

*На правах рукопису*

**КОРОЛИШИН**

**Андрій Володимирович**

**СТРУКТУРА РОЗПЛАВЛЕНИХ ПРОМІЖНИХ ФАЗ  
З РІЗНОЮ ШИРИНОЮ ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ  
(CU-IN, NI-IN, FE-GE, VI-TE, VI-TL, PB-TE)**

01.04.13 - фізика металів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів - 1997

569.017

АВ 36.532

Дисертацією є рукопис.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760749 (X)

Робота виконана на кафедрі рені  
Львівського державного універ

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор ВАВРУХ Маркіян Васильович,

доктор хімічних наук,  
професор КАЗІМІРОВ Володимир Петрович,

Провідна організація: Чернівецький державний університет  
ім. Ю.Федьковича

Захист дисертації відбудеться "12" листопада 1997 року о 15<sup>15</sup> год на  
засіданні спеціалізованої Ради Д 04.04.08 при Львівському державному  
університеті ім. І.Франка (290005, м.Львів, вул. Драгоманова 50, 1 аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотечі Львівського державного  
університету ім. І.Франка (м.Львів, вул. Драгоманова 5).

Автореферат розіслано "4" січня 1997 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої Ради Д 04.04.08  
доктор фіз.-мат. наук, професор

*Л. Блажівський*

БЛАЖИЄВСЬКИЙ Л.Ф.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Науково - технічний прогрес, потреби сучасного промислового виробництва ставлять нові завдання перед матеріалознавством, зокрема перед фізикою конденсованих систем. Одним із важливих напрямів сучасного матеріалознавства є дослідження структури і властивостей рідких фаз змінного складу.

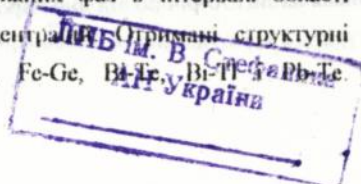
Інтерметалічні сполуки з широкою областю гомогенності, а також інші проміжні фази є основою багатоконпонентних сплавів з різними функціональними характеристиками залежно від типу цих фаз і природи легуючих елементів. Але для того, щоб їх використання було якомога ширшим і ефективнішим, такі системи потрібно досліджувати не тільки в твердому, а й у рідкому стані. В цьому плані постають актуальні питання взаємозв'язку між специфічною будовою нестехіометричних твердих сплавів, ближнім порядком в рідкій фазі і термодинамічними умовами їх кристалізації.

Мета роботи. Основне завдання даної роботи полягало у дослідженні структури розплавів проміжних фаз з різною величиною області гомогенності в рідкому стані і різним типом близького порядку в компонентах.

Досягнення поставленої мети передбачає:

- проведення рентгеноструктурного дослідження розплавів систем Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl і Pb-Te в інтервалі відповідних проміжних фаз;
- встановлення закономірностей зміни структури розплавлених проміжних фаз в залежності від концентрації і температури;
- вимірювання коефіцієнта кінематичної в'язкості;
- встановлення кореляції між атомним розподілом в твердому і рідкому станах;
- проведення кількісної оцінки термодинамічних характеристик (ентальпія, ентропія) з використанням структурних даних.

Наукова новизна. В результаті проведеної роботи, автор вперше провів систематичне дослідження структури проміжних фаз в інтервалі області гомогенності з малим кроком зміни концентрації. Отримані структурні параметри розплавів систем Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl і Pb-Te.



Встановлено кореляцію між структурою рідких і твердих сплавів в проміжних інтерметалічних фазах з різною шириною області гомогенності.

Практична цінність роботи полягає в тому, що отримані в роботі дані стосовно структури і коефіцієнта в'язкості дають можливість вибирати оптимальні параметри при термочасовій обробці розплавів перед кристалізацією, зменшити ступінь дефектності багатокомпонентних сплавів, а також використати отримані фізичні закономірності структурних змін для технологій отримання нестехіометричних фаз широкого класу матеріалів.

Результати роботи можуть бути використані також в процесах ціленаправленої модифікації і збільшення стабільності фаз в композитних системах.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. В розплавах проміжних фаз з широкою областю гомогенності існує певний концентраційний інтервал, в межах якого структура ближнього порядку не змінюється і характеризується гетерокоординацією в атомному розподілі.

