

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Каширіна Ярослава Олександрівна

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

Дисертація


**Рентгенодифракційне дослідження та моделювання
структури Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) розплавів**

102 — хімія

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора філософії

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

 Я. О. Каширіна

Науковий керівник: **Роїк Олександр Сергійович**,
доктор хімічних наук, професор

Київ — 2024

АНОТАЦІЯ

Каширіна Я. О. Рентгенодифракційне дослідження та моделювання структури Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) розплавів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 — хімія. — КНУ імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2024.

Дисертація присвячена дослідженню структури бінарних та потрійних розплавів на основі алюмінію та олова з додаванням перехідних металів, як перспективних конструкційних трибологічних матеріалів. У роботі проведено аналіз впливу природи та вмісту компонентів на характер міжатомної взаємодії та формування локальної атомної структури у бінарних Al–Sn, Al–Co, Al–Cu, Co–Sn та потрійних металічних розплавах Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu). Отримано інформацію про концентраційні інтервали мікронеоднорідної структури досліджених розплавів, що є важливим для розуміння явищ розшарування при формуванні матеріалів із гарними трибологічними властивостями.

У першому розділі наведено огляд літератури, в якому висвітлено актуальний стан дослідження механічних властивостей подвійних та потрійних сплавів у твердому стані, наведено результати термодинамічних та структурних досліджень подвійних та потрійних сплавів у рідкому та твердому стані. Також наведено потенціали молекулярної динаміки та математичний апарат, що дозволяє моделювати структуру розплавів при заданих зовнішніх умовах.

У другому розділі розглянуто експериментальний метод високотемпературного рентгенодифракційного дослідження розплавів, а також моделювання структури розплавів методами класичної молекулярної та *ab initio* моле-

кулярної динаміки, а також методом Оберненого Монте-Карло.

У третьому розділі наведено результати експериментального рентгенодифракційного дослідження структури бінарних Al–Sn, Al–Cu та потрійних Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) розплавів. На основі концентраційної залежності структурних параметрів експериментальних кривих структурного фактора (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА) здійснено аналіз впливу вмісту компонентів на формування локальної атомної структури досліджених розплавів. Найбільш детально розглянуто утворення мікрогруповань зі структурою по типу рідкого олова, що проявляється у вигляді певних змін форми та положення максимумів на експериментальних кривих СФ та ФПРА.

У четвертому розділі описано результати моделювання структури досліджених бінарних та потрійних розплавів різними методами класичної МД, *ab initio* МД та Оберненого Монте-Карло. Отримані структурні моделі розплавів використано для детального порівняльного аналізу парціальних характеристик локального атомного впорядкування. Встановлено концентраційні інтервали формування мікрогруповань рідкого олова на основі парціальних кривих СФ Sn–Sn. Показано, що локальна атомна структура потрійних сплавів Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) визначається конкуренцією між атомами Al і Sn у формуванні локального атомного оточення перехідних металів. Наслідком даної конкуренції є витіснення атомів олова із найближчого оточення перехідних металів та формування кластерів зі структурою подібною до рідкого олова. Крім того, розглядаються вплив природи перехідного металу на формування локальної атомної структури потрійних розплавів на основі порівняльного аналізу кривих загального та парціального структурного фактора, а також відповідних функцій парного розподілу атомів.

Ключові слова: сплави систем Al–Sn, Al–Fe–Sn, Al–Co–Sn, Al–Ni–Sn, Al–Cu–Sn, рідкі сплави, рентгенівська дифракція, локальна атомна структура,

метод Оберненого Монте-Карло, метод молекулярної динаміки, розрахунок ab-initio МД, мікронеоднорідна структура розплавів.

ABSTRACT

Kashyrina Y. O. X-ray diffraction study and simulations of the Al–Sn (Fe, Co, Ni, Cu) melts structure. — Qualification scientific work in the form of manuscript.

Thesis for doctor of philosophy degree in speciality 102 — chemistry. — Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES of Ukraine, Kiev, 2024.

The dissertation is devoted to the study of the structure of binary and ternary melts based on aluminum and tin with the addition of transition metals, as promising structural tribological materials. The dissertation analyzes the influence of the type and content of the components on the nature of interatomic interaction and the formation of a local atomic structure in binary Al–Sn, Al–Co, Al–Cu, Co–Sn and ternary Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) metal melts. It is obtained the concentration intervals of the presence of micro-groups structure of the studied melts, which is important for understanding stratification phenomena in the formation of materials with good tribological properties.

The first chapter presents a review of the literature, which highlights the current state of research on the mechanical properties of binary and ternary alloys in the solid state, and presents the results of thermodynamic and structural studies of binary and ternary alloys in the liquid and solid state. Molecular dynamics potentials and a mathematical apparatus that allows modeling the structure of melts under given external conditions were also given.

The second section discusses the experimental method of high-temperature X-ray diffraction studies of melts, as well as modeling the structure of melts using classical and *ab initio* molecular dynamics methods, as well as the Reverse Monte Carlo method.

The third section presents the results of an experimental X-ray diffraction study

of the structure of binary Al–Sn, Al–Cu, and ternary Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) melts. Based on the concentration dependence of the structural parameters of the experimental curves of the structural factor (SF) and the pair distribution function of atoms (PDF), the influence of the content of components on the formation of the local atomic structure of the studied melts was analyzed. The formation of micro-groups with a liquid tin-type structure, which manifests itself in the form of certain changes in the shape and position of Maxima on the experimental SF and PDF curves, was considered in the most detail.

The fourth section describes the results of modeling the structure of the studied binary and ternary melts using various methods of classical MD, *ab initio* MD, and Reverse Monte Carlo. The obtained structural models of melts are used for a detailed comparative analysis of the partial characteristics of local atomic ordering. Concentration intervals for the formation of micro-groups of liquid tin based on the partial curves Sn–Sn were established. It is shown that the local atomic structure of ternary alloys Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) is determined by competition between Al and Sn atoms in the formation of the local atomic environment of transition metals. The consequence of this competition is the displacement of tin atoms from the immediate environment of transition metals and the formation of clusters with a structure similar to liquid tin. Besides it, the influence of the nature of the transition metal on the formation of the local atomic structure of ternary melts based on a comparative analysis of the curves of the total and partial structural factors, as well as the corresponding pair distribution functions of atoms.

Key words: Al–Sn, Al–Fe–Sn, Al–Co–Sn, Al–Ni–Sn, Al–Cu–Sn alloys, liquid alloys, X-ray diffraction, local atomic structure, Reverse Monte-Carlo method, molecular dynamics, *ab initio* MD calculation, microinhomogeneous structure of melts .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. O. S. Roik et al., *Journal of Molecular Liquids* **330**, 115570 (2021). *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та ОМК-моделювання, підготовка ілюстративного матеріалу та оформлення списку літератури.*
2. Y. O. Kashyrina, A. S. Muratov, V. P. Kazimirov, and O. S. Roik, *J Mol Model* **28**, 203 (2022). *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та МД моделювання, аналіз Вороного-Делоне для отриманих результатів, написання чорнової версії статті.*
3. O. Roik et al., *Physics and Chemistry of Liquids* **60**, 625 (2022). *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та ОМК-моделювання, підготовка ілюстративного матеріалу та оформлення списку літератури.*
4. O. Yakovenko et al., *Materials Today: Proceedings* **62**, 7660 (2022). *Особистий внесок здобувача: дослідження, аналіз отриманих результатів.*
5. O. Yakovenko et al., *ChemistrySelect* **8**, e202300852 (2023). *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та ОМК-моделювання, підготовка ілюстративного матеріалу та оформлення списку літератури.*
6. O. Roik et al., Short-range order of liquid Al-Sn alloys, in *Ist International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N–2020)*, page 111, Lviv, Ukraine, September 20–23, 2020. *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення ОМК-моделювання, підготовка ілюстративного матеріалу та оформлення списку літератури.*
7. Y. O. Kashyrina, O. S. Roik, O. S. Muratov, and V. P. Kazimirov, Molecular dynamics simulation of the liquid Al-Cu alloys, in *17th International*

- Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues (CYSENI 2021)*, pages 659–668, Kaunas, Lithuania, 2021. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез, фазовий аналіз твердих зразків.*
8. O. M. Yakovenko et al., X-ray diffraction study of liquid structure of Al-Co-Sn alloys, in *17th International Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues (CYSENI 2021)*, pages 742–748, Kaunas, Lithuania, 2021. *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та ОМК-моделювання, підготовка ілюстративного матеріалу та оформлення списку літератури.*
 9. М. Акульчева, Я. Каширіна, і О. Роїк, Локальна атомна структура Al-Ni-Sn розплавів, в *XXIII Міжнародна Конференція Студентів, Аспірантів та Молодих Вчених «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»*, ст. 90, Київ, 18-20 травня 2022 р., Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. *Особистий внесок здобувача: сумісне проведення експерименту та підготовка ілюстративного матеріалу.*
 10. Ya. O. Kashyrina and O. Roik, Ab initio molecular dynamics simulation of liquid Al-Co alloys, in *XXIII International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists «MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»*, page 94, Kyiv, May 18-20 2022, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemical Faculty. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*
 11. Ya. O. Kashyrina and O. Roik, Ab initio molecular dynamics simulation the structure of liquid Al-Sn alloys, in *XXIII International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists «MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»*, page 93, Kyiv, May 18-20 2022, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemical Faculty. *Особистий внесок здобувача: сумі-*

- сне моделювання структури методом *ab initio* молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.
12. O. Muratov, Ya.O. Kashirina, and O. Roik, Molecular dynamics simulation of the structure of liquid Al-Co-Sn alloys, in *International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2022*, page H4, Lviv, Ukraine, 2022. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*
 13. Y. Kashyryna, A. Muratov, and A. Roik, Ab initio molecular dynamics simulation of Co-Sn melts, in *IX Міжнародна Наукова Конференція “Фізика Невпорядкованих Систем”*, pages 72–73, Львів, Україна, 19-20 вересня 2023р. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*
 14. Ya. O. Kashyryna and O. S. Roik, Ab initio molecular dynamics simulation of Al-Ni melts, in *XXIV International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists «MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»*, page 134, Київ, 17-19 травня 2023 р. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*
 15. A. Muratov, Ya. Kashyryna, and O. Roik, Analysis of the short-range order in the Al-Co-Sn melts, in *International Conference of Students and Young Researchers in Theoretical and Experimental Physics “HEUREKA-2023”*, page A12, Lviv, Ukraine, 2023. *Особистий внесок здобувача: аналіз структури отриманої методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*
 16. O. S. Roik, O. M. Yakovenko, V. Kazimirov, Y. Kashyryna, and V. Sokolskii, The structure of ternary $\text{Al}_{80-x}\text{M}_{20}\text{Sn}_x$ (M=Fe, Co, Ni) melts, in *IX Міжна-*

родна Наукова Конференція “Фізика Невпорядкованих Систем”, page 4, Львів, Україна, 19-20 вересня 2023р. Особистий внесок здобувача: сумісний аналіз експериментальних даних та підготовка ілюстративного матеріалу.

