kierzewski // Smart Materials and Structures. -

2014. – V. 23. – P. 085036

Xuelin Wang Recent Advancements in Liquid Metal Flexible Printed
 Electronics: Properties, Technologies, and Applications / Xuelin Wang and Jing
 Liu // Micromachines. – 2016. – V. 7. – P. 206.

3. T. Daeneke Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry / T. Daeneke, K. Khoshmanesh, N. Mahmood, I. A. de Castro, D. Esrafilzadeh, S. J. Barrow, M. D. Dickeyb and K. Kalantar-zadeh // Chem. Soc. Rev. – 2018. – 47. – P. 4073-4111

4. Min Yang Advances in liquid metals for biomedical applications / Min Yang, Zhen Gu *et al.* // Chem. Soc. Rev. – 2018. – 47. – P. 2518-2533.

5. Guyue Bo Recent progress on liquid metals and their applications / Guyue Bo,
Long Ren, Xun Xu, Yi Du & Shixue Dou // Advances in Physics: X. – 2018. – 3:1.
– P 1446359

W. Hering Application of liquid metals for solar energy systems / W. Hering, R. Stieglitz, Th. Wetzel // EPJ Web of Conferences – 2012. – 33 – P. 03003

 Hyunsun Song Ga-Based Liquid Metal Micro/Nanoparticles: Recent Advances and Applications / Hyunsun Song, Taekyung Kim, Seohyun Kang, Haneul Jin, Kwangyeol Lee, and Hyo Jae Yoon // Small. – 2019. –16,12 – P. 1903391

8. Frank F Yun, Zhenwei Yu, Yahua He, Lei Jiang, Zhao Wang, Haoshuang Gu and Xiaolin Wang Voltage-induced penetration effect in liquid metals at room temperature // National Science Review. -2020. -7. -P. 366-372.

9. Jianbo Tang Advantages of eutectic alloys for creating catalysts in the realm of nanotechnology-enabled metallurgy / Jianbo Tang , Rahman Daiyan, Mohammad
B. Ghasemian et al. // NATURE COMMUNICATIONS. – 2019. – V. 10. – 4645

10. Kourosh Kalantar-Zadeh Emergence of Liquid Metals in Nanotechnology / Kourosh Kalantar-Zadeh, Jianbo Tang, Torben Daeneke, Anthony P. O'Mullane et. al. // ACS Nano. – 2019. – 13, 7. – P. 7388–7395

Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961, 192
 с.

12. Stewart, G. X–ray diffraction in liquids [Text] / G.W. Stewart // Reviews of Modern Physics. – 1930. – Vol. 2. – P. 116–122.

13. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы. М., Металлургия. 1979. 192 с.

14. M. H. Cohen and D. Turnbull Molecular transport in liquids and glasses // The journal of chemical physics 31, 5, 1959 p. 1164-1169.

15. Я. И. Френкель Кинетическая теория жидкостей, Л., Наука, 1975.

 Френкель Я. И. Введение в теорию металлов/ Я. И. Френкель/Ленинград, «Наука». – 1972. – 424 с.

17. David Turnbull, Morrel H. Cohen Free-Volume Model of the AmorphousPhase: Glass Transition The Journal Of Chemical Physics Volume 34, Number 11961 pp. 120-125.

18. Gary **S.** Grest, Morrel H. Cohen Liquids, glasses, and the glass transition: a free-volume approach // Advance in Chemical Physics, Volume XLVIII Edited by I. Prigogine, Stuart A. Rice 1981 pp. 456- 525.

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

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

21. David Turnbull, Morrel H. Cohen Free-Volume Model of the AmorphousPhase: Glass Transition The Journal Of Chemical Physics Volume 34, Number 11961 pp. 120-125.
22. David Turnbull, Morrel H. Cohen On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition The Journal of Chemical Physics V 52, N 6 1970 pp. 3038-304/

23. Bernal J. D. Geometry of the structure of monoatomic liquids / J. D.Bernal // Nature. – 1960.– 185. – P. 68–70

24. Темперли Г., Роулинсон Дж., Рашбрук Дж. (ред.). Физика простых жидкостей. Статистическая теория Мир, Москва, 1971, 309 с.

25. Бернал Д. Д. В. кн. Рост кристал лов Т. 5., М., Наука, 1965, с. 149-162

26. Бернал Д. Д. Успехи химии, 1961, т. 30, вып.9, с. 1312-1323.

27. Бернал Д. Д. В. кн. Квантовая макрофизика, М., Наука 1967, с. 117-127.

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

29. Batschinski, Zeits. f. physik. Chemie 84, 643 (1913).

30. Doolittle A.K. Studies in Newtonian Flow. I. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Temperature / A.K. Doolittle // Journal of Applied Physics. – 1951.
– 22, 1031. – P. 1031-1035

31. Doolittle A.K., Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space/ A.K. Doolittle // J. App. Phys. – 1951. – 22(12). – P. 1471-1475.

32. D.S. Sanditov, Condition of Glass Transition in Liquids and Lindemann'sCriterion of Melting in the Excited Atom Model, Doklady Physical Chemistry 390 (2003), pp. 122-125.

33. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов // Вестник бурятского государственного университета. – 2011. – 3. – С. 144-159
34. Сандитов Б.Д. Вывод уравнения вязкости в рамках модели возбужденного состояния / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Вестник бурятского государственного университета. – 2012. – С. 140-141

35. Voronoï, Georges Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes

quadratiques positives parfaits/ Georges Voronoi // Journal für die Reine und Angewandte Mathematik. – 1908. – 133. – P. 97–178

36. Voronoï, Georges Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les parallélloèdres primitifs / Georges Voronoï //Journal für die Reine und Angewandte Mathematik. – 1908. – 134. – P. 198–287.

Medvedev N.N. An algorithm for three-dimensional Voronoi S-network / N.N.
 Medvedev, V.P. Voloshin, V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilova // J. Comput Chem. –
 2006. – 27. – P. 1676.

38. M.G. Alinchenko, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev, V.P. Voloshin, M. Mezei,
P. Jedlovszky, Morphology of voids in molecular systems. A Voronoi-Delaunay analysis of a simulated DMPC membrane // J. Phys. Chem. – 2004. – 108(B). – P. 19056-19067.

39. Hongbo Lou Negative expansions of interatomic distances in metallic melts / Hongbo Lou, Xiaodong Wang, Qingping Cao et al. // PNAS. – 2013/ – V. 110, 25. – P. 10068–10072

40. Eder O J The structure factor of liquid copper at 1393 K and 1833 K / O J Eder, E Erdpresser, B Kunsch, H Stiller and M Suda // J. Phys. F: Metal Phys. – 1980. – 10. – P. 183-195.