2. Додавання атомів компонента із значною частиною ковалентності міжатомного зв'язку приводить до звуження інтервалу мікрогомогенності зі сторони цього компонента і появи мікронеоднорідної будови.

3. Топологія атомного розподілу в розплавах проміжних фаз характеризується атомним розподілом по типу стехіометричних сполук  $Fe_2Ge$ ,  $Bi_2Te_3$ , які знаходяться в середині області, а в розплавах систем  $Bi-Pb$  і  $Cu-In$  ближній порядок визначається на основі псевдомолекул  $Cu_3In$  і  $BiPb_2$ .

Апробація роботи та публікації. Основні результати, викладені в дисертації, доповідались та обговорювались на: Українсько-французькому симпозиумі "Конденсована речовина: наука та індустрія" (Львів, 1993); І Українській конференції "Структура і фізичні властивості непорядкованих систем" (Львів, 1993); XIV Міжнародній конференції "Прогресивні матеріали і технології" (Глівіце-Закопане, Польща, 1995); Міжнародній конференції, присвяченій 150-річчю від дня народження Івана Пулюя (Львів, 1995).

Результати дисертації опубліковані в 10 роботах, перелік основних публікацій 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 - 176 сторінок, включаючи 73 рисунки, 9 таблиць та список літератури з 107 найменувань.

### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першій главі викладені положення про кристалохімічні і фізичні аспекти нестехіометрії. Коротко описані основні фактори, що визначають умови утворення інтерметалічної сполуки і ширину її області гомогенності. Обґрунтовано необхідність вивчення нестехіометричних фаз в рідкому стані.

У другій главі стисло викладено основні положення теорії розсіяння рентгенівського випромінювання одно- та двокомпонентними неупорядкованими системами. Наведено рівняння, що лежать в основі рентгенодифракційного методу дослідження структури рідких та аморфних матеріалів. Описано високотемпературний рентгенівський дифрактометр. Проаналізовано точність визначення основних структурних характеристик та методи обробки експериментальних даних. Розглянуто основні похибки, що виникають під час експерименту і на стадії математичної обробки експериментальних даних. Вказано на фактори, які зумовлюють появу похибок на цих етапах та обговорено способи підвищення точності експерименту.

Описано віскозиметр та методику вимірювання кінематичної в'язкості рідин.

Третя глава присвячена експериментальному дослідженню структури розплавів проміжних фаз з різною шириною області гомогенності (Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl і Pb-Te) з малим кроком концентрацій та температурним перегрівом.

Рідкі сплави системи Cu-In досліджувались рентгеноструктурним методом при таких співвідношеннях компонент, які відповідають концентрації  $\gamma$ -фази: 20; 25; 27; 28; 29; 30; 32; 34 ат.% In.

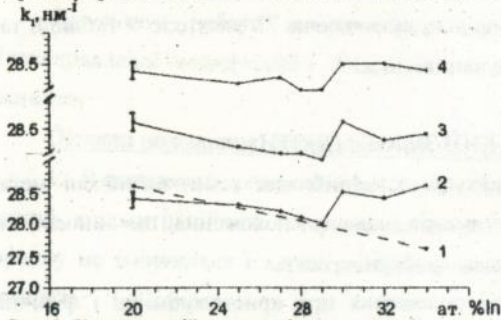


Рис. 1. Концентраційна залежність положення першого максимуму СФ розплавів системи Cu-In: 1 - адитивні; 2 -  $T_m+2K$ ; 3 -  $T_m+25K$ ; 4 -  $T_m+100K$ .

Із загального вигляду структурних факторів (СФ) досліджуваних розплавів при температурах близьких до лінії ліквідус видно, що положення максимумів займають проміжне положення між відповідними піками чистих компонент Cu і In. Залежність положення першого максимуму

СФ  $k_1(c)$  (рис.1) в межах 20-29 ат.% In майже не відхиляється від адитивного закону. З підвищенням вмісту In спостерігається відхилення від такої залежності і не спостерігається сингулярна точка.

В межах існування області гомогенності існує деякий мінімум  $k_1$ , а після нього структура починає суттєво трансформуватись, вказуючи на формування максимуму в околі 33 ат.% In.