17. Я. О. Каширіна, О. С. Муратов, В. П. Казіміров, і О. С. Роїк, Особливості формування локального атомного впорядкування у бінарних Co – Sn розплавах, в *IV Всеукраїнська конференція “Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023”*, page 29, Київ, Україна, 5-6 жовтня 2023р. *Особистий внесок здобувача: сумісне моделювання структури методом ab initio молекулярної динаміки, підготовка ілюстративного матеріалу та чернеткової версії тез.*

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| Список використаних джерел | 7 |
| Вступ | 14 |
| Умовні скорочення | 19 |
| Розділ 1. Огляд літератури щодо структури та властивостей сплавів бінарних та потрійних систем | 20 |
| 1.1. Система Al–Sn | 20 |
| 1.2. Система Co–Sn | 26 |
| 1.3. Система Al–Co–Sn | 29 |
| 1.4. Система Al–Cu–Sn | 31 |
| 1.5. Система Al–Fe–Sn | 36 |
| 1.6. Система Al–Ni–Sn | 39 |
| 1.7. Застосування методу МД у моделюванні розплавів | 42 |
| 1.7.1. Потенціали класичної молекулярної динаміки — EAM, MEAM, ADP та BOP | 44 |
| 1.7.2. <i>ab initio</i> молекулярна динаміка | 55 |
| Розділ 2. Експериментальні та модельні методи дослідження структури металічних розплавів | 63 |
| 2.1. Приготування сплавів | 63 |
| 2.2. Дифрактометр для високотемпературного дослідження розплавів | 63 |
| 2.3. Метод Оберненого Монте-Карло (ОМК) | 67 |
| 2.4. Метод молекулярної динаміки (МД): класична та <i>ab initio</i> | 68 |
| 2.5. Аналіз структурних моделей методом Вороного-Делоне. | 69 |

| | |
|--|------------|
| 2.6. Методика розрахунку параметра Уоррена-Коулі та рентгено-фазового аналізу. | 72 |
| Розділ 3. Рентгенодифракційне дослідження структури потрійних систем | 74 |
| 3.1. Al–Sn | 74 |
| 3.2. Al–Cu | 79 |
| 3.3. Al–Co–Sn | 82 |
| 3.4. Al–Ni–Sn | 92 |
| 3.5. Al–Fe–Sn | 104 |
| 3.6. Al–Cu–Sn | 107 |
| Розділ 4. Моделювання структури потрійних систем методами ОМК і МД | 110 |
| 4.1. Потрійна система Al–Co–Sn | 110 |
| 4.1.1. Al–Co | 110 |
| 4.1.2. Al–Sn | 114 |
| 4.1.3. Co–Sn | 125 |
| 4.1.4. Al–Co–Sn | 130 |
| 4.2. Потрійна система Al–Ni–Sn | 136 |
| 4.2.1. Al–Ni | 136 |
| 4.2.2. Ni–Sn | 139 |
| 4.2.3. Al–Ni–Sn | 142 |
| 4.3. Потрійна система Al–Fe–Sn | 151 |
| 4.4. Потрійна система Al–Cu–Sn | 154 |
| 4.4.1. Al–Cu | 154 |
| 4.4.2. Al–Cu–Sn | 165 |
| 4.5. Вплив природи перехідного металу на структуру розплавів Al–TM–Sn | 169 |
| Висновки | 172 |

Список використаних джерел**174**

ВСТУП

Актуальність теми. Робота має фундаментальний характер і спрямована на аналіз впливу природи та вмісту компонентів на формування локальної атомної структури металічного розплаву. Актуальність вивчення структури металічних розплавів підтверджується тим, що більшість промислових сплавів отримують при рівноважному охолодженні чи загартуванні із рідкого стану. Для отримання матеріалів із заданими властивостями необхідне комплексне теоретичне та експериментальне вивчення розплавів, одним із найважливіших властивостей яких є структура ближнього та середнього порядку, що дозволяє отримувати інформацію про характер атомного впорядкування, а також пояснювати міжчастинкову взаємодію, пояснювати температурно-концентраційні залежності фізико-хімічних властивостей, оцінювати взаємозв'язок між структурою рідкого та кристалічного сплаву. Отримані експериментальні та модельні дані у роботі можуть бути використані для моделювання процесів кристалізації у сплавах на основі досліджених Al–TM–Sn систем.

Практична цінність даної роботи полягає у тому, що отримані результати є корисними для науковців, які працюють над розробкою конструкційних матеріалів з трибологічними властивостями на основі Al–TM–Sn потрійних систем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до держбюджетної теми № 06БФ037-05 „Нові наноструктурні матеріали для створення каталізаторів, сорбентів, сенсорів, молекулярних магнетиків, квазікристалічних та оксидних сплавів“ (№ держреєстрації 0106U005893).

Мета і завдання дослідження. Експериментальне дослідження та моделювання структури металічних розплавів для оцінки впливу характеру міжатомної взаємодії в граничних бінарних системах та наявності третього компонента на формування локальної атомної структури розплавів Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu).

Для цього було поставлено та розв'язано наступні задачі:

1. здійснено рентгенодифракційне дослідження розплавів Al–Sn з вмістом 0–100 ат.% Sn при 700 та 1000 °C, розплавів Al–Co–Sn з вмістом Co 10–61,5 ат.% та Sn 10–65 ат.% при температурах в 1300–1500 °C, розплавів Al–Ni–Sn з вмістом Ni 9–61,5 ат.% та Sn 12–65 ат.%, розплавів Al–Fe–Sn (складів $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$, де $x = 13–55$ ат.% при 1300 та при 1500 °C), розплавів Al–Cu–Sn (складів $Al_{80-x}Cu_{20}Sn_x$, де $x = 13–55$ ат.% при 1300 °C);
2. методом Оберненого Монте-Карло (ОМК) з використанням експериментальних дифракційних даних здійснено моделювання структури вищезазначених дво- та трикомпонентних розплавів при всіх досліджених температурах; проведено моделювання методом *ab initio* молекулярної динаміки (МД) досліджених потрійних розплавів із застосуванням програмного пакета VASP;
3. здійснено молекулярно-динамічне моделювання структури бінарних розплавів Al, Co, Cu, Al–Co з вмістом 19,3; 71,4; 74; 76,5; 80; 82; 85,7; 90 ат.% Al та Al–Cu з вмістом 25; 40; 60; 70; 75; 86 ат.% Al з застосуванням програмного пакета LAMMPS;
4. для оцінки кількісних параметрів локального впорядкування атомів в досліджених розплавах проведено аналіз отриманих моделей статистично-геометричним методом Вороного-Делоне (ВД);

Об'єкт дослідження. Об'єктами дослідження були структура подвійних Al–Sn та потрійних Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) розплавів, а також

вплив третього компонента на структуру розплавів граничних бінарних систем.

Методи дослідження. Для дослідження структури бінарних та потрійних розплавів у роботі використано експериментальний метод дифракції рентгенівських променів, моделювання досліджених розплавів було здійснено за допомогою методів оберненого Монте-Карло (ОМК), класичної та *ab initio* молекулярної динаміки (МД). Аналіз структурних моделей розплавів було проведено за допомогою статистично-геометричного методу Вороного-Делоне. Також було здійснено дослідження твердих сплавів рентгенофазовим методом (РФА).

Предмет дослідження. Предметом дослідження були розплави бінарних систем Al–Sn та потрійних систем Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu).

Наукова новизна одержаних результатів. Основними науковими результатами, що виносяться на захист, є такі:

- вперше проведене рентгенодифракційне дослідження структури розплавів бінарної системи Al–Sn у всьому концентраційному інтервалі (0–100 ат.% Sn) при температурах 700 та 1000 °С. Встановлено мікронеоднорідну локальну атомну структуру розплавів: наявність кластерів із ближнім порядком по типу рідкого олова.
- вперше проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплавів потрійних систем Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu).
- вперше проведено моделювання структури розплавів потрійних систем Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) методами ОМК та *ab initio* МД. На основі парціальних характеристик ближнього порядку здійснено аналіз впливу додавання третього компонента на локальну атомну структуру граничних подвійних розплавів.
- Вперше на основі зіставлення ближнього порядку у розплавах потрійних систем Al–TM–Sn (TM = Fe, Co, Ni, Cu) із близьким вмістом алю-

мінію та олова здійснено аналіз впливу природи перехідного металу на формування локальної атомної структури у розплавах даних потрійних систем.

Практичне значення одержаних результатів. Дана робота є частиною більш загального фундаментального дослідження структури одно-, дво- та трикомпонентних металічних розплавів, взаємозв'язку між рідким і твердим станом речовини, що виконується на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Отримані результати можуть бути використані як довідниковий матеріал, при розробці технологій, як вихідна модель для розробки та дослідження складніших полікомпонентних систем, а також вивчення впливу домішок на структуроутворення технічно важливих сплавів алюмінію.

