Львівський державний університет ім. І.Франка

На правах рукопису

КОМАРНИЦЬКИЙ
Михайло Степанович

УДК 539.26:539.213

СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ 3*d*-ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З НАПІВМЕТАЛАМИ

01.04.13. - фізика металів

Автореферат
на здобуття вченого ступеня кандидата
фізико-математичних наук

ЛЬВІВ - 1995

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі рентгенометрії Львівського державного університету ім.І.Франка.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент МУДРИЙ Степан Іванович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор ПРОХОРЕНКО Віктор Якович

доктор фізико-математичних наук, професор КУНИЦЬКИЙ Юрій Анатолійович

Провідна організація: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Захист дисертації відбудеться "1" листопада 1995р. о 15[15] год. на засіданні спеціалізованої Ради Д 04.04.08 при Львівському державному університеті ім.І.Франка (290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Львівського державного університету (м.Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано "27" вересня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Ради Д 04.04.08
доктор фіз.-мат.наук, професор Л. Блажієвський БЛАЖИЄВСЬКИЙ Л.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Вивчення структури і фізичних властивостей невпорядкованих систем стає щораз актуальнішим для сучасної фізики, матеріалознавчих наук, багатьох прикладних наукових напрямків, пов'язаних з використанням нових сплавів і розробкою технологій їх виробництва. Основою таких систем є металеві розплави, які як стабільні і рівноважні системи є зручними об'єктами для теоретичних та експериментальних досліджень. Незважаючи на те, що в літературі існує багато даних зі структури та фізичних властивостей рідкометалевих систем, цих результатів недостатньо, щоб отримати основні закономірності формування ближнього порядку в подвійних розплавах залежно від типу фазової діаграми, структурних особливостей компонент, їх електронної будови тощо. Важливим також є взаємозв'язок між твердим, рідким і аморфними станами, а також між тенденцією до формування метастабільних угруповань у твердому стані і ближнім порядком у рідині. Це особливо актуальне у зв'язку з отриманням аморфних металевих сплавів методом надшвидкого охолодження розплаву. Крім того, класичну металургію в багатьох випадках замінюють нестандартними методами отримання нових сплавів, важливе місце в яких займає термочасова обробка розплаву, електролітичне рафінування, перемішування за допомогою електромагнітного поля. Ці зовнішні фактори впливають не тільки на макроскопічний стан, а й пов'язані з внутрішньою будовою на рівні ближнього порядку. Особливо це стосується багатокомпонентних розплавів, структура яких є мікронеоднорідною і значною мірою залежить від температури та компонентного складу. У зв'язку з цим виникає потреба всебічно вивчити

структуру і фізичні властивості структурно-неоднорідних металевих розплавів у широкому інтервалі температур і концентрацій.

Для теоретичного опису таких систем потрібно також модернізувати існуючі наближення і розробити нові, які б врахували відхилення такого типу рідин від ідеального атомного розчину. Враховуючи те, що нульовим наближенням у теорії простих рідин сьогодні залишається модель жорстких сфер, треба вивчити залежність ступеня відхилення цієї моделі від особливостей компонент системи та інших факторів.

Серед такого типу матеріалів особливий інтерес представляють такі подвійні сплави, які значно відрізняються положеннями основних максимумів структурних факторів.

Мета роботи. Основним завданням цієї роботи було дослідження структури розплавів 3*d*-перехідних елементів з напівметалами в усій області концентрацій та в широкому температурному інтервалі, встановлення взаємозв'язку структури розплавів з особливостями фазових рівноваг, а також оцінка закономірностей зміни структури вздовж ряду: Fe→Co→Ni. Необхідно було також поєднати термодинамічні величини з результатами структурних досліджень розплавів і розробити метод інтерпретації дифракційних даних.

Для досягнення цієї мети слід було:

— Удосконалити методику рентгенодифракційного експерименту та методів обробки експериментальних даних, які дозволили б підвищити точність експериментальних результатів.

— Провести рентгенівське дослідження структури розплавів Sn-Fe(Co, Ni), Ga-Fe(Co, Ni) і Mn-Bi в усій області концентрацій як поблизу температури ліквідус, так і при максимально можливому перегріві.

– Розробити метод інтерпретації структурних даних розплавів з тенденцією до асоціації атомів різного сорту сумісно з термодинамічними величинами, дослідити можливість застосування моделі асоціатів до подвійних систем з інтерметалічними сполуками.