Встановлено, що додавання In до розплавів  $\gamma$ -фази приводить до більшої зміни структури, ніж додавання атомів Cu. Це узгоджується з розмірними характеристиками, оскільки атомний радіус Cu менший, ніж для In.

У системі Ni-In досліджувались розплави, концентрація яких відповідає  $\epsilon$ - і  $\beta$ -фазам. В проміжок існування першої попадає сполука  $Ni_2In$ , а до  $\beta$  -  $NiIn$ ,  $Ni_2In_3$ .

СФ з додаванням атомів In проявляють підмаксимум на лівій вітці, що відповідає In і вказує на те, що цей елемент існує у вигляді окремих мікрогрупвань. В розплавах  $\beta$ -фази структура стає більш мікронеоднорідною, де переважає взаємодія атомів різного сорту і появляються мікробласті чистого In, тобто In-Ni і In.

Концентраційна залежність  $k_1$  в інтервалі існування  $\epsilon$ -фази близька до статистичного розчину з незначним відхиленням в позитивну сторону, що є характерним для рідин з переважаючою взаємодією атомів різного сорту.

Порівняння радіусів координаційних сфер і координаційних чисел хімічних сполук з ФРРА розплавів системи Ni-In показало, що найкраще узгодження спостерігається для сполуки  $Ni_2In$ .

Для розплавів  $\beta$ -фази краще узгодження дає сполука  $Ni_2In_3$ . Можна вважати, що топологія розміщення атомів в кристалічній ґратці  $Ni_2In_3$  є характерною для структурних одиниць з переважаючою взаємодією різного сорту, а решта атомів In формує структурні одиниці характерні для цього чистого елемента.

Таким чином, розплави  $\beta$ -фази в меншій мірі мікрогетерогенні, ніж  $\epsilon$ -фази. Також з точки зору області гомогенності існує менша кореляція для рідкої і твердої фази. Додавання In спричиняє зростання ступеня неоднорідності.

В системі Fe-Ge області гомогенності також є відносно широкі, і один з компонентів Ge також проявляє особливу структуру з напливом на вітці основного максимуму. Положення  $k_1$  для Fe і Ge суттєво відрізняються.

$\beta$ -фази відповідає  $Fe_2Ge$ , а  $\delta$   $FeGe_2$ . Для розплавів  $\beta$ -фази структурний фактор ближчий до СФ чистого Fe. Якщо атоми Ge формують свої мікробласті, то ліва вітка експериментального СФ повинна бути досить пологою і при максимальному вмісті Ge (43%) вона мала би досить відчутно проявлятися у вигляді окремого підмаксимума. Однак на експериментальних СФ цього не спостерігається, а проявляється тільки незначний наплив (рис.2). З іншого боку, розплави близькі до  $Fe_2Ge$  мають вужчий перший максимум, ніж чисте залізо. Таким чином, зростає ступінь впорядкованості, і

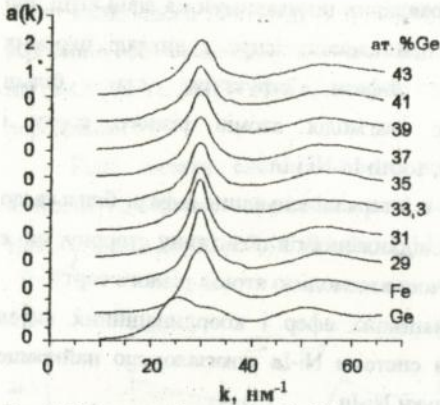


Рис. 2. СФ розплавів системи Fe-Ge  
( $T = T_m + 2K$ )

видно, що існує специфічна впорядкована структура з переважаною взаємодією атомів різного сорту, що приводить до чітко вираженого хімічного ближнього порядку. Значної трансформації лівої вітки не спостерігається, і тому можна вважати, що дана структура в межах досліджуваного інтервалу концентрацій суттєво не трансформується. Про це свідчить також і концентраційна залежність

$k_1$ . Вона залишається практично постійною і відхиляється в позитивну сторону від середньо-статистичного атомного розподілу.

Залежність  $k_1(c)$  в розплавах  $\delta$ -фази різко падає при вмісті  $c \geq 60$  ат.% Ge. Залежність найбільш ймовірної міжатомної віддалі мало змінюється від концентрації і не набагато відрізняється від адитивної, що вказує на більш переважаною взаємодію атомів різного сорту в розплавах.