Особистий внесок здобувача. Полягає в використанні програм молекулярно-динамічного моделювання та статистично-геометричного аналізу Вороного-Делоне для реконструкції структурних моделей розплавів та їх аналізу, підготовці ілюстративного матеріалу, літературного огляду та оформленню списку літератури. Вибір бінарних систем для моделювання, консультування щодо технічних особливостей використання програмного забезпечення LAMMPS та VASP, конвертування отриманих файлів для подальшої обробки проводилося разом з к.х.н. Муратовим О.С., постановка завдань, планування високотемпературних рентгенодифракційних досліджень, обговорення результатів, оформлення та внесення коригувань у дисертаційну роботу проводилося сумісно із науковим керівником д.х.н., проф. Роїком О.С. Експериментальне рентгенодифракційне дослідження розплавів подвійних та потрійних систем було здійснено з д.х.н., проф. Роїком О.С., д.х.н., ст.н.с. Сокольським В.Е. та к.х.н. Яковенко О.М. Обробка отриманих експериментальних даних та розрахунок кривих структурного фактора, функцій парного розподілу та параметрів локального порядку

проведено спільно з д.х.н., проф. Казіміровим В.П. Моделювання методом ОМК структури розплавів на основі даних дифракційного експерименту було проведено сумісно з к.х.н. Яковенко О.М. та к.х.н. Галушко С.М. Взаємозв'язок термодинамічних та структурних властивостей розплавів досліджених бінарних та потрійних систем обговорювалося сумісно з к.х.н., ст.н.с. Котовою Н.В. Аналіз даних МД моделювання термодинамічних властивостей розплавів було здійснено спільно з к.х.н., ст.н.с. Головатою Н.В. Переклад та оформлення отриманих результатів для публікації в англomовних наукових журналах здійснювалося сумісно із к.ф.н. Ребенко М.Ю.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідалися на 4 наукових конференціях, викладені у 5 статтях у закордонних фахових журналах та у 12 тезах збірки наукових праць.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота виконана на 184 сторінках та складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (190 найменувань). Дисертація містить 88 рисунків та 15 таблиць.

Оцінка мови та стилю дисертації. Дисертація виконана фаховою українською мовою, текстове подання матеріалу відповідає стилю науково-дослідної літератури.

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

- ІБП — ікосаедричний ближній порядок
- ІС — інтерметалічна сполука
- КІ — крива інтенсивності
- КЧ — координаційне число
- МД — молекулярна динаміка
- ОМК — обернений Монте-Карло
- ОЦК — об'ємноцентрована кубічна (комірка)
- ПВ — поліедр Вороного
- ПСФ — парціальні структурні фактори
- СД — симплекс Делоне
- СП — середній порядок
- СПФ — сплави пам'яті форми
- СФ — структурний фактор
- ФПРА — функція парного розподілу атомів
- ФРРА — функція радіального розподілу атомів
- ХБП — хімічний ближній порядок
- CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) — метод розрахунку фазових діаграм
- DFT (Density Functional Theory) — теорія функціонала густини
- GGA (Generalized Gradient Approximation) — узагальнена градієнтна апроксимація
- PAW (Projector augmented wave) — проєкція доповненої хвилі
- VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) — програмний пакет для моделювання з перших принципів

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ЩОДО СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
СПЛАВІВ БІНАРНИХ ТА ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ

1.1. Система Al–Sn

Бінарні сплави Al–Sn, а також багатокомпонентні сплави на основі Al–Sn, відзначаються трибологічними та механічними властивостями, що робить їх придатними для застосування при виробництві підшипників ковзання, підшипників звичайного типу, поршнів двигунів внутрішнього згорання і вкладишів циліндрів [1–3]. Слід зазначити, що структурна морфологія сплавів Al–Sn забезпечує їх зносостійкість. Необхідна для цього мікроструктура повинна містити рівномірно дисперговані частинки олова в алюмінієвій матриці. Матриця з високим вмістом Al повинна мати високу динамічну міцність і стійкість до значних механічних навантажень. З іншого боку, частинки (найкраще сферичної форми) м'якої фази Sn у цій матриці діють у якості твердих мастильних матеріалів [4]. Згідно з фазовою діаграмою Al–Sn, рідка фаза характеризується широким інтервалом метастабільної незмішуваності [5], а розчинність Sn в Al у твердому стані становить менше 0,02 мас.% при кімнатній температурі [6]. Розчинність Sn у твердому стані може бути збільшена до 0,26 ат.% Sn за допомогою загартовування або навіть до 1,44 ат.% Sn при конденсації парів на охолодженій підкладці. Також можна відмітити, що метастабільна гексагональна фаза типу HgSn_{6-10} ($a = 3,12 \text{ \AA}$, $c = 2,991 \text{ \AA}$) була виявлена в загартованому сплаві Al–Sn з 50 ат.% Sn [7]. Ця кристалічна фаза стабільна при температурі нижче $-103 \text{ }^\circ\text{C}$.

Оскільки алюміній та олово практично нерозчинні один в одному (рис. 1.1), то при отриманні бінарних сплавів відбувається утворення сегре-

гованої або шаруватої мікроструктури, що погіршує їх як зносостійкість, так і механічні властивості матеріалів на основі Al–Sn [8, 9]. Значні зусилля були спрямовані для досягнення однорідної композитної структури (рівномірно розподілені дрібні частинки Sn у основній матриці) за допомогою різноманітних методів отримання сплавів із розплаву: загартовування [10–12], обробка електромагнітними імпульсами [13] та ультразвуком [14], а також акустична левітація [15, 16].

Експериментальні та теоретичні дослідження термодинамічних і структурних властивостей розплавів Al–Sn є дуже важливими для розуміння поведінки змішування і процесів утворення зародків в розплавленому стані, які впливають на мікроструктуру відповідних твердих сплавів. Розраховані та експериментальні ентальпії змішування в рідких сплавах Al–Sn мають позитивні значення з максимумом 4 кДж/моль при 45 ат.% Sn, що призводить

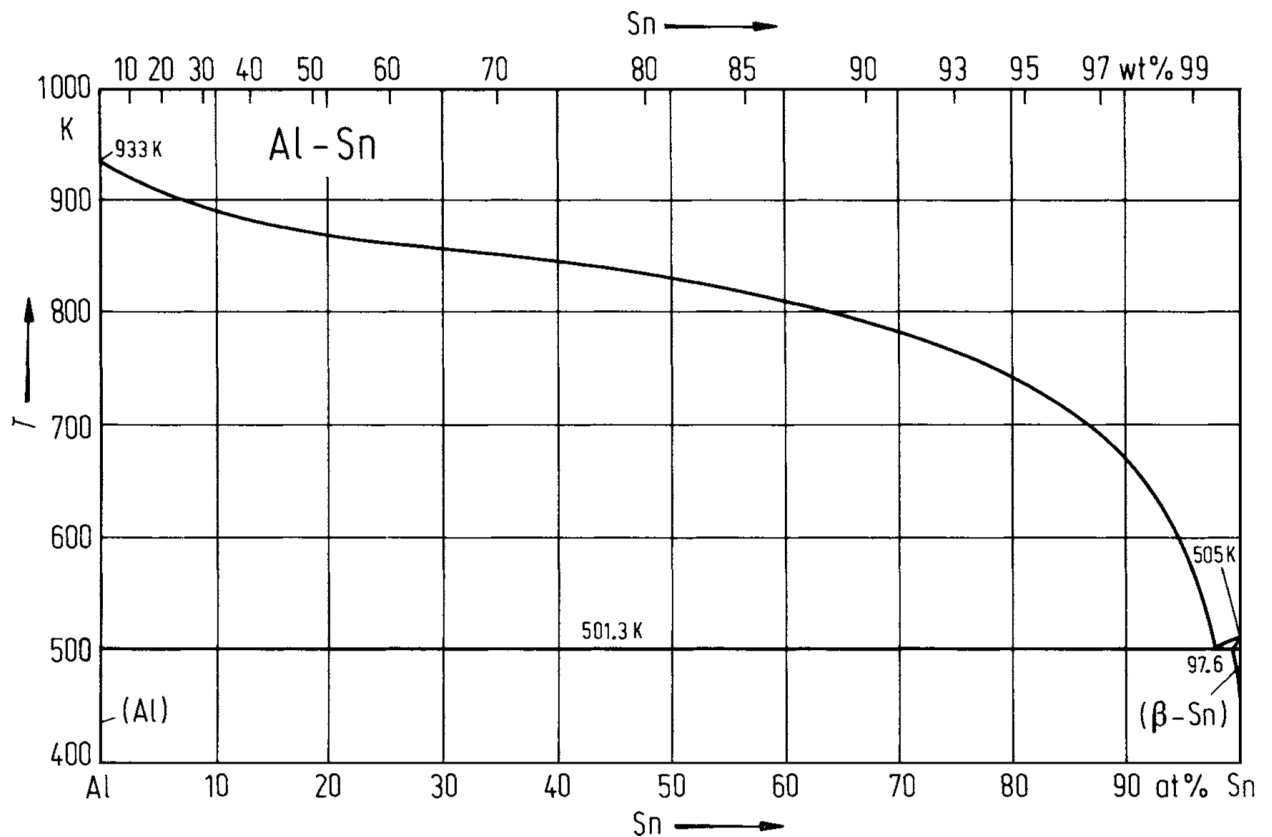


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи Al–Sn відповідно до роботи [6].

до позитивних відхилень концентраційної залежності активностей як Al, так і Sn [6, 17] та до утворення метастабільної області незмішуваності у рідкому стані. Ентальпія та ентропія змішування у рідкому стані та їх вплив на об'ємні та поверхневі властивості рідких сплавів Al–Sn при 700 °C були вивчені за допомогою моделі самоасоціації [18]. Розрахований параметр ближнього порядку Уоррена–Коулі (α_p) (рівн. 2.11) вказує на тенденцію до формування пар Al–Al, Sn–Sn як найближчих сусідів. Однак невеликі позитивні значення α_p характеризують рідкі сплави Al–Sn як такі, що слабо розділяються. Теоретичне дослідження рідких сплавів Al–Sn також було виконано в [19]. Отримані значення середньоквадратичних флуктуацій концентрації $S_{cc}(0)$ в діапазоні температур від 700 °C до 1173 °C вказують на тенденцію до незмішуваності у бінарних розплавах, що добре узгоджується з [17]. Дещо заплутаним є той факт, що, не зважаючи на подібні асиметричні залежності $S_{cc}(0)$ (максимум зміщений до 35 ат.% Sn) у [17, 18], у роботі [18] зазначається, що ці ефекти симетричні.