41. C. N. J. Wagner Interference and Radial Distribution Functions of Liquid Copper, Silver, Tin, and Mercury / C. N. J. Wagner, H. Ocken, and M. L. Joshi // Z. Naturforschg. – 1965. – 20 a. – P. 325– 335.

42. Tao Zhang Simulations of structures of liquid copper under pressure / Tao Zhang, Ting-kun Gu and Xiao-ru Zhang // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.-2005. – 13. – P. 753–758

43. Suleimenov T., The Results of the Analysis of the Cluster Structure of Liquid Copper on the Basis of Computer Modeling / T. Suleimenov, N.S. Bekturganov, V.P. Malyshev, A.M. Turdukozhaeva, G.B. Shakhmetova, A.A. Sharipbayev //

13th International Conference on Computational Science and Its Applications. – 2013 P. 189-191.

44. Б. И. Хрущев Структура жидких металловю – ФАН, – Ташкент, 1970, 112с.

45. В. К. Григорович Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, М., Наука – 1966. – 285с.

46. В. К. Григорович Строение и свойства жидких металлов, Изд-во АН СССР, 1960.

47. Э. А. Пастухов Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов, Екатеринбург, 2003, 351 с.

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

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

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

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

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

53. Durišin J Atomic Structure of Liquid Low Melting Metals/ J Durišin, K Saksl, J Bednarcík et al. // http://photonscience.desy.de/annual_report/files/2012/20122234

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

55. Ashcroft N. W. Structure and Resistivity of Liquid Metals / N. W. Ashcroft, J. Lekner // Physical Review. – 1966. - V. 145, № 1. – P. 83-90.

56. Mudry S. The relation between structure changes and thermal expansion in liquid indium / Stepan Mudry, Ihor Shtablavyi and Uliana Liudkevych // Physics and Chemistry of Liquids. – 2017. –V. 55. – P. 254-263.

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

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

59. Людкевич У. І. Вільний об'єм і структурні особливості термічного розширення металевих розплавів. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. – Львів. – 2018.

60. Barrett S. C. The structure of bismuth at low temperatures / S. C.Barrett // Aust., J. Phys. – 1960. – 13. – P.208-222.

61. Cucka P. The Crystal Structure of Bi and of Solid Solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi / P. Cucka and C. S. Barrett // Acta Cryst. –1962. – 15. – P. 865-872.

62. Ballentine L.E. Calculation of the electronic structure of liquid metals / L.E. Ballentine // Canadian Journal of Physics. – 1966. – 44(11). – P. 2533-2552.

63. Baer Y. An XPS study of the valence bands in solid and liquid bismuth / Y. Baer, H.P. Myers, Solid State Communications. – 1977. – 21(8). – P. 833-835.

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

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

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

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

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

69. Davidovic M. Disordered structure of molten monatomic metals, semimetals and semiconductors / M. Davidovic, M. Stojic, D. Jovic // Journal of Non-

Crystalline Solids. – 1984. – 61&62. – P. 517-522.

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

71. Davidovic M. Structural study of molten germanium by energy-dispersive X-ray diffraction / M. Davidovic, M. Stojic, D. J. Jovic // J. of Non - Cryst. Solids. 1984. – V.61, N_{2} 62. - P. 517 – 526.

72. Dahlborg U. On the structure of liquid bismuth / U. Dahlborg //Phys. Chem.Liq. – 1986. – 15. – P. 243-252.

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

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

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

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

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

78. Caspi E.N. What is the structure of liquid Bismuth? / E.N. Caspi, Y. Greenberg, E. Yahel, B. Beuneu, G. Makov // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – 340. P. 012079.

79. Dzugutov M. Collective excitations in a liquid semimetal: Molecular-dynamics simulation of the dynamics of liquid bismuth / M. Dzugutov, U. Dahlborg, // Physical Review A. -1989. -40(7). - P. 4103-4106.

80. Bryk T. Collective excitations in liquid bismuth: the origin of kinetic relaxing modes / T. Bryk, I. Mryglod // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – 13. – P. 1343–1352.

81. de Wijs G.A. Electon-Ion Correlation in Liquid Metals from First Principles: Liquid Mg and Liquid Bi / G.A. de Wijs, G. Pastore, A. Selloni, W. van der Lugt Physical Review Letters. – 1995. – 75(24). – P. 4480-4483.

82. Souto J. Ab initio molecular dynamics study of the static, dynamic, and electronic properties of liquid Bi near melting using real-space pseudopotentials / J. Souto, M.M.G. Alemany, L.J. Gallego // Physical Review B. – 2010. – 81. – 134201.

83. Es Sbihi D. Structure of liquid bismuth calculated from pseudo-potentials and molecular dynamics / D. Es Sbihi, B. Grosdidier, A. Ben Abdellah and J.G. Gasser // Philosophical Magazine. – 2010. – Vol. 90, No. 11, 14. – P. 1511–1523.

84. Akola J. Structure and dynamics in liquid bismuth and Bi_n clusters: A density functional study / J. Akola, N. Atodiresei, J. Kalikka, J. Larrucea, R.O. Jones, // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – 141. – P. 194503.

85. Gao Y. Molecular Dynamics Simulation on Physical Properties of Liquid Lead, Bismuth and Lead-bismuth Eutectic (LBE) / Y. Gao, G. Raos, C. Cavallotti, M. Takahashi // Procedia Engineering. – 2016. – 157. – P. 214-221.

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

87. 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. – V. 100, Issue 17. – P. 2165-2182

88. https://lammps.sandia.gov/

89. Belashchenko D.K. The embedded atom model for liquid metals: liquid gallium and bismuth / D.K. Belashchenko, O.I. Ostrovskii // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2006. – 80(4). – P. 509–522.

90. Belashchenko D. K. Computer Simulation of the Properties of Liquid Metals: Gallium, Lead, and Bismuth / D. K. Belashchenko // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2012. – A 86(5). – P. 779-790 (2012).

91. Giessen B.C. Metastable Indium-Bismuth Phases Produced by Rapid Quenching / B.C. Giessen // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1967. – 239. – P. 883-889.

92. Sobolev V. Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV / V. Sobolev // Scientific report of the Belgian Nuclear Reasearch Centre SCK•CEN-BLG-1069. – SCK•CEN Boeretang 200 2400 Mol Belgium 2010.

93. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of liquid tin–bismuth alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Gerbeth, S. Eckert // Int. J. Mat. Res. – 2010. – 101(7). – P. 839-844.

94. Chauhan A.S. Self-diffusion in liquid metals / A.S. Chauhan, R. Ravi, R.P. // Chemical Physics. – 2000. – 252. – P. 227-236. 95. Döge G. Über die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Wismut in verschiedenen Metallschmelzen / G. Döge // Z. Naturforschg. – 1965. – 20(a). – P. 634-636.