Наукова новизна.

1. Вперше досліджено структуру подвійних розплавів Sn-Fe(Co, Ni), Ga-Fe(Co, Ni). Отримано концентраційні та температурні залежності структурних факторів та проведено їх аналіз. Розраховано функції радіального розподілу атомів і зроблено їх модельну інтерпретацію. Показано, що ближній порядок цих розплавів не описується одним типом структури, а змінюється залежно від компонент досліджуваних систем.

2. Вивчено вплив малих добавок 3d-перехідного елемента на структуру напівметалу.

3. Вперше досліджено вплив магнітного поля на структурний стан біляевтектичних розплавів системи Mn-Bi. Встановлено, що накладання магнітного поля приводить до зростання впорядкованості атомного розподілу в асоціатах MnBi.

4. Розроблено метод інтерпретації структурних даних у рамках моделі асоціатів з використанням експериментальних величин по ентальпії і ентропії змішування.

Практична цінність роботи полягає в одержанні даних про структуру розплавів 3d-перехідних металів з напівметалами, що дає основу для глибшого розуміння процесів, які проходять при утворенні аморфних металевих сплавів на основі 3d-перехідних елементів методом надшвидкого охолодження розплаву. Результати оцінки структурних параметрів є важливими для розвитку теорії металевих розплавів з огляду на складність їх теоретичного розрахунку. Запропонований в роботі метод

інтерпретації структурних даних у рамках моделі асоціатів дає змогу визначити в розплавах перехідних елементів з напівметалами типи мікроугруповань та основні співвідношення між ними, що має важливе значення для вивчення процесів нерівноважної кристалізації у багатокомпонентних розплавах.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Новий метод інтерпретації структурних даних у рамках моделі асоціатів, математичний апарат якої дає змогу кількісно визначити в розплавах 3d-перехідних елементів з напівметалами типи мікроугруповань та співвідношення між ними.

2. У розплавах системи Fe-Sn ближній порядок визначається мікрообластями на основі чистих компонент, а розплави систем Co-Sn, Ni-Sn складаються з мікроугруповань на основі чистих компонент й асоційованих груп атомів відповідно Co_3Sn_2, Ni_3Sn_2..

3. Розплави систем Ga-Fe(Co,Ni) утворюють атомні розчини, близькі до ідеальних з боку чистих компонент і формують асоційовані групи атомів змінного стехіометричного складу в середній концентраційній області. Тенденція до формування асоційованих груп атомів у розплавах систем Sn-Fe(Co,Ni), Ga-Fe(Co,Ni) зростає в послідовності: Fe →Co→Ni.

Апробація роботи та публікації. Основні результати, викладені в дисертації, доповідалось та обговорювалось на: науково-технічному семінарі „Ближний порядок в металлических расплавах и структурно-чувствительные свойства вблизи границ устойчивости фаз“ (Львів, 1988); республіканській конференції „Физико-химические основы производства металлических сплавов (Алма-Ати, Казахстан, 1990); VII Всесоюзній конференції „Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (Екатеринбург, Росія, 1991); Українсько-французькому симпозіу-

мі „Конденсована речовина: наука та індустрія" (Львів, 1993); VIII, IX Міжнародних конференціях по рідких та аморфних металах (Відень, Австрія, 1992, Чикаго, США, 1995); I Українській конференції „Структура і фізичні властивості невпорядкованих систем" (Львів, 1993); XIV Міжнародній конференції „Прогресивні матеріали і технології" (Гліївіце-Закопане, Польща, 1995); Міжнародній конференції, присвяченій 150-річчю від дня народження Івана Пулюя (Львів, 1995).

Основні результати дисертації опубліковані в 9 роботах, перелік яких подано наприкінці автореферату.

Особистий внесок автора. Автор брав участь у постановці задачі, проведенні всіх експериментальних робіт, а також провів інтерпретацію отриманих результатів.

Структура та обсяг дисертації Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох глав, висновків та списку цитованої літератури.

Обсяг дисертації — 188 сторінок, включаючи 71 рисунок, 13 таблиць та список літератури з 131 найменування.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність вибраної теми, визначена мета роботи, практична цінність результатів, наведені положення, що виносяться на захист, викладено короткий зміст роботи.