Експериментальне дослідження термодинамічних властивостей системи Al–Sn при 727 °C проведено у [20]. Були визначені коефіцієнти активності, парціальні та інтегральна молярна надлишкова енергія Гіббса, енергії змішування та температури фазового переходу. Термічний аналіз вибраних сплавів у системі Al–Sn проводили за допомогою диференціального термічного аналізу, а структурний аналіз вибраних сплавів — за допомогою оптичної мікроскопії. Отримані дані вказують на тенденцію до сегрегації та розшарування в рідких сплавах Al–Sn.

Теоретичне дослідження вільної енергії Гіббса (ΔG), ентальпії (ΔH) та ентропії змішування (ΔS) для розплавів $Al_{1-x}Sn_x$ при 700 °C було здійснено за допомогою електронної теорії металів (electronic theory of metals — ETM) в рамках теорії збурень та статистичної механіки [21], де ефективні взаємодії електрон-іон та іон-іон описуються локальним псевдопотенціалом. Встановлено, що відповідність між теорією та експериментом у випадку вільної

енергії змішування ΔG є в межах експериментальної похибки. Водночас для ентальпії (ΔH) та ентропії змішування ΔS спостерігається хороша відповідність між розрахованими та експериментальними термодинамічними даними для розплавів з переважним вмістом Al та Sn. В діапазоні концентрацій $0,5 \leq x \leq 0,8$ спостерігається розходження між розрахованими та експериментальними ентальпією й ентропією змішування. Це пояснюють недоліком теорії псевдопотенціалу при описі властивостей полівалентних металів, якими є Al та Sn.

У роботі [22] за допомогою методики розрахунку фазових діаграм CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) та теорії функціонала густини DFT (Density Functional Theory) було здійснено теоретичну оцінку впливу добавок Bi, Pb і Sn на механічну обробку алюмінієвої матриці. Оскільки у літературі обмежена інформація щодо ГЦК області твердого розчину алюмінію з домішками другого елемента, то автори використали теорію DFT для прогнозування термодинамічних даних, а отримані значення парціальної теплоти змішування Sn в Al (ГЦК) застосували для покращення термодинамічної моделі у методі CALPHAD. Надалі термодинамічна модель була використана для обчислення потрійних систем Al–Bi–Pb, Al–Bi–Sn та Al–Pb–Sn. Розрахунки DFT виконувалися за допомогою програмного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Було встановлено, що молярна ентальпія змішування для твердої фази, передбачена Кангом і Пелтоном [23] з використанням модифікованої квазіхімічної моделі (modified quasichemical model — MQM), не досягає передбачуваної ентальпії змішування з розрахунків DFT, що вимагає додаткової оптимізації. Натомість модель відповідає даним фазової рівноваги, отриманим з попередніх робіт, однак ентропійний внесок набагато нижчий, і тому прогнозування при вищих температурах може бути менш впливовим.

Дослідження активності та надлишкової енергії Гіббса Al–Sn розплавів на основі парціальних функцій розподілу атомів частинок $g_{ij}(R)$ (без вико-

ристання термодинамічних даних) було здійснено у роботі [24]. Парціальні криві функції парного розподілу атомів $g_{ij}(R)$, отримані із використанням *ab initio* МД, були використані у різних методах: Molecular Interaction Volume Model (MIVM) [25], Regular Solution Model (RSM), Вілсона (Wilson's model), «Non Random, Two Liquid» (NRTL) та квазіхімічній моделі (Quasi Chemical Model — QCM). В роботі використали програмний пакет VASP для проведення *ab initio* моделювання (NVT термостат), яке складається з двох етапів: перший етап - досягти рівноваги системи при відповідній температурі за період часу в моделі 6 пікосекунд, а другим етапом протягом 9 пікосекунд використовується для отримання необхідних $g_{ij}(R)$. Авторами встановлено, що модельні параметри MIVM та RSM, які розраховуються виключно за допомогою єдиного вхідного параметра $g_{ij}(R)$ для прогнозування надлишкової енергії Гіббса та активності розплавів, дають середнє відносне відхилення менше $\pm 30\%$ для надлишкової енергії Гіббса та активності у порівнянні з експериментальними даними [25]. На думку авторів це зумовлено суттєвим впливом флуктуацій у парціальних кривих $g_{ij}(R)$, що можна подолати збільшенням часу моделювання або розміру модельної системи. Також прогнозується подальше удосконалення запропонованої методики, особливо з погляду покращення теорії будови розплавів.

Не зважаючи на промислову і технологічну актуальність трибологічних матеріалів на основі Al–Sn, літературні дані по експериментальних структурних дослідженнях цих розплавів досить обмежені. Розплави Al–Sn з 3, 6, 10, 15, 20, 24, 30 ат.% Sn досліджували за допомогою рентгенівської дифракції при малому та ширококутному розсіюванні [26,27]. Координаційні числа найближчого оточення атомів (площа першого максимуму функції радіального розподілу) і найближчі відстані (R_1 — положення першого піку функції радіального розподілу), отримані в результаті експериментів з ширококутного розсіювання, були показані в [27]. Зі збільшенням вмісту олова в досліджених бінарних розплавах значення R_1 поступово збільшується з 2,95 до 3,15 Å.

Атомні кластери в розплавах Al–Sn (від 3 до 30 ат.% Sn) були досліджені за допомогою малокутового розсіювання [26]. Встановлено, що ці кластери мають сферичну форму діаметром до 10 Å і в основному складаються з олова.

Як вже говорилося раніше, сплави на основі бінарної системи Al–Sn характеризуються метастабільною областю незмішуваності у рідкому стані та, як результат, схильністю до формування мікроструктури з хорошими трибологічними властивостями [28,29]. Можна також відмітити, що сплави на основі Al–Sn можуть застосовуватися як матеріали зі змінною фазою (Phase Change Materials) для накопичення теплової енергії [9,30]. У цьому випадку бажана мікроструктура повинна містити однорідну дисперсію дискретних активних частинок (фаз) всередині безперервної пасивної фази матриці, як, наприклад, „зворотна мікроструктура“ для складу $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (рис. 1.2) [31].

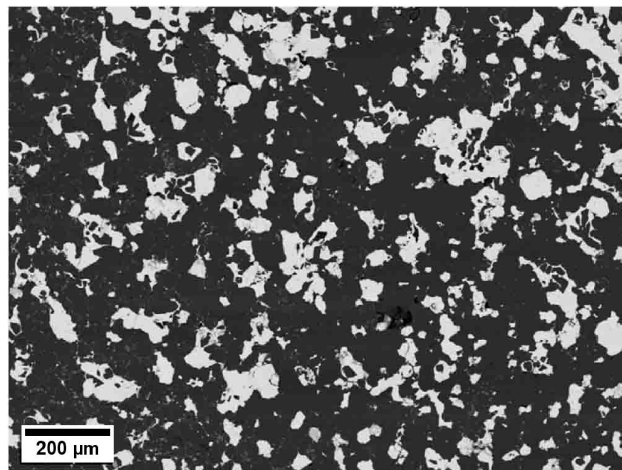


Рис. 1.2. Зворотна мікроструктура сплаву $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (чорна фаза: Al, біла фаза: Sn) [31], отримана методом сканувальної електронної мікроскопії.

Оскільки температура плавлення дисперсної фази нижча, ніж у матриці, дисперсна фаза відіграє роль накопичувача енергії у кожному термічному циклі. При цьому твердофазна матриця утримує утворений розплав. У процесі затвердіння приховане тепло розплавленої фази відводиться твердофазною матрицею. Можна відмітити, що матеріали з областю незмішуваності у рідкому стані мають вищу теплопровідність та теплоємність, ніж більшість

інших матеріалів для зберігання тепла, а також можуть застосовуватися в широкому діапазоні температур [29, 31, 32].

Морфологія сплавів також важлива для їх теплопровідності, що для композитних матеріалів на основі Al–Sn сплавів була здійснена за допомогою чисельного моделювання методом Монте-Карло для ґраток (Lattice Monte-Carlo — LMC) [33]. Отримані дані порівнювалися з літературними даними для литих сплавів Al–Sn для двофазної моделі і з експериментальними даними лазерного нагрівання сплаву Al–10 об.% Sn. Для трифазного моделювання, з якими досягається чисельне підтвердження результатів - похибка становить менше 5% при відносно низьких температурах, з відхиленнями до 8%, якщо сплав нагрівається вище 177 °С. Автори пояснюють це взаємною дифузією елементів, яка знижує теплопровідність кожної фази щодо відповідних фаз чистих елементів. Крім того, використання методу LMC, особливо для трифазного матеріалу, виявило вплив морфології фаз на додаток до локального вмісту фаз. Метод LMC виявився дуже ефективним інструментом для оцінки теплопровідності дво- або трифазних композиційних матеріалів з урахуванням їх фактичної мікроструктури. Ці результати можуть бути застосовані при розробці сплавів, як фазових перехідних матеріалів для управління потоками теплової енергії, для яких теплопровідність є однією з найважливіших властивостей.

1.2. Система Co–Sn

Сплави що містять Co і Sn отримали широке використання для безсвинцевої пайки, нанесення гальванічних покриттів, що володіють хорошими склоутворювальними властивостями та можуть бути використані як анодні матеріали для літій-іонних акумуляторів [34, 35]. Згідно з фазовими діаграмами (рис. 1.3), вони відносяться до числа систем далеких від ідеальності [36–38].