Більшу структурну індивідуальність проявляє  $\beta$ -фаза, в якій формується ближній порядок на основі сполуки  $Fe_2Ge$ , яка формує структуру в широкому інтервалі концентрацій, що очевидно перевищує інтервал гомогенності в твердому стані.  $\delta$ -фаза є мікронеоднорідною, її структура описується структурними одиницями Ge-Ge і  $Fe_2Ge$ . Отже, більш рихлоупакований елемент Ge приводить до мікронеоднорідності в рідкому стані, хоча в твердому стані існує проміжна фаза з широкою областю гомогенності.

Система Bi-Te має широку область гомогенності, в центрі якої знаходиться хімічна сполука  $Bi_2Te_3$ . Рентгенографічно досліджено сплави з вмістом від 52 до 65 ат.% Te при температурах, близьких до плавлення. Структурні фактори досліджених розплавів мають вигляд, який в значній мірі відрізняється від вигляду, характерного для простих рідин.

В інтервалі досліджених концентрацій  $k_1$  практично зберігає незмінне значення до 60 ат.% Te, після цього починається відхилення. Величина  $k_2/k_1$  також є майже постійною, але проявляє пологий мінімум біля 60 ат.% Te. Цей мінімум більш чіткий на концентраційній залежності положення першого координаційного радіуса і площі під першим координаційним максимумом (рис. 3а,б,в). Результати аналізу показали що існує хімічно впорядкована структура типу  $Bi_2Te_3$ , яка практично не змінюється при додаванні атомів Bi і більш суттєво змінюється коли додається Te.

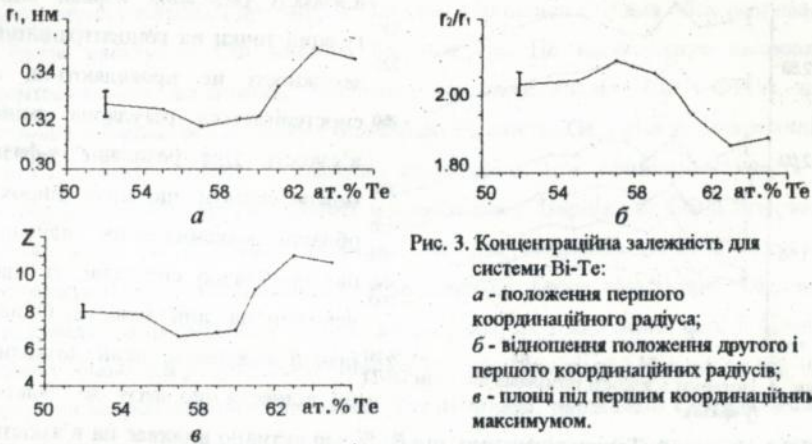


Рис. 3. Концентраційна залежність для системи Bi-Te:  
а - положення першого координаційного радіуса;  
б - відношення положення другого і першого координаційних радіусів;  
в - площі під першим координаційним максимумом.

Таким чином, хімічний порядок більше розвинутий зі сторони  $Pi$ , ніж Te може бути спричиним розчиненням останніх у вакантних місцях структурних фрагментів  $Bi_2Te_3$ .

В системі Bi-П компоненти не так відрізняються по положенню піків, а більше профілем. Положення першого максимуму при різних температурах в інтервалі 10-16 ат.% Bi практично сталі і тільки при більших концентраціях починає зменшуватись. Практично не зазнає змін  $k_2/k_1$ . Положення  $r_1$  ФРРА дає розмитий мінімум в околі 14 ат.% Bi, що співпадає з положенням максимуму на лінії ліквідус. Невеликі локальні відхилення спостерігаються на  $r_2/r_1$ , особливо при першій температурі, а також на  $Z(c)$ .

СФ для  $\gamma$ -фази мають елементи як СФ чистого Ві, так і Тl. Структурні параметри ( $k_1$ ,  $k_2/k_1$ ,  $r_1$  і  $Z$ ) змінюються лінійно з концентрацією і не проявляють сингулярності. Відхилення  $k_1$  від адитивної залежності є дуже малим, що свідчить про те, що дані розплави майже близькі до ідеальних розчинів. Наявність побічного напливу і його плавна трансформація з концентрацією вказує, що розміщення атомів характерне чистому Ві також реалізується.