У першій главі стисло викладено основні положення теорії розсіяння рентгенівського випромінювання одно- та двокомпонентними невпорядкованими системами. Наведено рівняння, що лежать в основі рентгенодифракційного методу дослідження структури рідких та аморфних матеріалів. Розглянуто різні способи визначення парціальних кореляційних функцій, на основі яких ведеться вивчення композиційного ближнього порядку. По-

казано основні відмінності кореляційних функцій різних типів, вказано на взаємозв'язок парціальних структурних факторів Бхатіа-Горнтона з термодинамічними потенціалами. Зазначено, що концентраційна залежність фактора $S_{cc}(0)$ дає змогу дізнатися про особливості хімічного впорядкування.
Проаналізовано методи експериментального визначення парціальних функцій та точність одержуваної інформації.

У другій главі описано високотемпературний рентгенівський дифрактометр. Проаналізовано точність визначення основних структурних характеристик та методи обробки експериментальних даних. Значна увага приділялась юстуванню зразка, стабілізації напруги та струму на рентгенівській трубці, точності вимірювання і підтримки температури. Враховуючи індивідуальні особливості компонент системи, їх діаграми стану, а також тенденцію до формування метастабільних фаз, зразки для досліджень протягом тривалого часу до рентгенографування приводились до рівноважного стану.

Зйомка проводилась з використанням Θ–Θ умов фокусування. Монохроматизація первинного променя здійснювалась монокристалом пірографіту.
Розглянуто основні похибки, що виникають під час експерименту і на стадії математичної обробки результатів. Вказано на фактори, які зумовлюють появу похибок на цих етапах та вказано на способи підвищення точності експерименту. Точність визначення основних структурних параметрів не перевищувала 2%.

У третій главі розглянуто особливості теоретичного опису і моделювання будови рідини. Зазначено, що незважаючи на велику кількість моделей, всі вони можуть бути віднесені до двох груп: квазігазових і квазікристалічних. Наведені приклади,

що ілюструють застосування цього теоретичного підходу до конкретних систем.

Серед квазігазових моделей рідини розглянуто модель жорстких сфер і модель Бернала.

Квазікристалічні представлені моделями Прінса, Стюарта, Ейрінга, Архарова і Новохатського.

Звернуто увагу на успішне застосування моделі мікрогетерогенної будови розплавів до опису структури дво- і трикомпонентних металевих систем, яка дає змогу кількісно описувати розподіл різносортних атомів у рідких сплавах, визначити їх структурні складові.

Розглянуто основні співвідношення моделі асоціатів, яка розроблена для опису термодинамічних властивостей систем, що формують хімічні сполуки.

Четверта глава присвячена експериментальному дослідженню структури розплавів Fe(Co, Ni) з оловом і галієм у широкому концентраційному та температурному інтервалі, а також біляевтектичних розплавів системи Mn-Bi.

Рідкі сплави системи Fe-Sn досліджувались рентгеноструктурним методом при таких співвідношеннях компонент: 25; 40; 44; 66.7; 90; 98 ат.% Sn. Експериментальні структурні фактори порівнювались з структурними факторами, розрахованими в адитивному наближенні. Розрахунок показав, що модельні результати переважно правильно відображають експериментальні дані. Водночас, проявляються й деякі відмінності. Зокрема, головний максимум на модельно розрахованих кривих є занадто „оловоподібний", ніж на реальних структурних факторах. Це може бути свідченням того, що деяка частина атомів олова заміщується атомами заліза і формує ближній порядок за типом останнього. Однак доля таких мікрообластей є невеликою і

вони не можуть принципово змінити ближній порядок. Таким чином, ближній порядок рідких сплавів Fe-Sn характеризується наявністю мікрообластей на основі атомів одного сорту, які існують в значному інтервалі температур після плавлення. З підвищенням температури починають формуватися мікрообласті, в яких сусідами є атоми різного сорту.

У системі Co-Sn досліджувались розплави при концентраціях: 20.5; 33.3; 40; 50; 66.7; 77; 90 ат.% Sn. Структурні фактори при температурах близьких до лінії ліквідус зображені на рис.1. Рентгенографічний аналіз рідкого сплаву з вмістом 33.3 ат.% Sn показав, що при підвищенні температури з 1573 К до 1673 К перший максимум дещо збільшує свою висоту, права його гілка стає крутішою, а побічний максимум — ледве помітним. Тобто, розплав цієї концентрації має специфічну тем-