У роботі [39] встановлено структурну мікронеоднорідність з переважною

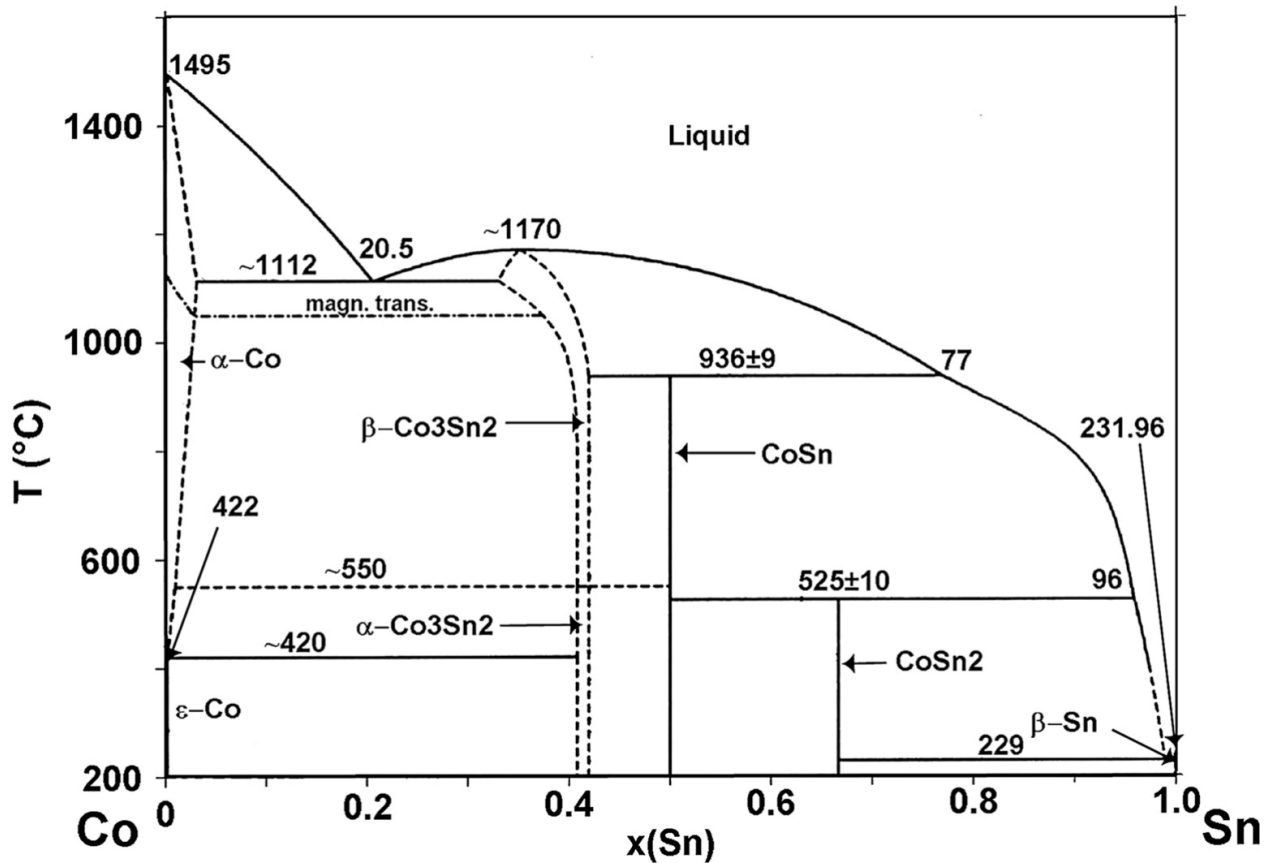


Рис. 1.3. Фазова діаграма системи Co–Sn відповідно до роботи [36].

роллю атомних угруповань різносортих атомів, показано, що між структурою розплаву і відповідних кристалічних фаз поблизу лінії ліквідує існує кореляція. Розраховані модельні структурні фактори на основі рівнянь Зоммера, що добре узгоджуються з експериментальними структурними факторами. В роботі [40] досліджували рідку структуру евтектичного сплаву $\text{Co}_{79,5}\text{Sn}_{20,5}$ за допомогою рентгенівської дифракції. Структура сплаву $\text{Co}_{79,5}\text{Sn}_{20,5}$ досить стабільна в діапазоні від 1350 до 1150 °C, хоча ближній порядок посилюється зі зниженням температури. Відмінності в міжатомних відстанях між вихідними атомами металів стають більш істотними в розплавах Co–Sn. В роботі [41] проведено аналіз особливостей структури рідких сплавів Co–Sn за допомогою методу рентгенівської дифракції та методу комп'ютерного моделювання. Автори встановили, що експериментальні СФ демонструють нетиповий профіль для простих рідин, а саме основний пік низький, широкий і демон-

струє тонку структуру в порівнянні з СФ чистих компонентів, що можна пояснити існуванням декількох інтерметалічних сполук, тому локальна атомна структура в сплавах Co–Sn повинна істотно залежати від концентрації компонентів як у твердому, так і в рідкому стані. В роботі [42] досліджувалася міжфазна реакція для цієї бінарної системи, кінетика росту та механічні властивості інтерметалічної сполуки (ІС) Co–Sn методом занурення.

Як перспективний матеріал для літій-іонних акумуляторів, використання бінарних сплавів Co–Sn як анодів повинно забезпечити поліпшення в порівнянні з використовуваними тепер анодними матеріалами. Однак впровадження сплавів Co–Sn є складним завданням через невизначеність щодо фазових перетворень всередині цієї системи [43].

Кінетика кристалізації інтерметалічної фази CoSn, що зародилася і вирощена в мікроструктурі бінарного сплаву CoSn, досліджувалася в роботі [44]. Фізичні властивості та термодинамічні властивості поверхні поділу α -CoSn₃ та β -Sn/ α -CoSn₃ досліджені за допомогою розрахунків з перших принципів в [45]. Морфологію ІС при спрямованому затвердінні перитектичної системи Sn-Co ($L + CoSn \rightarrow CoSn_2$) складу Sn-9 ат.% Co проаналізовано в роботах [46, 47].

Дослідження впливу Sn-вмістних припоїв з матеріалами, що містять перехідні метали, зокрема Кобальт, при температурах, близьких до температури плавлення Sn або вище проведено в роботах [48, 49]. В роботі [24] вивчено вплив переохолодження бінарного сплаву Co-4,54% Sn на мікроструктурні характеристики та фізичні властивості матеріалу. Мікроструктура помітно покращується, а об'ємна частка міждендритної фази β -Co₃Sn₂, очевидно, зменшується при переохолодженні. Мікротвердість і питомий електричний опір збільшуються при переохолодженні внаслідок збільшення вмісту розчинених речовин в первинній фазі α -Co і стоншення мікроструктури, де збільшена межа кристала перешкоджає руху електронів. Тим часом намагніченість насичення також зменшується при переохолодженні через значне

збільшення розміру кристалічних частинок і межі поділу, а також збільшення швидкості росту дендритів і вмісту розчиненої речовини в первинній фазі α -Co при швидкому затвердінні.

1.3. Система Al–Co–Sn

Реакція алюмінію з водою є багатообіцяним, ефективним та дешевим способом отримання водню [50,51]. Однак застосуванню цього процесу перешкоджає утворення пасивної оксидної плівки на поверхні чистого металу та його сплавів. Можливим способом стимулювання цієї реакції є використання гранульованих порошків з мікроструктурою ядра/оболонки, що обумовлено розшаруванням багатокомпонентних розплавів на основі алюмінію та легкоплавкого металу [52, 53]. Потрібно зазначити, що бінарна система Al–Sn може бути використана для отримання матеріалів такого типу [54] завдяки наявності метастабільної області незмішуваності розплавів у широкому діапазоні концентрацій [55]. Формування бажаної мікроструктури може бути досягнуто шляхом додавання третього компонента, який дозволяє збільшити або зменшити область розшарування у рідкій фазі порівняно із бінарною системою.

На основі результатів досліджень фазової рівноваги в потрійній системі Al–Sn–Co [5], зроблено висновки, що додавання Co може значно сприяти метастабільному розшаруванню у рідкій фазі, а отже формуванню специфічної мікроструктури ядро/оболонка у потрійних сплавах. Контрольована сегрегація у системі Al–Sn шляхом додавання кобальту також має важливе значення для розробки конструкційних матеріалів із хорошими трибологічними та механічними властивостями. Для розуміння процесів сегрегації при охолодженні із рідкого стану важливими є знання про взаємозв'язок локальної атомної структури відповідного розплаву та його термодинамічних властивостей.

У літературі відсутні дані щодо експериментальних досліджень ближньо-

го порядку Al–Co–Sn, проте є часткові дані термодинамічних властивостей розплавів, наприклад, у роботі [5] наведено 2 експериментальних ізотермічних перерізів при 800 та 1000 °С (рис. 1.4), тому звернемо увагу на огляд літературних даних розплавів бінарних систем. Огляд літератури по системі Co–Sn описаний вище в розд. 1.2.