96. Свойства элементов: Справ. изд./Под ред. Дрица М Е. М.: Металлургия, 1985, 672 с.

97. Massalski T. B. Binary alloy phase diagram. – Metals Park, OH: ASM, 1990. – 3589 p.

98. A. Tabatabai, A. Fassler, C. Usiak, and C. Majidi, Liquid-phase galliumindium alloy electronics with microcontact printing / A. Tabatabai, A. Fassler, C. Usiak et al // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. – 2013. – vol. 29, no. 20. – P. 6194-6200.

99. Fassler A.3D structures of liquid-phase GaIn alloy embedded in PDMS with freeze casting / A. Fassler and C. Majidi // Lab on a chip. – 2013. – vol. 13. – P.4442-4450.

100. Fassler A. Liquid-phase metal inclusions for a conductive polymer composite/ A. Fassler and C. Majidi // Advanced Materials. – 2015. – vol. 27. – P. 1928-1932.

101. Rogers J. A. Materials and mechanics for stretchable electronics / J. A. Rogers, T. Someya, and Y. Huang // Science. – 2010. – vol. 327. – P. 1603-1607.

102. Balasubramanian K. Electronic states of dimeric gallium (Ga2) / K. Balasubramanian // J. Phys. Chem. – 1986. – 90, 26. – P. 6786–6790

103. Himmel Hans-Jörg Characterization of isolated Ga2 molecules by resonance Raman spectroscopy and variations of Ga-Ga bonding / Hans-Jörg Himmel, Benjamin Gaertner // Chemistry. – 2004. –10(23).– P. 5936-5941.

104. Tonner Ralf The dimeric nature of bonding in gallium: from small clusters to the α -gallium phase / Ralf Tonner and Nicola Gaston // Phys. Chem. Chem. Phys. -2014. - 16. - P. 24244-24249

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

106. Структурні перетворення та теплове розширення рідких Ві, Іп, Ga та Sn / У. І. Людкевич, І. І. Штаблавий, С. І. Мудрий // Вісник ЛНУ. Серія фізична. – 2016. – Вип. 51. – С. 11-20.

107. Loomans M. E. Investigation of multi-component lead-free solders / M. E.

Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, M. E. Fine // J Electron Mater. – 1994. – V. 23, № 8. – P. 741 - 746.

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

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

110. Kotadia H. R. On the development of low melting temperature Pb-free solders / H. R. Kotadia, P. D. Howes, S. H. Mannan // Microelectronics Reliability. –

2014. – V. 54, - P. 1253.

111. Laurila T. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials / T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti // Mater Sci Eng R. – 2005. - V 49, N_{2} 1. – P. 1 – 60.

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

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

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

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

116. Li J. Interfacial reaction between molten Sn-Bi based solders and electroless Ni-P coatings for liquid solder interconnects/ J. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, C.

Liu, K. Chen, D. C. Whalley // Trans Compon Packag Technol. – 2008. – V. 31, № 3. – P. 574 - 585.

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

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

119. Vianco P. T. Intermetallic compound layer growth by solid state reactions between 58Bi-42Sn solder and copper / P.T. Vianco, A.C. Kilgo, R. Grant // Journal of Electronic Materials. – 1995. – V. 24, N_{2} 10. – P. 1493 – 1505.

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

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

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

123. Kaban I. Microstructure of binary metallic melts with limited components' solubility in solid state / I. Kaban and W. Hoyer // Phys. Chem. Solid State. –
2000. – V. 1(2). – P. 279-283.

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

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

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

127. Asryan N. A. Thermodynamic Properties of Bi–Sn Melts / N. A. Asryan and A. Mikula // Inorganic Materials. – 2004. –Vol. 40, No. 4. – P. 386–390.

128. Asryan N. Thermodynamic properties of liquid Bi–Sn alloys / Nadezhda Asryan, Adolf Mikula

129. Mingyang Li Discontinuous structural phase transition of Sn–Bi melts / Mingyang Li, Haoran Geng, Fang Long, Min Zuo, Rongxue Liu, Shujing Lu // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – 204. – P. 27-32.

(2015).

130. Aiqing Wu Internal friction behavior of liquid Bi–Sn alloys / Aiqing Wu,
Lijun Guo, Changsong Liu, Erguang Jia, Zhengang Zhu // Physica B. – 2005. –
369. – P. 51–55

131. Medvedev N.N. An algorithm for three-dimensional Voronoi S-network / N.N. Medvedev, V.P. Voloshin, V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilova // J. Comput Chem. – 2006. – 27. – P. 1676-1692.

132. Bae K. Fatigue of 63Sn-37Pb solder used in electronic packaging/ K. Bae, A.F. Sprecher, H. Conrad, D.Y. Jung // Proc. of the Inter. Symp. on Testing and Failure Analysis. Materials Park. OH. 1988. P. 53-61.

133. Kalashnikov E.V. Thermodynamically stable states in eutectic systems / E.V.
Kalashnikov // Tech. Phys. – 1997. – Vol. 42, No. 4. – P. 330-335.

134. Plevachuk Yu. Electronic properties and viscosity of liquid Pb-Sn alloys / Yu.
Plevachuk, V.Sklyarchuk, A. Yakymovych, B. Willers, S. Eckert // J. Alloys.
Comp. – 2005. – Vol. 394. – P. 63-68.

135. Dahlborg U. Structure and properties of some glass-forming liquid alloys / U.
Dahlborg, M. Calvo-Dahlborg, P. Popel, V. Sidorov // Eur_. Phys. J. B. – 2000. –
Vol. 14. – P. 639-648.

136. Li X.-F. Anomalous change of electrical resistivity with temperature in liquid Pb-Sn alloys / X.-F. Li, F.-Q. Zu, H.-F. Ding, J. Yu, L.-J. Liu, Q. Li, Y.Xi // Physica B. – 2005. – Vol. 358. – P. 126-131.

137. Wu Yuqin Effect of the roughness of crucible on viscosity of liquid Pb38.1Sn61.9 alloy / Wu Yuqin, Bian Xiufang, Zhao Yan, Li Xuelian, Zhang Yanning, Tian Yongsheng, Lu Xiaoqian. // Materials Letters A. – 2008. – Vol. 372. – P. 3868-3873.

138. Prasad L.C. Role of surface properties on the wettability of Sn-Pb-Bi solder alloys / L.C. Prasad, A. Mikula // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 282. P. 279-285.

139. Zu F.Q., Zhu Z.G., Zhang B., Feng Y., Shui J.P. Post-melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique / F.Q. Zu, Z.G. Zhu, B. Zhang, Y. Feng, J.P. Shui // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. – 13. – P. 11435-11442.