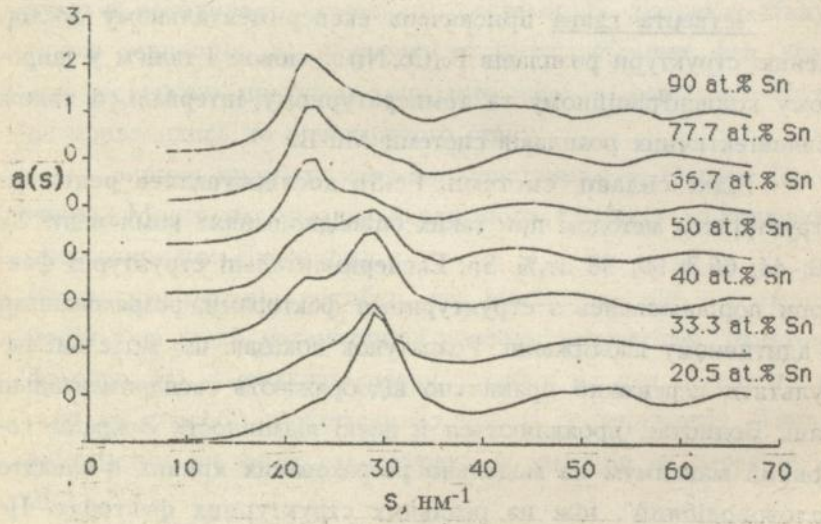

Рис.1. Структурні фактори розплавів системи Co-Sn при $T = T_{пл.} + 10$ К.

ператорну залежність ближнього порядку, яка зумовлена мікрогетерогенністю його структури. Аналіз структурних параметрів вказує на те, що основними структурними одиницями розплавів системи Co-Sn є чисті Co, Sn і асоціати Co_3Sn_2.

Загальні особливості фазових рівноваг і кристалічні структури фаз систем Ni-Sn і Co-Sn подібні між собою. Досліджувались розплави з вмістом 19.3; 25; 40; 57.14; 80.5; 95 ат.% Sn. Для евтектичного розплаву a(s) подібний до структурного фактора рідкого нікелю, але спостерігаються і відмінності. На лівому схилі головного піку в області існування першого максимуму чистого олова проявляється незначний наплив, на правій вітці головного максимуму спостерігається наплив, якого немає у нікелі, а положення основного максимуму трохи зсунуто вліво. Це свідчить про те, що атоми нікелю не існують як окремі мікрообласті, а формують впорядковані розчини з частиною атомів олова.

Структурний фактор розплаву з вмістом 25 ат.% Sn має вигляд, подібний до структурного фактора евтектичного розплаву. Положення головного максимуму зсувається до менших значень s, висота залишається такою ж, а півширина зростає. Тобто у даному розплаві маємо більшу кількість самоасоційованого олова.

Загальний вигляд структурного фактора розплаву, що відповідає хімічній сполуці Ni_3Sn_2 суттєво трансформований. Перший максимум зсунутий ще далі вліво, півширина його збільшилась до 11.5 $нм^{-1}$, а другий максимум достатньо широкий. Отже, в одному типі структурних одиниць розплаву зростає ступінь впорядкованості, а в другому — формуються „оловоподібні" фрагменти атомів.

Аналіз температурної залежності структурних факторів розплаву з вмістом 57.14 ат.% Sn дає підстави стверджувати, що цей розплав складається з мікрообластей трьох типів: компонент і асоційованих груп атомів різного сорту.

На основі проведеного дослідження встановлено домінуючий вплив мікрообластей олова й нікелю на структурний стан розплаву з вмістом 80.5 ат.% Sn, причому „оловоподібні" фрагменти структури є мікрообластями, в яких кількість розчинених атомів нікелю дуже мала.

Температурна залежність структурних параметрів розплаву з вмістом 95 ат.% Sn визначається двома факторами: зменшенням розмірів мікрообластей на основі атомів одного сорту і топологічним розпорядкуванням розплаву в цілому.