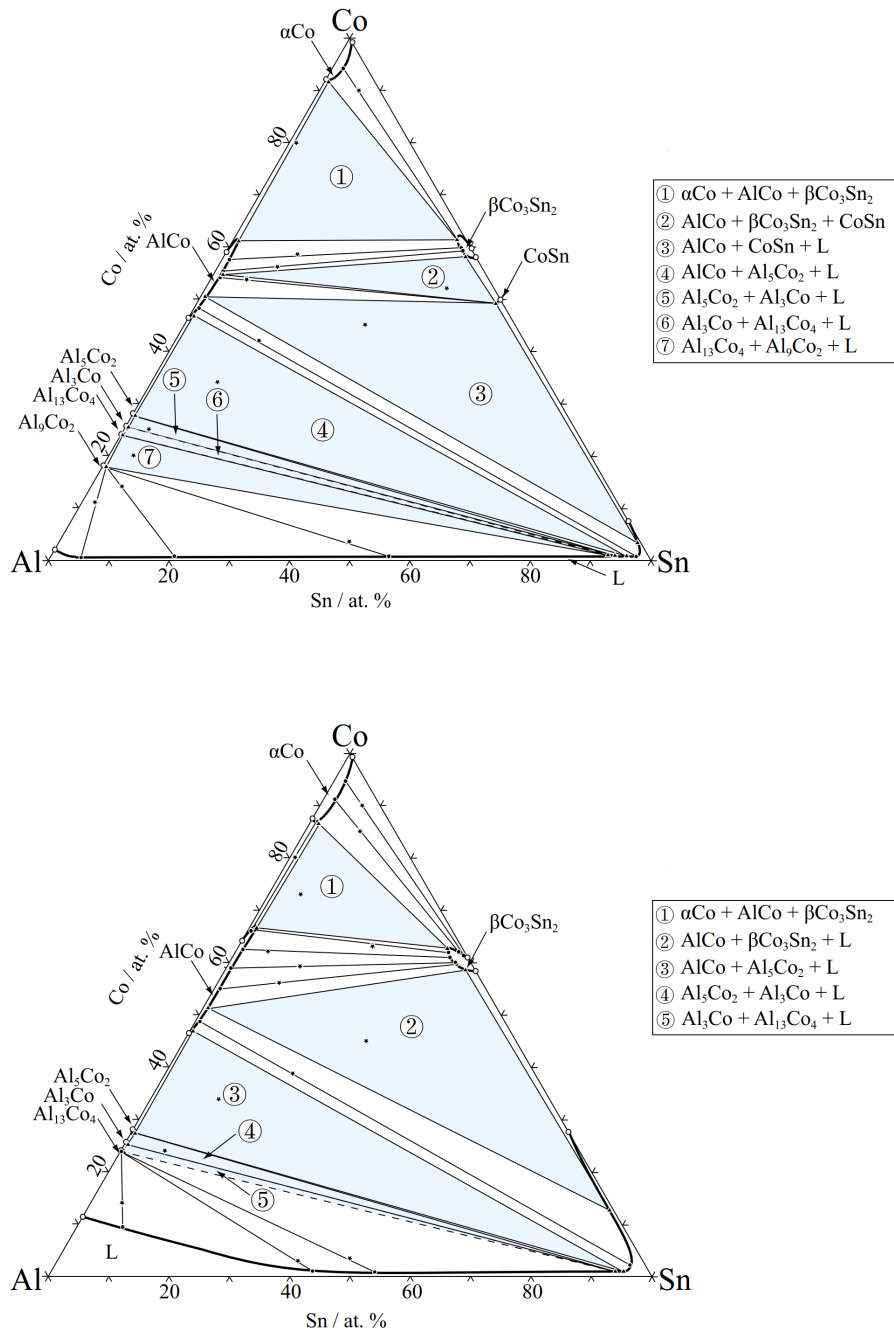


Рис. 1.4. Експериментально визначені ізотермічні перетини системи Al–Sn–Co при 800 (зверху) та 1000 °С (знизу).

Розплави системи Al–Co характеризуються значними гетероатомними взаємодіями, на що вказує наявність значної кількості інтерметалічних сполук, особливо в багатій на алюміній концентраційній області [56]. Про значні негативні відхилення концентраційної залежності найближчої міжатомної відстані R_1 у розплавах Al–Co повідомлялося у [57]. Це структурне дослідження добре узгоджується з термодинамічними даними [58], які вказують на екзотермічну інтегральну ентальпію змішування рідких сплавів Al–Co з екстремальним значенням $-32,5$ кДж/моль при $\chi(\text{Co}) = 44$ ат.%.

Експериментальні структурні фактори розплавів системи Al–Co [57, 59] містять передпик в області малих значень вектора дифракції, який найчастіше пов'язують з присутністю хімічного ближнього порядку (CSRO). Згідно з проведеними дослідженнями, перша координаційна оболонка навколо Co переважно складається з атомів Al. Можна зазначити, що подібний CSRO існує в інтерметалічних сполуках у багатій Al області системи Al–Co [60–62]. Відстані найближчих сусідів в парах Al–Co для Al_9Co_2 (моноклінний), $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (ромбічний), Al_5Co_2 (гексагональний) і AlCo (кубічний) рівні 2,466, 2,560, 2,510 і 2,478 Å відповідно. Усі ці значення менші за суму атомних радіусів для Al (1,43 Å) та Co (1,25 Å) [63], що вказує на існування змішаних метал-ковалентних взаємодій у парах Al–Co для інтерметалічних сполук.

1.4. Система Al–Cu–Sn

Для системи Al–Cu–Sn у наявності є розрахована фазова діаграма на основі термодинамічних функцій бінарних інтерметалідів, де не реалізуються потрійні сполуки [64] (рис. 1.5).

Далі в роботі [65] досліджувалися антифрикційні сплави складу $\text{Al}_{78}\text{Sn}_{20}\text{Cu}_2$ (де індекси — мас.% елементів), що є ключовими матеріалами для підшипників ковзання, які використовуються в машинобудуванні. Рівномірний розподіл і майже рівноосьова зернистість фази збагаченої на олово за-

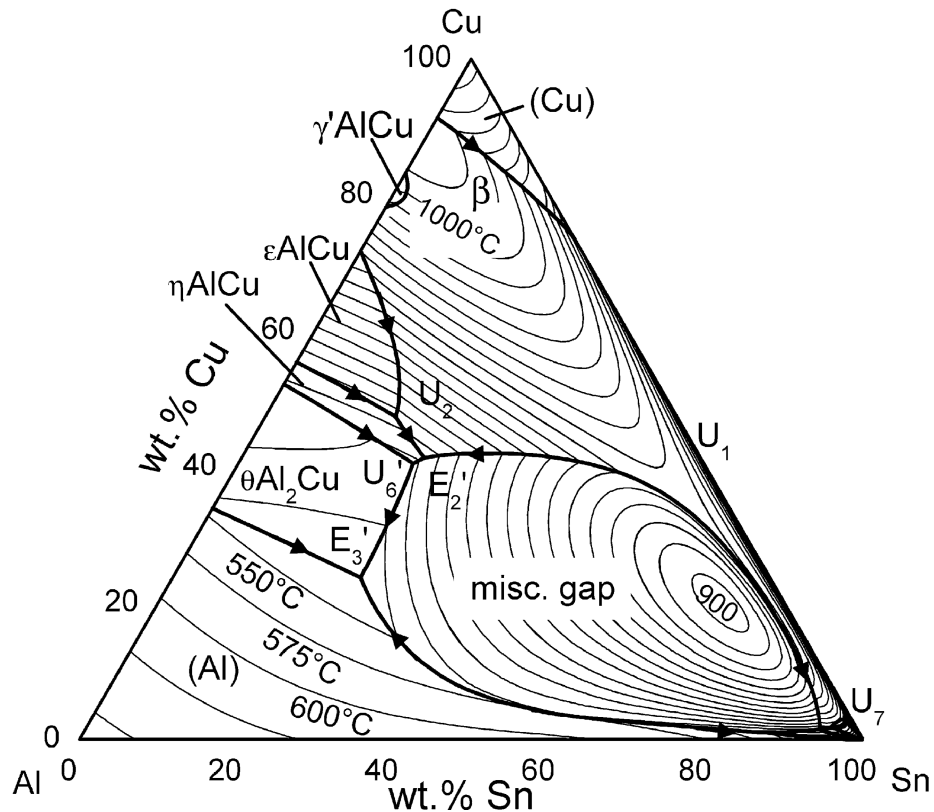


Рис. 1.5. Розрахована фазова діаграма для системи Al–Cu–Sn [64].

звичай вважаються ідеальними характеристиками антифрикційного сплаву, хоча ці властивості варіюються залежно від способу виготовлення. У цьому дослідженні, щоб проаналізувати зміну мікроструктури залежно від способу виготовлення, сплави отримують трьома способами: напівперервним литтям, напівтвердим литтям під тиском і формуванням розпиленням. Зразки підшипників згодом виготовляються з готових сплавів при використанні різних технологічних процесів. Кількісно характеризується морфологічна інформація, така як відношення загальної площі та середній діаметр частинок фази олова. Для олов'яної фази сплаву деформація та відпал, що застосовуються при напівперервному литті, призводять погіршення властивостей внаслідок подовженої форми частинок фази олова, середній діаметр яких становить 12,6 мкм, а загальний стан розподілу залежить від напрямку деформації. Фаза олова в сплавах, отриманих методом напівтвердого лиття під тиском, має як майже сферичну, так і смугасту форму із середнім діаметром частинок 9,6 мкм, що

покращує властивості. Фаза олова в сплавах, отриманих методом розпилення та блокування гарячої екструзії, має майже рівносторонню форму із середнім діаметром частинок 6,2 мкм, що знову призводить до погіршення властивостей. Ці результати вказують на те, що з трьох методів виготовлення, проаналізованих у цьому дослідженні, напівтверде лиття під тиском забезпечує найменший час процесу, тоді як тонша та однорідна структура фази олова може бути отримана за допомогою процесу формування розпиленням. Метод напівтвердого лиття під тиском має найбільший потенціал для промислового застосування, і тому цей метод представляє перспективну можливість для подальшої оптимізації.

Еволюція мікроструктури, фазові переходи та корозійні властивості загартованих сплавів $\text{Cu}_{77,45}\text{Al}_{22,55}$ та $\text{Cu}_{75,76}\text{Al}_{22,82}\text{Sn}_{1,41}$ були проаналізовані [66] за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії, оптичної та сканувальної електронної мікроскопії, рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії та вимірювання мікротвердості. Кількісний вміст фаз в загартованих сплавах були отримані методом рентгенівської дифракції з використанням методу Рітвелда. Корозійну поведінку сплавів також вивчали за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії та потенціодинамічної поляризації. Аналізи показали, що добавки Sn стабілізували β -фази інтерметалідів Al–Cu в широкому діапазоні температур. Перетворення мартенситу було зміщено на вищий температурний інтервал через наявність Sn порівняно з бінарним сплавом. Крім того, Sn посилював вплив розриву на мартенситну структуру та позитивно впливав на корозійні стійкість сплаву $\text{Cu}_{77,45}\text{Al}_{22,55}$ шляхом підвищення корозійного потенціалу. Далі, у роботі [67] було проведено аналогічне дослідження корозійної поведінки методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (electrochemical impedance spectroscopy — EIS) в 3,5 мас.% розчині NaCl протягом 24 год. занурення. Хімічний стан поверхні оцінювали за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (X-ray photoelectron spectroscopy — XPS). Встановлена ко-

реляція між корозійними властивостями та хімічним складом поверхні, де додавання Sn призводило до утворення незахищених оксидних плівок.