140. 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. – V. 55, №9. – P. 979-986

141. 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

142. Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов: М.: Металлургия, 1984. 176с.

143. Станкус С. В. Аномалии теплового расширения полуметаллов в жидком состоянии / С. В. Станкус, П. В. Тягельский // Расплавы. – 1991. – № 2. – С. 14-19. 144. Svirbely W.J. The Gallium-Indium System/ W.J. Svirbely and S.M. Selis // J. Phys. Chem. – 1954. – 58. – P. 33–35.

145. T. Anderson The Ga-In (Gallium-Indium) System. / T. Anderson, I. Ansara // JPE. – 1991. – 12. – P. 64–72.

146. Yua Q.Structural evolution of low-temperature liquid GaIn eutectic alloy / Q.Yua, F.M.Guob. X.D.Wang et. al. // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V.
293. – P. 111464

147. Gonzalez D J Structure of the liquid–vapor interfaces of Ga, In and the eutectic Ga–In alloy—an ab initio study / D J Gonzalez and L E Gonzalez // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. – 20. – P. 114118.

148. Лашко А. С. Рентгенографические исследования структуры жидких металлических сплавов систем с эвтектикой / А. С.Лашко, А. В. Романова // УФЖ. – 1958. – 3.

149. Gebhardt B. The structure of liquid Ga-In alloys / B. Gebhardt, Th. Halm, W. Hoyer // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – 192 (193). P. 306–308.

150. 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. –V 173. – P 85-90.

151. Bhatia A. B. Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys /
A. B. Bhatia and D. E. Thornton // Phys. Rev. B. – 1970. – 2. – P. 3004-3012/

152. Short range order in liquid silver–tin alloys / I. Kaban, W. Hoyer, A. Il'inskii, et al. // J. Non-Crystal. Solids. – 2007. – 331. – P. 254–262.

153. Short-range order and atomic clusters in liquid Cu–Sn alloys / S. Gruner, I.
Kaban, R. Kleinhempel, et al. // Non-Crystal. Solids. – 2005. – 351. – P 3490– 3496.

154. 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. – V. 46, No 4. – 2011, P. 464-472.

155. Dmitri V. Malakhov Thermodynamic assessment of the Bi-Zn system / Malakhov D. V. // Calphad. – 2000/ – Vol. 24, No. 1. – P. 1-14.

156. Thermodynamic assessment of the binary system (Bi–Zn) / Y Djaballah, L Bennour, F Bouharkat et. al. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2005. – 13. – P. 361–369.

157. Experimental investigation and thermodynamic prediction of the Bi–Sb–Zn phase diagram / Dusko Minic, Jelena Pokic, Vladan Cosovic et. al. // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – 122. – P. 108–113.

158. Oliveira J.C.R.E. Simulation of the spinodal phase separation dynamics of the Bi–Zn system / J.C.R.E. Oliveira, M.H. Braga, R.D.M. Travasso // Journal of Non-Crystalline Solids/ – 2008. – 354. – P. 5340–5342

159. Авраамов Ю. С., Шляпин А. Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства. – М.: МГИУ, 1999ю – 206с.

160. Tamaki S. Structure of liquid Bi-Zn alloys with miscibility gaps/ S. Tamaki,
S. Takeda, S. Harada, Y. Waseda, E. Matsubara // J. Phys. Soc. Jpn. – 1986. – 55.
– 4296-4301.

161. Knoll W. Structure of Molten Bi-Zn-Alloys by Means of Neutron Diffraction
/ W. Knoll, P. Lamparter, S. Steeb // Z. Naturforsch. – 1983. – 38a. – P 395-398.

162. Fluctuations in medium-range structure of Bi-based metallic liquid alloys / H Ueno, Y Kawakita, K Ohara et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – 340. – 012081.

163. Kasem Md. Riad A systematic study of segregation for Zn_xBi_{1-x} liquid binary alloys / Md. Riad Kasem, G. M. Bhuiyan, and Md. Helal Uddin Maruf // J. Chem. Phys. – 2015. – 143. – P. 034503

164. Sung S. Kim Thermodynamic assessment of the miscibility gaps and the metastable liquidi in the Zn–Bi, Zn–Pb, and Zn–Tl systems / Sung S. Kim, Thomas H. Sanders // Z. Metallkd. -2003. -94. -P. 390-395

165. Djaballah Y. Thermodynamic assessment of the binary system (Bi–Zn) / Y
Djaballah, L Bennour, F Bouharkat and A Belgacem-Bouzida // Modelling Simul.
Mater. Sci. Eng. – 2005. – 13. – P. 361-369.

166. Mudry S. Viscosity of Bi–Zn liquid alloys / S. Mudry, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – 354. – P. 4415-4417.

167. Peng Jia et al., Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods / Peng Jia, Haoran Geng, Yijun Ding et al. // Journal of Molecular Liquids. 2016. – 214. – P. 70-76.

168. Магомедов А. М. Электросопротивление расплавов Zn-Sn и Zn-Bi / A. М. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 1978. – Т. 16. – С. 526-530.

169. Karlhuber S. Direct measurement of the concentration fluctuations in liquid Bi–Zn alloys / S. Karlhuber, A. Mikula, R.N. Singh, F. Sommer // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – 283. – P. 198–202.

170. Mudry S. I. Structure of near-eutectic Bi–Zn liquid alloys / S. I. Mudry and I.
M. Shevernoga // Inorganic Materials. – 2012. – 48. – P 735-738.

171. Okajima K. Density and surface tension of molten zinc-bismuth alloys / K.
Okajima H. Sakao // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1982. – 23. –
P. 111-120.

172. Inui M. Structural study of liquid Bi-Ga alloys with miscibility gaps / M. Inui,
S. Takeda // J Phys Soc Jpn. – 1992. – 61 (5). – P. 1585–1589.

173. Inui M Structure and thermodynamic properties of liquid Bi-Ga alloys with miscibility gap / M. Inui, S. Takeda // J Non-Cryst Solids. – 1993. – 156(8). – P 3-11.

174. Vollmann J The viscosity of liquid Bi - Ga alloys / J. Vollmann and D. Riedel// J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – 8. – P. 6175-6184.

175. Sklyarchuk V Viscosity of Bi-Ga liquid alloys / V. Sklyarchuk, S. Mudry, A. Yakymovych // J Phys Conf Ser. – 2008. – 98. P. 062021.

176. Partial structural functions of liquid $Bi_{30}Ga_{70}$ alloy estimated from the anomalous X-ray scattering measurement in asymmetrical reflection geometry with synchrotron radiation / Saito M, Park C, Sugiyama K, et al. // J Phys Soc Jpn. 1997. – 66(10). – 3120–3126.