Аналіз концентраційної залежності структурних параметрів розплавів системи Ni-Sn вказує на те, що ближній порядок визначається двома протилежними тенденціями: наявністю мікрообластей на основі атомів одного сорту і формуванням хімічно впорядкованих мікрообластей (рис.2). Причому форму-

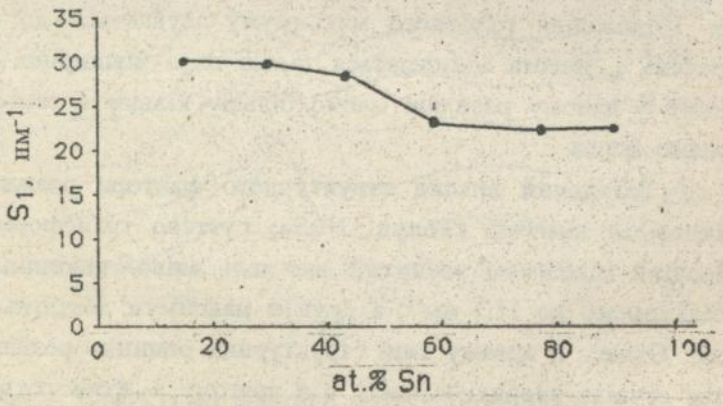

Рис.2. Концентраційна залежність S_1 розплавів системи Ni-Sn при $T = T_{пл.} + 10$ K.

вання асоціатів характерніше для розплавів збагачених нікелем, а утворення мікрообластей на основі односортних частинок властиве розплавам, збагаченим оловом. Ці висновки підтверджуються також власними результатами вимірювання в'язкості розплавів цієї системи.

Основні параметри структури розплавів системи Fe-Ga подані у таблиці 1. Досліджувалась концентраційна область з боку галію, оскільки при нижчих температурах ліквідусу можна отримати більший інтервал експериментальних даних. Не вдаючись у деталі аналізу експериментальних результатів і модельних розрахунків, наведених у дисертації, вкажемо на те, що у цій системі встановлено тенденцію до формування асоційованих груп атомів в околі $FeGa_3$. Слід зазначити, що на правій вітці структурних факторів розплавів з 57.14 і 61.8 ат.% Ga існує побічний максимум, положення якого не збігається з аналогічним напливом чистого Ga, тобто міжатомний зв'язок у структурних одиницях розплавів частково ковалентний.

Поряд з асоціатами такого типу існують мікрообласті на основі розчинів Fe(Ga) і Ga(Fe). При цьому залізо активніше впливає на топологію атомного розподілу галію, ніж, навпаки, і формує структуру, в якій значна кількість атомів галію заміщує атоми заліза і розміщується за типом ближнього порядку останнього.

Встановлено, генетичний зв'язок між атомним розподілом у хімічних сполуках Fe_3Ga_4 і $FeGa_3$, які розпадаються по перитектичних реакціях, і ближнім порядком відповідних розплавів. Причому розплав $FeGa_3$ зберігає особливості ближнього впорядкування у широкому температурному інтервалі.

У системі Co-Ga основна увага зверталась на рідкі сплави в середній частині діаграми стану. Досліджувались розплави, концентрація галію в яких становила 33.3; 50; 70 і 75 ат.% Ga.

Таблиця 1.

Структурні характеристики розплавів системи Fe-Ga.

ат.% Ga	T,K	s_1,нм$^{-1}$	r_1, нм	r_2, нм	$Z_{сим.}$	$Z_{мін.}$
57.14	1323	27.9	0.276	0.510	11.2	12.6
61.8	1223	28.3	0.269	0.485	10.4	11.1
61.8	1273	28.9	0.270	0.490	10.6	11.0
61.8	1323	29.5	0.264	0.480	9.6	10.3
75	1153	29.6	0.273	0.500	11.0	11.8
75	1273	29.0	0.265	0.490	9.0	10.9
75	1423	29.0	0.267	0.485	9.2	11.4
81.5	1173	29.1	0.273	0.490	9.0	9.7
81.5	1223	29.0	0.266	0.480	8.4	9.1
81.5	1123	29.5	0.270	0.490	9.4	9.7
85	1273	28.0	0.283	0.515	9.8	10.0
90	1373	26.0	0.271	0.530	9.0	11.1
90	1323	26.0	0.273	0.515	8.6	10.8
90	1173	26.1	0.275	0.525	9.4	10.8
95	1373	26.0	0.292	0.545	11.2	12.2
95	1273	25.7	0.284	0.530	9.8	11.2
95	1093	25.5	0.305	0.565	14.0	13.1

Рентгенівські дані також вказують на тенденцію до переважаючої взаємодії атомів різного сорту. Структурний фактор для еквіатомного розплаву має вигляд, що більше характерний для чистого кобальту. При цьому галій проявляється у вигляді малого напливу на лівій вітці і є причиною його асиметрії. Додавання галію до 70 ат.% не приводить до перерозподілу висот основних інтерференційних піків. Крім цього, положення головного максимуму структурного фактора стає практично незалежним від концентрації і майже збігається з положенням s_1 для кобальту.