Сплави пам'яті форми (СПФ) все частіше використовуються в широкому спектрі термомеханічних та термоелектричних застосувань макро-, мікро- та нанорозмірних. Хоча більшість із цих використовують переважно комерційні Ni-Ti (нітинолові) СПФ, постійно зростає попит на економічно ефективні та прості у виробництві альтернативи нітинолу. З погляду функціональних властивостей СПФ на основі міді можна порівняти з Ni-Ti СПФ. Крім того, СПФ на основі міді дешевший і простіший у виробництві та обробці. Для поліпшення функціональних властивостей бінарних СПФ на основі міді (Cu-Al, Cu-Zn і Cu-Sn) потрібні елементи додаються в невеликих кількостях. Це також один з найпоширеніших методів, який використовується для поліпшення функціональних властивостей СПФ на основі NiTi та Fe. У даній роботі [68] методом дугової плавки були отримані сплави на основі Cu-Al, що містять потрібні елементи — Mn, Sn, Te і Hf. Потім були проведені термічні (DSC, DTA) та мікроструктурні (XRD, металографія) аналізи сплавів, підготовлених для характеристики їх теплових та мікроструктурних характеристик. Результати демонструють покращені властивості цих сплавів пам'яті форми, особливо вищі значення температури перетворення бінарних систем (понад 100 °C). Серед потрібних сплавів найвищі температури перетворення були виявлені в сплавах з додаванням Hf, а потім сплави з Te. Але, з іншого боку, найбільш інтенсивні піки, що відповідають мартенситному перетворенню, спостерігалися при додаванні Sn. Мікроструктурні дослідження виявили наявність мартенситу в сплавах, що відповідало результатам термічного аналізу.

Для дослідження проблеми області змішуваності на фазовій діаграмі системи при виробництві сплавів Al-Sn-Cu, що обмежує їх використання в промисловості, у роботі [69] вивчали затвердіння потрібних сплавів Al-20 мас.% Sn-10 мас.% Cu *in situ* за допомогою рентгенографії на листовидібних зраз-

ках у лабораторному пристрої SFINX (піч для затвердіння з рентгенографією на місці), яка складається з градієнтної печі типу Бриджмена та системи рентгенографії. Послідовність затвердіння була визначена на основі спостереження за записаними зображеннями, що висвітлюють послідовні етапи процесу затвердіння. Ці спостереження були зіставлені з прогнозами, отриманими в результаті термодинамічних розрахунків. Додаткові мікроскопічні аналізи показали, що первинний стовбур і вторинні гілки дендрита розвивалися вздовж кристалографічних осей $\langle 110 \rangle$ замість зазвичай очікуваних $\langle 100 \rangle$.

Комплексне дослідження поведінки макросегрегації Sn у потрійних сплавах Al–Sn–Cu було проведено [70] шляхом порівняльного аналізу зразків для гравітаційного лиття та пресування. Мікроструктуру та розподіл фази Sn характеризували за допомогою металографії, сканувальної електронної мікроскопії (SEM), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) та спектрометра прямого зчитування. Результати показують, що існують очевидні відмінності в морфології Sn між сплавами для гравітаційного лиття та лиття під тиском. В умовах пресування розмір зерен фази менше, а розподіл β -Sn є рівномірним. Це ефективно зменшує сегрегацію трикутної межі зерна, а також сегрегацію Sn. Очевидно, що типи сегрегації Sn у зразках гравітаційного лиття та лиття під тиском різняться. Верхні поверхні зразків гравітаційного лиття демонструють виражену негативну сегрегацію, тоді як усі нижні поверхні мають позитивну сегрегацію. У порівнянні з гравітаційним литтям, пресоване лиття твердне під ізостатичним тиском. Завдяки прямому контакту між верхньою поверхнею вилівка і формою, виливок швидше твердне при вищому ступені переохолодження і тиску. Отже, рівномірний розподіл Sn зменшує явище сегрегації на поверхні лиття.

1.5. Система Al–Fe–Sn

Вперше експериментально систему Al–Fe–Sn дослідили в роботі [71], а саме ізотермічні перерізи потрійної системи при 700 та 320 °C (рис. 1.6) методом врівноваженого сплаву з використанням сканувальної електронної мікроскопії в поєднанні з енергодисперсійною спектрометрією і рентгенівською дифрактометрією. Експериментальні результати показують, що на цих двох зрізах не виявлено потрійних сполук. Максимальна розчинність Fe у рідкій фазі становить 1,6 мол.% при 700 °C, а розчинність Fe та Al у рідкій фазі становить 0,6 та 5,1 мол.% при 320 °C відповідно. Максимальна розчинність Sn у сполуках Fe–Al становить 4,2 мол.% при 700 °C та 2,3 мол.% при 320 °C. Усі сполуки заліза та алюмінію знаходяться в рівновазі з рідкою фазою. Крім того, встановлено, що на ізотермічній ділянці при температурі 700 °C існує п'ять трифазних областей і шість на ділянці при температурі 320 °C.

Нанокристалічний сплав $Fe_{60}Al_{35}Sn_5$ був отриманий з чистих порошоків металів у високоенергетичному кульовому млині у роботі [72]. Повний мікроструктурний аналіз та морфологічна характеристика зразків порошку проводили за допомогою експериментів з рентгенівської дифракції та сканувальної електронної мікроскопії як функції часу подрібнення (0-60 год.). Мікроструктурний аналіз подрібнених порошоків зосереджений на зміні розміру зерен, деформації кристалічної решітки та щільності дислокацій. Крім того, термічні характеристики подрібнених порошоків були досліджені методом диференціальної сканувальної калориметрії. На ранній стадії процесу механічного легування в подрібненому матеріалі співіснують чотири фази, а саме Fe, Al, Sn і Fe(Al,Sn). При збільшенні часу подрібнення до 14 год. всі атоми Al і Sn розчиняються в ґратці Fe. Суцільна фаза ОЦК-Fe(Al,Sn) із середнім розміром кристалітів близько 16 нм була повністю сформована після часу подрібнення більше 20 год. Піки, виявлені в калориметричному аналізі,

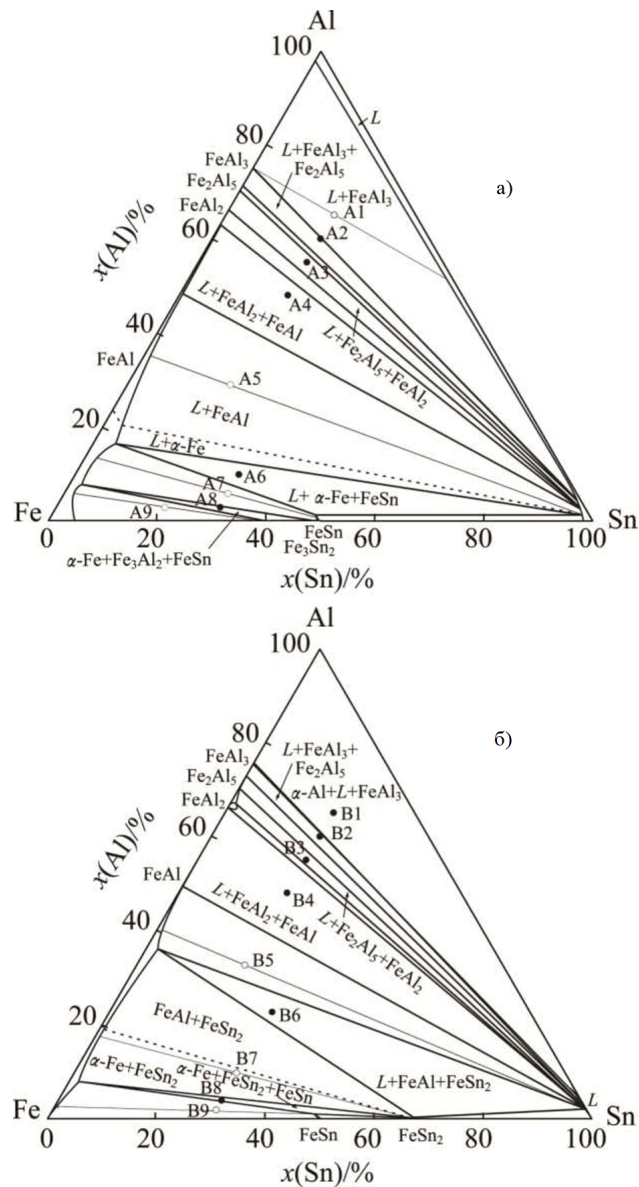


Рис. 1.6. Ізотермічні перерізи потрійної системи Al–Fe–Sn при 700 (а) та 320 °С (б) [71].

показали структурну релаксацію, зростання зерен твердого розчину, збагаченого Fe, і утворення інтерметалідної фази Fe_3Al .

Цей процес також можна проводити при кімнатній температурі і отримувати однорідні сплави. У роботі [73] продовжили досліджувати системи Fe–28 мас.% Al; Fe–26 мас.% Al–2 мас.% Sn, що були синтезовані механічним легуванням для дослідження впливу олов'яних добавок на структурні та мікроструктурні властивості нанокристалічних сплавів на основі FeAl.

$\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$, $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{Sn}_2$ піддавали кульовому подрібненню протягом 30 год. в атмосфері аргону при швидкості обертання 200 об/хв з 15-хвилинною паузою після кожних 15 хв. роботи. Структурні та мікроструктурні властивості отриманих порошків аналізували за допомогою методів рентгенівської дифракції та Мессбауерської спектроскопії. Кінцеві порошки характеризуються середнім розміром кристалітів 10 нм для сплавів $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{28}$ та 6 нм для $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{Sn}_2$, що супроводжується введенням деформації ґратки порядку 1,55% та 0,78%, відповідно. Результати рентгенографії та магнітно-резонансної спектроскопії показують, що можливе включення Al і Sn у матрицю ОЦК-Fe за допомогою процесів подрібнення. Додавання невеликої кількості Sn до FeAl може змінити мікроструктуру цього сплаву. В Мессбауерських спектрах спостерігалося різне локальне оточення атомів заліза, що вказує на те, що всі елементи змішані на атомарному рівні. Спектри Мессбауера показали, що крім фази ОЦК-Fe для сплаву $\text{Fe}_{72}\text{Al}_{26}\text{Sn}_2$ утворюється немагнітна фаза, збагачена Al.