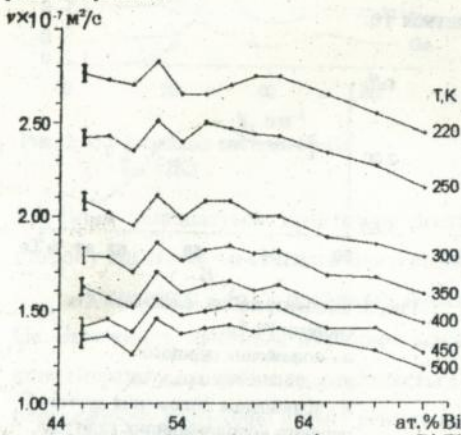


Рис. 4. Ізотерми в'язкості розплавів системи Ві-Тl (γ-фаза).

В результаті вимірювання в'язкості розплавів  $\gamma$ -фази сингулярні точки на концентраційній залежності не проявляються, а спостерігається регулярна зміна в'язкості. Для розплавів  $\gamma$ -фази можна сказати, що існує широка область максимальних значень, що приблизно співпадає із значеннями на лінії ліквідус. Однак різкий максимум, який дозволив би віднести цю фазу до дальто-

нідів, відсутній. Також відмітимо, що Ві більш активно впливає на в'язкість, ніж Тl (рис.4).

Таким чином, в даному випадку  $\gamma$ -фаза проявляє більшу тенденцію до формування впорядкованих структурних одиниць, ніж розплав  $\alpha$ -фази, але при цьому, як вказують дані термодинамічних досліджень, а також електроопору, максимальний ступінь взаємодії атомів різного сорту проявляється за межами цих фаз, а саме при ВіТl<sub>2</sub>.

Для розплавів системи Рь-Те фізичні властивості дають сингулярну точку при еквіатомній концентрації. Однак структура ближнього порядку є однаковою в широкому інтервалі концентрацій і додавання атомів Те не приводить в такій мірі до зростання ступеня мікронеоднорідності в структурі, як це мало місце в системі Ві-Те.

Отже, не дивлячись на те, що в твердому стані область гомогенності є дуже вузька, в рідкому стані вона розширює свої межі.

В четвертій главі подано і проаналізовано результати розрахунку парціальних структурних факторів досліджуваних систем.

Припускалось, що парціальні структурні фактори А-А, В-В є такими, як в чистих розплавах. Розрахунок для системи Fe-Ge проводили для двох концентраційних інтервалів, що відповідають  $\beta$ - і  $\delta$ -фазам.

Отримані розраховані значення парціальних СФ задовільно відображають експериментальні дані, зокрема, положу ділянку лівої сторони максимуму і широкий другий пік. Загалом парціальні СФ для обох розплавів більше нагадують СФ чистого Fe, ніж Ge. Це підтверджує висновки рентгенівських досліджень, зроблених на основі аналізу СФ і ФРРА, що топологія ближнього порядку є ближча до Fe, ніж до Ge, і атоми Ge в значній мірі формують області з власною структурою, ніж приймають участь в утворенні хімічно впорядкованих мікрообластей. Парціальні СФ в інтервалі 29-43 ат.% Ge є значно вищими, ніж для інтервалу 64-75% і краще узгоджуються з експериментальними даними. Отже, взаємодія А-В, яка відповідає за формування хімічно впорядкованих гомогенних фаз, є більше домінуючою для  $\beta$ , ніж для  $\delta$ . Менша ширина максимуму вказує на те, що розміри мікрообластей є більшими. Таким чином, парціальні СФ правильно відображають наявність впорядкованих мікрообластей, а також мікрооднорідність структури.