Особливістю структурних факторів досліджених розплавів системи Ni-Ga (25; 33.3; 40; 50; 60; 80; 85; 90 ат.% Ga) є те, що їх основні максимуми широкі і проявляють складну будову,

нехарактерну для типових металевих розчинів. Менше це проявляється для розчинів, збагачених нікелем і більше для решти рідких сплавів. Порівняння розрахованої функції радіального розподілу атомної густини з положеннями радіусів координаційних сфер для полікристалу показало, що між структурою хімічної сполуки NiGa і частково впорядкованим розміщенням атомів на її основі в рідкому стані існує певна кореляція, хоч топологія атомного розподілу зазнає деяких змін (рис.3).

Встановлено, що для системи Ni-Ga існують структурні угруповання NiGa, які змінюють свою стехіометрію. Але у цьому випадку стабільність угруповань такого типу більша, ніж в системах Fe-Ga, Co-Ga.

З аналізу результатів структурних досліджень, а також даних модельних розрахунків, встановлено, що ступінь асоційованості атомів у розплавах систем Sn-Fe(Co,Ni), Ga-Fe(Co,Ni) зростає в послідовності: Fe→Co→Ni.

На основі проведених рентгенографічних досліджень розплавів системи Bi-Mn, концентрацією 90 і 97 ат.% Bi в магнітному полі величиною 1000 Е, зроблено висновок про те, що при накладанні магнітного поля відбувається впорядкування структури, яке виявляється у більше впорядкованому розміщенні атомів Mn в асоційованих групах типу BiMn.

На основі дифракційних результатів запропоновано новий метод інтерпретації структурних даних у рамках моделі асоціатів, який дає змогу визначити у розплавах перехідних елементів з напівметалами типи мікроугруповань і основні співвідношення між ними. Згідно з моделлю, рівняння для експериментального структурного фактора записується у такому вигляді:

$$a_{експ.}(s) = C_{ас.}K^2_{ас.}a_{ас.}(s) + C_2K^2_2a_2(s) + C_3K^2_3a_3(s), \qquad (1)$$

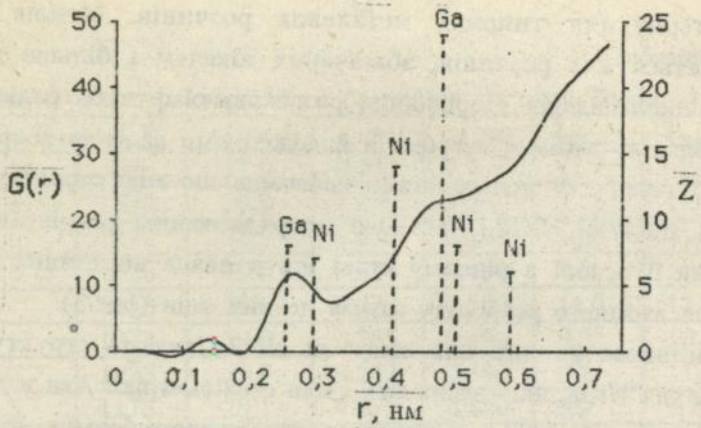

Рис.3. ФРРА розплаву NiGa при T = 1573 K.