177. Measurement of surface tension of liquid Ga-Base alloys by a sessile drop method / Tanaka T, Matsuda M, Nakao K, et al. // Z Metallkunde. -2001. - 92(11). - P 1242-1246.

178. Aqra F. Model calculation of the surface tension of liquid Ga–Bi alloy / F. Aqra, A. Ayyad, F.Takrori // Appl Surf Sci. – 2011. – 257. – P.3577–3580.

179. Metastable microheterogeneity in liquid monotectic Bi–Ga alloys / Wang ZM, Geng HR, Zhou GR, et al. // Int J Cast Met Res. – 2011. – 24(2). – P. 65–69.

180. Khairulin RA Determination of the two-melt phase boundary and study of the binary diffusion in liquid Bi–Ga system with a miscibility gap / R.A. Khairulin, S.V. Stankus, A. L.Sorokin // J Non-Cryst Solids. – 2002. – 297. – P. 120–130.

181. Yagodin D A, Filippov V V, Popel P S, Sidorov V E and Son L D Density and ultrasound velocity in Ga-Bi melts / D. A. Yagodin, V. V. Filippov, P. S. Popel, V. E. Sidorov and L. D. Son // J. Phys.: Conf. Series. – 2008. – 98. – P. 062019.

182. Correlation between diffraction and viscosity data for Bi–Ga molten alloys / Mudry S, Yakymovych A, Shtablavyi I, et al. // Bull Mater Sci. – 2012. – 35(1). – P. 83–87.

183. Buhalenko V V, Il'inskii A G, Romanov A V, Slusarenko S I and Chen S-Sh
// Metallofizika. – 1992. – 14. – P 42.

184. Viscosity, resistivity, and structural changes of $Bi_{60}Ga_{40}$ alloy melt with liquid-liquid phase separation / Wang M, Geng H, Li Z, et al. // Rev Adv Mater Sci. – 2013,33. – P. 311–315.

185. Дж. Вилсон Структура жидких металлов и сплавов – М., Металлургия, 1972

186. 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, Issue 3. – P. 325-336

187. Singh R.N. Simple model for demixing binary liquid alloys / R.N. Singh, F.
Sommer // Z Metall. – 1992. – 83(7). – P. 553.

188. Investigation of the miscibility gap region in liquid Ga – Pb alloys / Plevachuk Y, Filippov V, Kononenko V, et al. // Z Metall. – 2003. – 94(9). – P. 1034–1039.

189. Zhukova L. A. Melts microheterogeneity in binary metallic systems having eutectic and monotectic transformations / L. A. Zhukova, O. P. Aksyonova, A. A.Zhukov // J Phys Conf Ser. – 2008. – 98(3). – P. 032015.

190. Baranyai A. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids / A. Baranyai, D. J. Evans // Phys Rev A. – 1989. – 40 (7). – P. 3817–3822.

191. Jakse N, Nguyen TLT, Pasturel A. Ordering effects in disordered systems: the Au–Si system / N. Jakse, T.L.T. Nguyen, A. Pasturel // J Phys Condens Matter. – 2011. – 23. – P. 404205.

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

193. Jorgensen, J. O. Structural parameters for the suspected pressure-induced electron transition in InBi / J. O. Jorgensen, J. B. Clark // Phys. Rev. B. – 1980. – 22. – P. 6149.

194. Y. C.Akgos The elastic behaviour of InBi single crystals / Y. C.Akgos, J. M. Farley, G. A. Saunders // J. Phys.Chem. Sol. – 1973. – 34. – P. 141.

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

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

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

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

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

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

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

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

203. Structure evolution and entropy increase in InBiGaSn equiatomic melt / R.
Bilyk, I. Shtablavyi, Y. Kulyk, S. Mudry // Kovove Materialy. – 2020. – V. 58(2).
– P. 103-109

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

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

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

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

208. Jiang M. A thermodynamic assessment of the Co-Sn system / M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // Calphad. – 2004. – 28. – P. 213-220.

209. Yuan X, Liu H, Zhang J. Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies. Boca Raton: CRC Pressю – 2012.

210. Highly reversible Sn-Co alloy anode using porous Cu foam substrate for liion batteries / Nam D-H, Kim R-H, Lee C-L, et al. // J Electrochem Soc. – 2012. – 159. – P. A1822–A6.

211. High-performing Sn-Co nanowire electrodes as anodes for lithiumion batteries / Ferrara G, Arbizzani C, Damen L, et al. // J Power Sources. – 2012. – 211. – P. 103–107.

212. Chen J. J. Recent progress in advanced materials for lithiumion batteries /
J. J. Chen // Materials. - 2013. - 6. - P. 156–183.

213. Preparation of Sn-Co alloy electrode for lithium ion batteries by pulse electrodeposition / Gul H, Uysal M, Çetinkaya T, et al // Int J Hydrogen Energy. – 2014. – 39. – P. 21414–21419.

214. Kamali AR Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A review / A. R. Kamali, D.J. Fray // Rev Adv Mater Sci. – 2011. – 27. – P. 14–24.

215. Fan Q. Characterization of amorphous and crystalline tin-cobalt anodes / Q. Fan, P.J. Chupas, M.S. Whittingham // Electrochem Solid St. – 2007. – 10. – P. A274-A278.

216. Mudry S. Atomic arrangement in molten chemical compounds / S. Mudry, M. Komarnytsky, A. Korolyshyn, S. Prokhorenko // 14th International Science Conference on Advanced Materials and Technologies, Zakopane, Poland, 1995, P. 333-340.

217. Mudry S.I. Structure of Co-based alloys in liquid and amorphous state / S.I. Mudry, M.S. Komarnytsky, V.P. Halchak, A.V. Korolyshyn // 4th International Symposium on Magnetic Materials, Processes, and Devices, Electrochemical Soc., Inc., Chicago, USA, 1993, P. 675-681.

218. Komarnytsky M.S. The structure of liquid Co-Sn alloys / M.S. Komarnytsky, S.I. Mudry, V.P. Halchak // J Phys Stud. – 1998. – 2. – P. 54-61.

219. Mudry S. Influence of structure state of melt on solidification process / S.
Mudry, V. Prokhorenko, S. Prokhorenko, Z. Bojar // J Achieve Mater Manuf Eng.
2006. – 18. – P. 159-162.

220. Kazimirov V.P. Structural features of Co-Si, Co-Ge and Co-Sn binary melts / V.P. Kazimirov, O.S. Roik, V.E. Sokolskii Russ Metall (Metally), 2010 (2010) 77-83.