Проводився розрахунок ентальпії змішування з використанням даних щодо в'язкості і наближення Мельвіна-Х'юза. Припустивши, що в'язкість ідеального розчину рівна сумі значень в'язкості чистих компонентів, взятих в залежності з їх мольною долею, використовувалось співвідношення:

$$\Delta\eta = -(x_1\eta_1 + x_2\eta_2) 2\Delta H/(RT).$$

Виявилось, що експериментальні значення незначно менші за теоретично розраховані. Загальний хід обидвох кривих є однаковим в межах 60-75 ат.% Ві, а пізніше починається локальне зростання  $\Delta H$ . Це відображає той факт, що експериментальні значення в'язкості в досліджуваному інтервалі

концентрацій також змінюються не регулярним чином, а дають широкий локальний максимум в межах 60-65 ат.% Bi, що свідчить про зростання ступеня впорядкованості ближнього порядку. Це не обов'язково мусить бути пов'язаним із суттєвим зростанням сил міжатомної взаємодії, як це має місце при концентрації  $Bi_2Pb$ , а, ймовірно, обумовлене специфікою будови проміжних фаз з широкою областю гомогенності. При зміні концентрації того, чи іншого компонента кількість вільних електронів на атом може також бути фактором, який приводитиме до зміни сил міжатомної взаємодії.

Значення конфігураційної ентропії ( $S_k$ ) для системи Cu-In є додатне, що вказує на зростання ентропії внаслідок появи асоційованих атомних угруповань. В інтервалі концентрацій 20-25 ат.% In воно є стале, а після цього при збільшенні вмісту In починає зростати, періодично відхиляючись в різні сторони. Це свідчить про те, що для розплавів, концентрація In яких є більшою за 30 ат.%, зменшується розчинність атомів In в асоційованих атомних угрупованнях і формується значна кількість мікрообластей In-In.

Отримані значення  $S_k$  використовувались для розрахунку конфігураційної ентропії змішування, яка визначалась згідно з співвідношенням:

$$\Delta S_{\text{конф.}} = S^{\text{стп.}}_{\text{конф.}} - c_1 S^1_{\text{конф.}} - c_2 S^2_{\text{конф.}}$$

Встановлено, що існує глибокий мінімум цієї залежності в околі 60 ат.% Te для системи Bi-Te, після якого має місце більш круте зростання ентропії при додаванні Te і дещо плавніше (ніби продовження мінімуму) при додаванні атомів Bi. Це підтверджує прямі структурні дані, вказуючи на існування хімічної впорядкованості атомів при стехіометричному складі і деякому розчиненні атомів Bi в цих хімічно впорядкованих мікрообластях.

В системі Fe-Ge існує широкий мінімум в інтервалі існування сполуки  $Fe_2Ge$ , а для рідких сплавів систем Ni-In і Bi-Pb чітких сингулярних точок на залежності конфігураційної ентропії змішування не виявлено. Однак, для системи Ni-In у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій спостерігаються від'ємні значення, а для системи Bi-Pb - додатні. В системі Fe-Ge ця величина є додатною при переважаючому вмісті чистих

компонент, а в інтервалі концентрацій, які відповідають проміжним фазам, вона від'ємна.

У висновках сформульовані основні результати роботи:

1. Результати досліджень проміжних фаз з різною величиною області гомогенності вказують на те, що існує концентраційний інтервал, в межах якого ближній порядок характеризується переважаючою взаємодією атомів різного сорту.

2. Залежність структурних параметрів розплавів  $\gamma$ -фази системи Bi-Tl вказує на те, що існує хімічно впорядкована структура з топологією атомного розміщення, подібною до структури  $\text{Bi}_2\text{Tl}$ , в якій атоми Tl розчиняються без суттєвих структурних змін, а атоми Bi трансформують як топологічний, так і хімічний ближній порядок.

3. Розплави  $\epsilon$ - і  $\beta$ -фаз системи Ni-In характеризуються однаковим типом ближнього порядку з переважаючою взаємодією атомів різного сорту. При переважаючому вмісті Ni ближній порядок формується на основі сполуки  $\text{Ni}_2\text{In}$ , а із зростанням кількості атомів In, плавно трансформується в структуру на основі хімічної сполуки  $\text{NiIn}$ .

4. Розплави системи Bi-Te, концентрація яких відповідає області гомогенності сполуки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , проявляють сингулярність на концентраційних залежностях структурних параметрів при стехіометричній концентрації. Хімічно впорядкований ближній порядок такого типу існує при розчиненні атомів Bi і стає мікронеоднорідним при додаванні атомів Te.