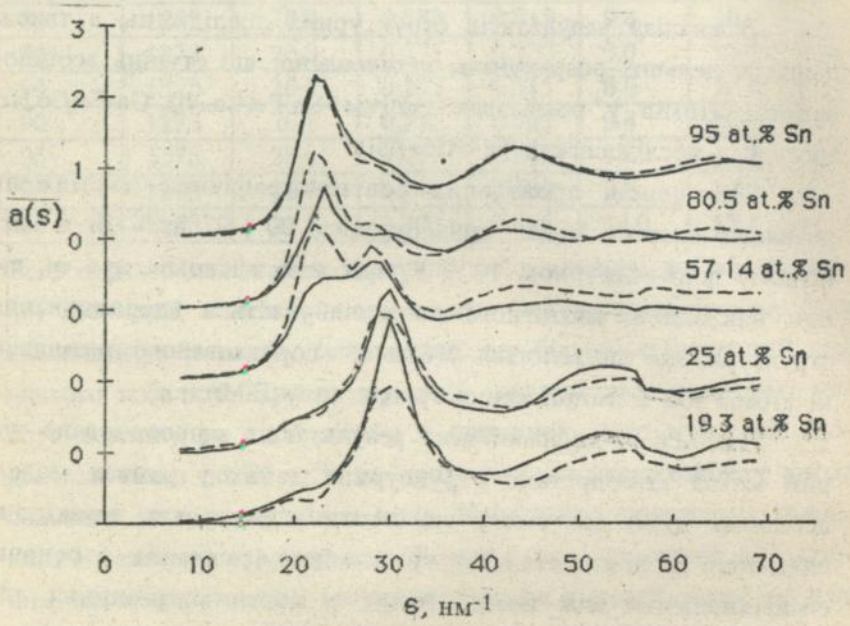

Рис.4. Експериментальні (—) та модельні (----) структурні фактори розплавів системи Ni-Sn.

де $C_{ac.}$, C_2, C_3 - долі асоціатів і чистих компонент у розплаві. Вважаючи, що $a_2(s)$ і $a_3(s)$ є такими як для чистих розплавів, можемо знайти $a_{експ.}(s)$. Для цього потрібно розрахувати $C_{ac.}$, C_2 і C_3, а також визначити $a_{ac.}(s)$. Частки кожної зі структурних одиниць оцінювались з термодинамічних даних на основі рівнянь Зоммера. Для розрахунку $a_{ac.}(s)$ ми використали рівняння (1), в якому замість $a_{експ.}(s)$ було взято експериментальний структурний фактор розплаву тієї стехіометрії, в якій, на основі структурних досліджень, термодинамічних даних, а також результатів вимірювання фізичних властивостей передбачається максимальна кількість асоціатів. Результати розрахунку показали (рис.4), що запропонований метод інтерпретації структурних даних у рамках моделі асоціатів дає змогу визначити в розплавах 3d-перехідних елементів з напівметалами основні структурні одиниці та ступінь їх асоційованості.

У висновках сформульовані основні результати роботи:

1. Проведено рентгенівське дослідження структури ближнього порядку розплавів систем Sn-Fe(Co,Ni), Ga-Fe(Co,Ni) і Bi-Mn. Отримано концентраційні і температурні залежності структурних факторів та проведено їх аналіз. Розраховано функції радіального розподілу атомів і зроблено їх модельну інтерпретацію.

2. Встановлено, що профіль основних максимумів структурних факторів досліджуваних розплавів суттєво відрізняється від структурних факторів, якими описуються прості рідини. Це пов'язано зі значним відхиленням їх структури від структурного стану, характерного для ідеального розчину.

3. Ближній порядок рідких сплавів Fe-Sn характеризується наявністю мікрообластей на основі атомів одного сорту, які існують в інтервалі температур $T_{пл.}$ + 300 К з підвищенням

температури починають формуватись мікрообласті, в яких сусідами є атоми різного сорту.

4. Розплави систем Co-Sn і Ni-Sn в структурному відношенні мікрогетерогенні і складаються з мікроугруповань на основі чистих компонент і асоціатів відповідно Co_3Sn_2 і Ni_3Sn_2.

5. Виходячи з термодинамічних даних розраховані структурні фактори розплавів систем Sn-Fe(Co,Ni) при нульовому значенні хвильового вектора з використанням наближення Бхатіа-Торнтона. Встановлено, що відхилення $S_{cc}(0)$ від значень, характерних для ідеального розчину є мінімальним у системі Fe-Sn і максимальним у системі Ni-Sn.

6. Малі добавки нікелю приводять до нелінійного зростання в'язкості розплавів системи Ni-Sn, що пов'язано з формуванням асоційованих груп атомів і активною трансформацією структури олова під впливом атомів нікелю.

7. У системах Ga-Fe(Co,Ni) ближній порядок розплавів, збагачених одним з компонентів, близький до ідеального і має тенденцію до формування асоціатів змінної стехіометрії в області середніх значень концентрацій. Асоційовані групи атомів у розплавах Ga-Fe(Co,Ni) можуть розчиняти атоми компонент, що робить їх менше термодинамічно стабільними порівняно з розплавами систем Sn-Fe(Co,Ni).