221. Lilova K. Thermochemical and topological studies of systems constituted by transition metals (Co, Ni) with Sn and Bi. Nancy, France: Universit'e Henri Poincar'e; 2007.

222. Sun J.J. Structure correlation of $Co_{79.5}Sn_{20.5}$ eutectic alloy between liquid and solid states / J.J. Sun, H.L. Zheng, X.Y. Shi, X.L. Tian // Sci China Ser E. – 2009. – 52. – P. 3674-3677.

223. Viscosity of liquid Co–Sn alloys: thermodynamic evaluation and experiment /
A. Yakymovych, Y. Plevachuk, S. Mudry et. al. // Phys Chem Liq. – 2014. –
V. 52, 4. – P. 562-570.

224. Naidich Y.V. Surface tension and density of liquid alloys in the Co-Sn system / Y.V. Naidich, V.N. Eremenko, M.I. Vasiliu // Poverkhn. Yavleniya v Rasplavakh i Protsessakh Poroshkovoi Met., Izd. Akad. Nauk, Ukr. SSR, Kiev, 1963, pp. 119-124.

225. Enthalpy of mixing of liquid Co-Sn alloys / A. Yakymovych, S. Furtauer, A. Elmahfoudi et.al. // J Chem Thermodyn. – 2014. – V. 74. – P. 269-285.

226. Luck R Determination of the mixing enthalpy of liquid cobalt-tin alloys by hightemperature calorimetry / R. Luck, J. Tomiska, B. Predel // Z Metallkd. – 1991. – 82. – P. 944–949.

227. Interatomic interaction energy and ordering in liquid alloys of cobalt with tin / Esin YO, Valishev MG, Baev VM, et al. // Zh Fiz Khim. – 1977. – 51. – P. 2524–2528.

228. Eremenko VN Thermodynamic properties of Co-Sn melts / V.N. Eremenko,
G. Lukashen, V.L. Pritula // Izv Akad Nauk SSSR Met. – 1971. – 3. – P.82–85.

229. Vassilev GP Calorimetric and phase diagram studies of the Co-Sn system / G.P. Vassilev, K.I. Lilova, J.C. Gachon // Intermetallics. – 2007. – 15. – 1156–1162.

230. Ivanov M. Thermodynamics of Self-Associated Liquid Alloys / M. Ivanov // Z Metallkd. – 1991. – 82. – P. 53-58.

231. Yakymovych A. Structural studies of liquid Co–Sn alloys / A. Yakymovych,
I. Shtablavyi, S. Mudry //Journal of Alloys and Compounds. – 610. – P. 438–442

232. Liquid Co-Sn alloys at high temperatures: structure and physical properties /

Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyi, S. Mudry, et all. // J. Physics and Chemistry of Liquids. – 2016 V. 54, N. 3–4. – P. 440–453.

233. Intermetallic Formation in the Aluminum–Copper System / E. B. Hannech, N. Lamoudi, N. Benslim et. al. // Surface Review and Letters. – 2003. – 10, 4. – P. 677–683.

234. Calculated phase diagrams of aluminum alloys from binary Al–Cu to multicomponent commercial alloys / X.-Y Yan, Y.A Chang, F.-Y Xie et al. // Journal of Alloys and Compounds. -2001. -320. -P. 151-160

235. Ponweiser, N. Re-investigation of phase equilibria in the system Al–Cu and structural analysis of the high-temperature phase η 1-Al1– δ Cu / N. Ponweiser, C. L. Lengauer, K. W. Richter // Intermetallics. – 2011. – 19(11). – P. 1737–1746.

236. Experimental Description of the Al-Cu Binary Phase Diagram / Zobac, O., Kroupa, A., Zemanova, A. et al. // Metall Mater Trans A. – 2019. – 50. – P. 3805–3815.

237. Liu S. Prediction of the Al-rich part of the Al-Cu phase diagram using cluster expansion and statistical mechanics / S.Liu, E.Martínez, J.L. Lorc // Acta Materialia . – 2020. –195, 15 P. 317-326.

238. SomaT. Formation of Al-Cu solid solution and bulk properties / T. Soma, M. Ishizuka and H.-M. Kagaya // Solid State Communications. – 1995. – 95, 7. – P. 479-482.

239. Egry I. Surface tension and density of liquid metallic alloys measured by electromagnetic levitation / I. Egry and J. Brillo // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – 54. – P. 2347–2352

240. Density, viscosity, and electrical conductivity of hypoeutectic Al-Cu liquid alloys / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych et. al. // Metallurgical And Materials Transactions A. – 2008. – 39A. – P. 3040-3045.

241. Surface tension of liquid Al–Cu binary alloys / J. Schmitz, J. Brillo, I. Egry et. al. // International Journal of Materials Research. – 2009. – 100. – P. 1529-1535

242. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Al-Cu / O.C.

Роїк, С.М. Галушко, В.П. Казіміров та ін. // Укр. Хім. Журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 32-36.

243. Local structure in liquid binary Al–Cu and Al–Ni alloys / J. Brillo, A. Bytchkov, I. Egry et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – 352. – P. 4008–4012

244. Composition- and temperature-dependent liquid structures in Al–Cu alloys: an ab initio molecular dynamics and x-ray diffraction study / L H Xiong, X D Wang, Q P Cao et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2017. – 29. – P. 035101.

245. Trybula Marcela E. Structure and transport properties of the liquid $Al_{80}Cu_{20}$ alloy – A molecular dynamics study / Marcela E. Trybula // Computational Materials Science. – 2016. – 122. – P. 341–352

246. Experimental and ab initio molecular dynamics simulation studies of liquid $Al_{60}Cu_{40}$ alloy / S. Y. Wang, M. J. Kramer, M. Xu // PHYSICAL REVIEW B. – 2009. – 79. – P. 144205

247. Pasturel A. Role of five-fold symmetry in undercooled Al-Cu binary alloys /
A. Pasturel and N. Jakse // Journal of Applied Physics. – 2018. – 123. – 145103

248. Correlation between local clusters and structure of $Al_{71}Cu_{29}$ melt / Yuyo Chen, X.-F. Bian, M.-H. Sun et. al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2003. – 13(2). – P. 344-347.

249. Anomalous structural dynamics in liquid $Al_{80}Cu_{20}$: An ab initio molecular dynamics study / W.Y. Wang , J.J. Han, H.Z. Fang et al. // Acta Materialia. – 2015. – 97. – P. 75–85.

250. Jakse N. Interplay between structural and atomic transport properties of undercooled Al-Cu binary alloys / N. Jaksea and A. Pasturel // AIP ADVANCES. -2017. -7. -P. 105212

251. Trybula M. E. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamicsbased modeling / M. E. Trybula, P. W. Szafranski, and P. A. Korzhavyi // J Mater Sci. – 2018. – 53. – P. 8285–8301.