5. Рентгеноструктурні дослідження розплавів  $\beta$ -фази системи Fe-Ge вказують на те, що в межах області гомогенності існує ближній порядок на основі хімічної сполуки  $\text{Fe}_2\text{Ge}$ , а рідкі сплави  $\delta$ -фази є мікронеоднорідними і складаються з мікрообластей  $\text{Fe}_2\text{Ge} + \text{Ge}$ .

6. Структура розплавів  $\gamma$ -фази системи Cu-In характеризується наявністю асоціатів типу  $\text{Cu}_3\text{In}$ , максимальна кількість яких існує при стехіометричному складі і знаходиться за межами області гомогенності  $\gamma$ -фази, що за аналогією до твердого стану дозволяє віднести ці фази до проміжних фаз бертолідного типу.

7. Встановлено, що в розплавах Pb-Te, концентрація яких знаходиться в інтервалі 30 - 54 ат.% Te, формуються структурні комплекси  $\text{PbTe} + \text{Te}$  і  $\text{PbTe} + \text{Pb}$ .

8. В рамках наближення про незалежність парціальних структурних факторів від концентрації, розраховано структурний фактор  $a_{12}(k)$  в межах концентрацій, що відповідають областям гомогенності проміжних фаз. Встановлено, що більш щільноупакований компонент системи визначає атомний розподіл в розплаві.

Основні результати дисертації опубліковані у таких роботах:

1. *Мудрый С.И., Корольшин А.В.* Структура расплавов системы Pb-Te. // Расплавы, - 1994, № 6. С. 74-76.
2. *Mudry and A. Korolyshyn.* X-ray study of the structure of liquid Bi-Tl // Journal of Alloys and Compounds, - 1996, **235**. P. 120-123.
3. *Mudry S., Korolyshyn A. and Klym N.* The Structure of Nonstoichiometric Compounds in Liquid State. // Phys. Ghem. Liq., - 1996, **32**. P. 115-122.
4. *Мудрый, А.В. Корольшин.* Структура промежуточных фаз системы Fe-Ge в жидком состоянии. // Неорганические материалы, - 1996, **32**, №7. С. 825-830.
5. *Мудрый С.И., Грохоренко С.В., Корольшин А.В.* Закономерности изменения структуры ближнего порядка жидких металлов. В кн. зб. V Симпозиума "Przemiany strukturalne w stopach odlewniczych. Teoria i efekty uzytkowe", Rzeszow, 1993, с. 41-46.
6. *Mudry, M. Komarnytsky, A. Korolyshyn, S. Prokhorenko.* Atomic arrangement in molten chemical compounds. // Proceedings of the 14th International scientific conference. Advanced materials & technologies. Gliwice - Zaczopane, Poland, May 17-21, 1995. 333 - 340 p.p.

Summary:

Korolyshyn A.V. The Structure of Molten Intermediate Phases with Different Wide of Homogeneity Range (Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl, Pb-Te).

Thesis applied for Ph.D. in Physics and Mathematics on speciality 01.04.13. - Physics of Metals, Lviv State University, Lviv, 1997.

8 scientific papers containing the results of structural investigation of the intermediate phase Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl, Pb-Te with different wide of homogeneity range are defended. Analysis of the structure factors and radial distribution functions show that atomic arrangement of liquid alloys has the similar topological and chemical short range order within some composition range. The structure data were used for the calculating of configuration entropy of mixing and partial structure factors.

Аннотация:

Корольшин А.В. Структура расплавленных промежуточных фаз с разной шириной области гомогенности.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов, Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1997.

Защищается 8 научных работ содержащих результаты структурных исследований жидких промежуточных фаз Cu-In, Ni-In, Fe-Ge, Bi-Te, Bi-Tl, Pb-Te с различной шириной области гомогенности. Анализ структурных факторов и функций радиального распределения атомов показал, что исследуемые расплавы характеризуются однотипным топологическим и химическим ближним порядком. Структурные данные использовались для расчета конфигурационной энтропии смешивания и парциальных структурных факторов.

Ключові слова:

структурний фактор, ближній порядок, розплави, проміжні фази.

*А.Корольшин*

439249

**АВ 36.532**

Підписано до друку 03.01.97. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.  
Друк офсетн. Умови друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 1,0.  
Умови. фарб. відб. 1,1. Тираж 100. Зам. 2  
Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету  
Ім. І.Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.