8. Тенденція до формування асоційованих груп атомів у розплавах систем Sn-Fe(Co,Ni), Ga-Fe(Co,Ni) зростає у такій послідовності: Fe→Co→Ni, що зумовлено розмірним фактором, різницею електронегативностей, ступенем заповненості d-оболонки перехідного елемента.

9. При додаванні до напівметалу 3d-перехідний елемент трансформує структуру розплаву за типом власного атомного розподілу.

10. При накладанні зовнішнього магнітного поля величиною 1000 Е в біляевтектичних розплавах системи Bi-Mn асоційовані групи атомів типу BiMn стають впорядкованішими.

11. Запропонований метод інтерпретації структурних даних в рамках моделі асоціатів дає змогу визначити в розплавах 3d-перехідних елементів з напівметалами основні структурні одиниці та їх асоційованість.

Основні результати дисертації опубліковані у таких роботах:

1. Мудрый С.И., Клым М.М., Комарницкий М.С. Ближний порядок в расплавах теллуридов висмута //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989, 3. – С.521-523.

2. Глазов В.М., Шишкин А.В., Комарницкий М.С. Об особенностях структуры расплавов в системе Ge-Te на основе данных рентгенографического исследования //Журнал физической химии. – 1991. – 65, 1. – С.145-151.

3. Мудрый С.И., Гальчак В.П., Комарницкий М.С. Химическое упорядочение в жидких сплавах системы Ge-Sn //Расплавы. – 1992. – 6,1. – С.84-87.

4. S.Mudry, M.Komarnytsky et al. Atomic arrangement in molten chemical compounds //Proceedings of the 14th International scientific conference „Advanced materials and techologies".– Glivice-Zakopane, Poland, 1995. – P. 333-340.

5. M.S.Komarnytsky, S.I.Mudry, V.P.Galchak. Structure of Liquid Alloys of Transition Metals and Semimetals //Proceedings of IX International Conference of Liquid and Amorphous Metals. Chicago, USA, 1995. – P. 124-129.

6. Мудрый С.И., Гальчак В.П., Комарницкий М.С. Неидеальность жидких металлических систем и их структура //Сборник научных сообщений VII Всесоюзной конференции „Строение и

свойства металлических и шлаковых расплавов", Челябинск: ЧПИ. – 1990. -- Т.2. -- Ч.1.– С.101-104.

7. Мудрий С.І., Гальчак В.П., Комарницький М.С. Діаграми стану і структура подвійних розплавів //Матеріалознавчий збірник НТШ. – Львів, 1993. – С.95-99.

8. Komarnytsky M.S., Mudry S.I. et al.. Structure of Liquid $Fe_x(Co)$-Sn_{1-x} Alloys //Abstracts of VIII International Conference of Liquid and Amorphous Metals. — Vien, Austria, 1992. — Part II, PA 057.

9. Комарницький М.С., Мудрий С.І., Клим М.М., Гальчак В.П. Структурні особливості збагачених оловом розплавів 3*d*-перехідних металів //Тези доповідей І Української конференції „Структура і фізичні властивості невпорядкованих систем". м.Львів, 1993. – Ч.І. – С.79.

Summary:

Komarnytsky M.S. Structure of Liquid Alloys of 3d-transition Metals and Semimetals.

Thesis for a Ph.D. degree at field 01.04.13 - physics of metals. Lviv State University, Lviv, 1995.

9 scientific works are presented for defence contain the results of the experimental investigation on structure of liquid alloys of 3d-transition metals and semimetals. This study carry out within wide temperature and concentration range for the first time. It is found in these liquid alloys exists micrononhomogeneity structure and associates with determined stoichiometry are dominant in short range arder.

Аннотация:

Комарницкий М.С. Структура расплавов 3*d*-переходных элементов с полуметаллами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 – физика ме-

таллов, Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1995.

Защищается 9 научных работ, содержащих результаты экспериментальных исследований структуры расплавов 3d-переходных элементов с полуметаллами, впервые проведенные в широком температурном и концентрационном интервале. Установлено, что в расплавах 3d-переходных элементов с полуметаллами существует микронеоднородная структура, в которой доминирующую роль играют ассоциаты определенного состава.

Ключові слова:

структурний фактор, ближній порядок, розплави, асоціати.

Підписано до друку 18.09.95. Формат паперу 60х84 1/16
Папір газетний. Друк офсетний. Безкоштовно.
Друкарських листів 1. Зам. 381. Тираж 100.

ПТЦ "Агрософт" м. Львів, вул. 700-річчя Львова, 63а