252. Mudry S. Correlation between the structure in the liquid state and the structure in the solid state in the Al-Al₂Cu eutectic alloy / S. Mudry , I. Shtablavyi , J. Rybicki // Journal of Physical Studies. -2011. -V. 15, No. 1. -1601(5 p.)

253. Mudry S., Shtablavyi I., Shcherba I. Liquid eutectic alloys as a cluster solutions / S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shcherba // Archives of Materials Science and Engineering. – 2008. – 34. – P. 14-18.

254. Xiufang Bian Thermal-rate treatment and structure transformation of Al-13 wt% Si alloy melt / Xiufang Bian, Weimin Wang // Materials Letters. – 2000. – 44. – P. 54-58.

255. Srirangam P. Effect of strontium on liquid structure of Al–Si hypoeutectic alloys using high-energy X-ray diffraction / P. Srirangam, M. J. Kramer, S. Shankar // Acta Materialia. – 2011. – 59. – P. 503-513.

256. The structure of Al–Cu and Al–Si eutectic melts / Shtablavyi, S. Mudry, V. Mykhaylyuk et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – 354 P. 4469–4474.

257. Structure of molten Al–Si alloys / U. Dahlborg, M. Besser, M. Calvo-Dahlborg et. al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – 353. – P. 3005-3010.

258. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg, M. J. Kramer, M. Besser et. al. // Journal of Non-crystalline Solids.

- 2013. - 361. - P. 63-69.

259. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid Al₈₈Si₁₂ alloys / S. Wang,
C. Z. Wang, F. C. Chuang et. al. // The Journal of Chemical Physics. – 2005. –
122. – P. 034508.

260. A. Pacz US patent 1387900, 1921.

261. Makhlouf M. M. The aluminum–silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography / M. M. Makhlouf, H. V. Guthy // J. Light Mettals. – 2001. – 1. – P. 199-218.

262. J.E. Hatch Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. – ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH. – 1984. – 424 p.

263. Bell J. A. E. Interconnexion of Silicon in Modified Aluminium–Silicon Eutectic / J. A. E. Bell, W. C. Winegard // Nature. – 1965. – 208. – P. 177.

264. Hellawell A. The growth and structure of eutectics with silicon and germanium / A. Hellawell // Prog Mater Sci. -1970. -15. -P. 3-78.

265. Yilmaz F. The microstructure and mechanical properties of unidirectionally solidified Al–Si alloys / F. Yilmaz, R. J. Elliot // J. Mater. Sci. – 1989. – 24. – P. 2065-2070.

266. Structure and properties of Al–7Si–Ni and Al–7Si–Cu cast alloys nonmodified and modified with Sr / J. A. Garcia-Hinojosa, C. R. Gonzalez, G. M. Gonzalez et. al. // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. –143-144 – P. 306-310.

267. Short and medium-range order in liquid binary Al-Ni and Al-Co alloys / O. S.
Roik, O. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov et. al. // Journal of Molecolar Liquids.
2009. – 145. – P. 129-134.

268. Medium-range structural order in liquid $Ni_{20}Al_{80}$ alloy: Experimental and molecular dynamics studies / L. Wang, Y. Q. Wang, Ch. Peng et. al. // Physics Letters A. – 2006. – 350. – P. 405-409.

269. Covalency in liquid Si and liquid transition-metal-Si alloys: X-ray diffraction studies / Y. Kita, J. B. Van Zytveld, Z. Morita et. al. // J. Phys: Condens. Matter. – 1994. – 6 P. 811-820.

270. 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.

271. Laurila T. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials / T. Laurila, V. Vuorinen, J.K. Kivilahti // Materials Science and Engineering R. -2005. -49. - P. 1-60.

272. Shen J. Effects of ZrO_2 nanoparticles on the mechanical properties of Sn–Zn solder joints on Au/Ni/Cu pads / J. Shen, Y.C. Chan // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – 477. – P. 552–559.

273. Composite Multicomponent of Gallium Pastes–Solders / V. S. Kazakov, E. V. Temnykh, P. A. Rastovtsev et. al. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. -2012. -3 - P. 285-293.

274. V.I. Temnykh, V.S. Kazakov, A.E. Mityaev and E.V. Temnykh Composite gallium soldering pastes for low-temperature diffusion soldering of cermet sections // Welding International. – 2012. – 26. – P. 51–53.

275. Interaction between iron and liquid gallium in the course of intensive mechanical activation / T.Yu. Kiseleva , E.E. Levin, A.A. Novakova et. al. // Proceed. Tenth Bi-National Workshop 2011 "The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials, P. 1-9

276. Properties of metallic cements formed upon the interaction mechanochemically synthesized copper alloys with liquid gallium and its eutectics: interaction of Cu/Bi composites with liquid gallium / T. F. Grigoreva, S. A.

Kovaleva, A. P. Barinova // Metals and Metallograph. – 2011. – 111, № 3. – P. 258-263.

277. Study of the Interaction of mechanochemically produced CuIn solid solutions with liquid gallium and of the structure of metallic cements on their basis / T. F. Grigoreva, S. A. Kovaleva, A. P. Barinova // Metals and Metallography. -2011. - 111. - P. 45-52.

278. Structural Transformations upon the Mechanochemical Interaction between Solid and Liquid Metals / T. F. Grigoreva, A. I. Ancharov, A. P. Barinova, et. al. // The Physics of Metals and Metallography. – 2009. – 107. – P. 457-465.

279. Phase Transformation Sequence during Interaction Mechanochemically Synthesized Solid Solution with Liquid Eutectics / T.F.Grigoryeva, A.I. Ancharov, V.F. Pindyurin et. al. // Rev.Adv.Mater.Sci. – 2008. – 18. – P. 716-719.

280. Yamazaki T. Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga / T. Yamazaki, K. Terayama, T. Shimazaki // Journal of materials science letters. – 1997. – 16. – P. 1357-1359

281. The system GaNi: A new investigation of the Ga-rich part / Schmetterer C., Flandorfer H., Lengauer C.L. et. al. // Intermetallics. – 2010. – 18. – P. 277-285.

282. Shtablavyi I Formation of intermetallic compounds in the solid-liquid composites of the Ga-Ni system / I Shtablavyi , S Mudry, O Kovalskyi et. al // Mater. Res. Express. -2018. -5. -116532

283. Surface-induced order in liquid metals and binary alloys/ DiMasi E, Tostmann H, Shpyrko O G. et.al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – 12. – P. A209–A214.
284. Surface layering of liquids: The role of surface tension / Oleg Shpyrko, Masafumi Fukuto, Peter Pershan et. al. // Physical Review B. – 2004. – 69. – P. 245423

285. Surface crystallization in a liquid AuSi alloy. / Oleg G. Shpyrko, Reinhard Streitel, Venkatachalapathy S. K. Balagurusamy et. al. // Science. 2006. – 313. – P. 77-80.

286. X-ray diffraction evidence of ordering in a normal liquid near the solid-liquid interface / C.-J. Yu, A. G. Richter, J. Kmetko et. al. // Europhys. Lett. – 2000. – 50. – P. 487–493.

287. Howe James M. Direct observation of order in the liquid at a solid–liquid interface by high-resolution transmission electron microscopy / James M. Howe // Philosophical Magazine A, 1996, Vol.74, No. 3, 761-775

288. Okamoto H. Ga-Ni (Gallium-Nickel) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2008. – 29 №3. – P. 296.

289. The nickel-rich part of the Ga-Ni phase diagram and the corresponding phase relations in the ternary Ga-Ni-Sb system / Micke K., Markovski S. L., Ipser H. et. al.// Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische chemie. – 1998. – 102, P. 1240–1244.

290. Ducher R. Phase equilibria in the Ni-rich portion of the Ni-Ga binary system / R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida // Intermetallics 15 (2007) P. 148-153.

291. Yufeng Wu Mechanical alloying of carbon nanotube and Al6061 powder for metal matrix composites / Yufeng Wu , Gap-Yong Kim , Alan M. Russell // Materials Science and Engineeringю – 2012. – A 532. – P. 558–566.

292. Jinzhi Liao Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use / Jinzhi Liao Jinzhi Liao , Ming-Jen Tan // Powder Technology. 2011. – 208. – P. 42–48.

293. Yufeng Wu Carbon nanotube reinforced aluminum composite fabricated by semi-solid powder processing / Yufeng Wu, Gap-Yong Kim // Journal of Materials Processing Technology. – 2011. – 211. – P. 1341–1347.

294. Processing and characterization of nanostructured Cu-carbon nanotube composites Hongqi Li , Amit Misra , Yuntian Zhu [at all] // Materials Science and Engineering A. – 2009. – 523. – P. 60–64.

295. Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field // Y.L. Yang , Y.D. Wang,Y.Ren [at all] // Materials Letters. – 2008. – 62. – P. 47–50.

296. Strengthening of copper matrix composites by nickel-coated single-walled carbon nanotube reinforcements / Chulju Kim, Byengsoo Lim, Bumjoon Kim et. al. // Synthetic Metals. – 2009. – 159. – P. 424–429.

297. Carbon nanotube reinforced Cu–10Sn alloy composites: Mechanical and thermal properties / Abhimanyu Bhat, Vamsi Krishna Balla, Sandip Bysakh et. al. // Materials Science and Engineering A. – 2011. – 528. – P. 6727–6732.

298. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube - aluminum composites with a homogenous CNT distribution / Lin Jiang, Zhiqiang Li, Genlian Fan et. al. // CARBON. -2012. -50. -P. 1993-1998.

299. Deformation behavior of Al–Si alloy based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes / H.J. Choi, J.H. Shin, B.H. Min et. al. // Composites: Part A. – 2010. - 41. - P. 327-329.

300. 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. – V.21, No.2. – P. 204-210.

301. Felton, L. E. The properties of tin-bismuth alloy solders / L.E. Felton, C.H. Raeder & D. B. Knorr // JOM. – 1993. – 45. – P 28–32.

302. Roman Koleňák, Martin Provazník and Igor Kostolný (November 5th 2018). Soldering by the Active Lead-Free Tin and Bismuth-Based Solders, Lead Free Solders, Abhijit Kar, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.81169.

303. Influence of Bismuth in Sn-Based Lead-Free Solder – A Short Review / Razak NRA, Mohd Salleh MAA, Saud Net. Al. // SSP. – 2018. – 273. – P. 40–5.

304. Naumov, A.V. World market of bismuth: A review / Naumov, A.V. // Russ.
J. Non-ferrous Metals. - 2007. - 48. - P. 10–16.

305. Morgan Glyn Workholding with fusible alloys / Glyn Morgan // Aircraft Engineering and Aerospace Technology: An International Journal. – 1999. – 71. – P. 576-578.

306. Chakrabarti, D.J. The Bi–Cu (Bismuth-Copper) System / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – 5. – P. 148–155.

307. The Solidus Line of the Cu-Bi Phase Diagram / Chang, L.S., Straumal, B.B., Rabkin, E. et al. // JPE. – 1997. – 18. – P. 128.

308. Okamoto H. Bi-Ni (Bismuth-Nickel) / H.Okamoto // J. Phase Equilib. Diffus. - 2012. - 33. - P. 492.

309. Experimental investigation and thermodynamic calculations of the Bi-Ni-Pb phase diagram / D. Minić, M. Premović, N. Tošković et. al. // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. -2019. -55. -P. 157-166

310. Bismuth-Based Transient Liquid Phase (TLP) Bonding as High-Temperature LeadFree Solder Alternatives / Junghyun Cho, Roozbeh Sheikhi, Sandeep Mallampati et. al. // 2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference. – P. 1553- 1559

311. Shtablavyi I. Liquid-solid interaction during formation of nanocomposite systems/ I. Shtablavyi, S. Mudry, P. Kajak // Polish Journal of Chemical Technology. -2012. - V. 14, No 4. - P. 42 - 45.

312. J. Nomssi Nzali, PhD thesis, Techn. Univ. Chemnitz, 2000.

313. K. Okajima, H. Sakao, Trans. JIM 24 (1983) 216.

314. 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. – V. 181. – P. 470–475.

315. Structure and electroconductivity of tin-enriched $Sn_{0.987}Cu_{0.013}$, $Sn_{0.987}Ag_{0.013}$ and $Sn_{0.949}Ag_{0.038}Cu_{0.013}$ liquid eutectic alloys / S. Mudry, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyi et. al. // J. Mol. Liq. – 2006. – 127. – P. 121-123.

додаток.

Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертаці

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

- 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, інтерпретаціі одержаних результатів; йому належать висновки роботи, які стосуються стуктури ближнього порядку розплавів)
- Correlation between the structure in the liquid state and the structure in the solid state in the Al-Al₂Cu 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)
- 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)
- 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)
- 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 Ві–Ga)
- 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)
- 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)
- 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 Со–Sn та реконструкції атомного розподілу методом ОМК, брав участь в інтерпретації одержаних результатів та формуванні висновків)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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)
- 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 Au₄₉Cu_{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)
- Структурні перетворення та теплове розширення рідких Ві, Іп, 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 multiwalled 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.
- 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
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.