Фундаментальна і перша робота з дослідження структури в системі Al–Fe–Sn проведена Фартушною та колегами [74]. В наведеній роботі вперше чітко визначено широкий діапазон змішуваності рідкої фази в системі Al–Fe–Sn. Широка область незмішуваності у рідкому стані (розшарування у рідкій фазі) починається з боку Sn–Fe і значно збільшується при додаванні Al. Еволюція мікроструктури в процесі затвердіння досліджена експериментально в усьому діапазоні концентрацій в бінарних Sn–Fe і потрійних системах Al–Fe–Sn з використанням методів сканувальної електронної мікроскопії (scanning electron microscope — SEM)/енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (energy-dispersive X-ray spectroscopy — EDS), рентгенівської дифракції (X-ray diffraction — XRD), диференційний термічний аналіз (differential thermal analysis — DTA/диференційна сканувальна калориметрія (differential scanning calorimetry — DSC) та рентгеноспектральний мікроаналіз (electron probe microanalyzer — EPMA). Було підтверджено існування фази Fe_3Sn в системі Sn–Fe. Встановлено, що фаза FeAl_2 у потрійній

системі знаходиться в рівновазі з рідкою фазою, на відміну від бінарної системи Al–Fe, де вона утворюється у твердому стані. Вперше були побудовані проєкція ліквідусу і солідусу, діаграма плавлення, ізотермічний розріз при 850 °С, вертикальні розрізи для ізоконцентратів 10, 20 і 35 ат.% Sn і схема реакції Шейла для системи Al–Fe–Sn, що охоплює весь діапазон концентрацій. Крім того, проєкція ліквідусу системи Al–Fe–Sn характеризується розшарування у рідкій фазі та областями первинного затвердіння твердих розчинів на основі компонентів (α -Fe), (Al), (Sn) і бінарних фаз Fe₅Sn₃, Fe₃Sn₂, FeSn, FeSn₂, Fe₅Al₈, FeAl₂, Fe₂Al₅, Fe₄Al₁₃. Проєкція солідусу системи Al–Fe–Sn характеризується співіснуванням фаз (α -Fe) і (Sn) з усіма фазами граничних бінарних систем, утворюючи десять трифазних областей і відповідні двофазні області. Всі бінарні фази мають надзвичайно низьку розчинність третього компонента.

1.6. Система Al–Ni–Sn

Дослідження ізотермічних перерізів при 600 та 800 °С в системі Al–Ni–Sn показують (рис. 1.7), що фазові рівноваги формуються тільки за участю бінарних сполук, які характерні для граничних бінарних систем Al–Ni та Ni–Sn [75]. Це вказує на те, що гетероатомні взаємодії мають пріоритет у формуванні структури та фазового складу в системі Al–Ni–Sn. На відміну від бінарної системи Al–Sn, яка, як було вже сказано у розд. 1.1 належить до систем простого евтектичного типу і характеризується наявністю широкого проміжку змішуваності в переохолодженому стані, що вказує на пріоритет взаємодії однотипних атомів при утворенні SRO в рідких сплавах Al–Sn. Наявні експериментальні дані вказують на існування кореляції між характером міжатомних взаємодій у твердому і рідкому станах для даних бінарних систем. Ендотермічні значення ентальпії змішування ($\Delta H_{max} \approx 4,1$ кДж/моль) [17] вказують на переважний вплив взаємодії між однотипними атомами на стру-

ктуруутворення і термодинамічні властивості розплавів Al–Sn, що узгоджується з даними отриманими у [26], в якому для розплавів Al–Sn було підтверджено існування кластерів атомів Sn в діапазоні 3-30 ат.% з використанням малокутового розсіювання рентгенівських променів. Кластери Sn досягають максимального діаметра 10 Å при концентрації $20 \leq \chi_{\text{Sn}} \leq 30$ ат.%. Можна припустити, що слабка взаємодія між Al і Sn є однією з причин відсутності потрібних сполук в системі Al–Ni–Sn.

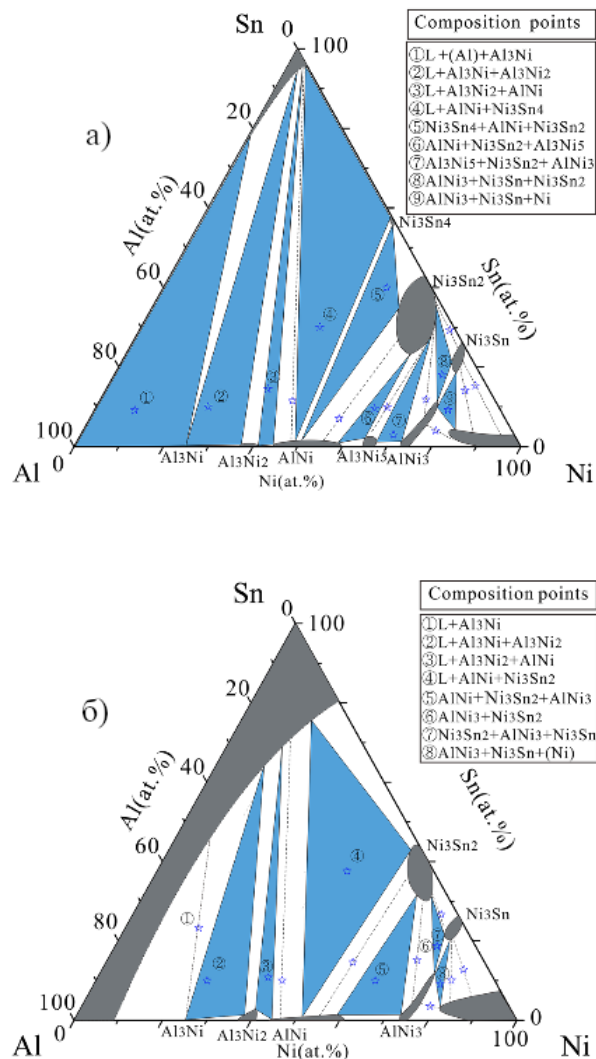


Рис. 1.7. Фазова рівновага системи Al–Ni–Sn при 600 (а) та 800 °C (б) [75].

Концентраційна залежність R_1 для розплавів Ni–Sn характеризується помітними змінними відхиленнями від адитивності, зокрема позитивними при

$\chi_{\text{Sn}} > 68$ ат.% і негативними при $\chi_{\text{Sn}} < 68$ ат.% [76]. Такі зміни вказують на посилення взаємодій між різними атомами зі збільшенням вмісту Ni та добре узгоджуються з діапазоном існування інтерметалічних сполук (Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 та Ni_3Sn_4) [38]. Для цих сполук середні значення найближчої часткової міжатомної відстані становлять 2,67 Å (Ni_3Sn_4), 2,58 Å (Ni_3Sn_2), 2,63 Å (Ni_3Sn). Отримані значення значно менші за суму (2,82 Å) атомних радіусів Sn (1,58 Å) та Ni (1,24 Å) [77]. Це вказує на існування ковалентної складової у взаємодіях атомів Ni–Sn і пояснює екзотермічні значення ентальпії змішування цих розплавів ($\Delta H_{max} \approx -20$ кДж/моль при $\chi_{\text{Ni}} \approx 60$ ат.% і температурі 1373-1773 К) [78]. Бажаний тип міжатомної взаємодії в парах Ni–Sn зберігається при плавленні, що підтверджується узгодженням експериментальних значень R_1 для розплавів $\text{Ni}_{75}\text{Sn}_{25}$ (2,59 Å) і $\text{Ni}_{60}\text{Sn}_{40}$ (2,56 Å) з наведеними вище значеннями для інтерметалідів Ni_3Sn і Ni_3Sn_2 , відповідно. Подальше збільшення інтенсивності гетероатомних взаємодій відбувається у випадку розплавів Al–Ni, що призводить до значних негативних відхилень адитивності для концентраційної залежності R_1 [79] та збільшення екзотермічної ентальпії змішування ($\Delta H_{max} = -50$ кДж/моль при $\chi_{\text{Al}} \approx 50$ ат.%, $T = 1700$ -1923 К) [80].

Дослідження електронної структури [81] показують, що частка ковалентних взаємодій в алюмінідах нікелю збільшується зі збільшенням вмісту Al шляхом часткового переходу електронів Al в *d*-зону атома Ni. Дійсно, значення R_1 (Ni–Al) для алюмінідів нікелю становлять 2,526 Å (AlNi_3), 2,59 Å (AlNi), 2,477 Å (Al_3Ni_2), 2,417 Å (Al_3Ni), що менше суми (2,67 Å) атомних радіусів Al і Ni. Підтверджено існування метал-ковалентних взаємодій в парах Ni–Al, оскільки сума ковалентного для Al (1,21 Å) і атомного радіусів для Ni (1,24 Å) становить 2,45 Å. Це пояснює значні відхилення адитивності для R_1 в розплавах Al–Ni ($R_1 \approx 2,43$ -2,46 Å при $\chi_{\text{Ni}} > 40$ ат.%) і найкоротші міжатомні відстані в парах Ni–Al [79], що підтверджує збереження типу міжатомної взаємодії при переході в рідкий стан і його пріоритетний вплив

на формування структури та властивостей розплавів.

1.7. Застосування методу МД у моделюванні розплавів

В 1970-х роках вперше було розроблено у теоретичній фізиці метод молекулярної динаміки (МД), який широко застосовують у різноманітних дослідженнях в області біології та хімії. На сьогодні, у МД можна розділити на три провідних напрямки: класичний метод МД, *ab initio* МД (Car-Parinello MD) і квантова МД [82].

Для того, щоб здійснити моделювання в рамках класичної МД, потрібно мати визначений потенціал міжатомної взаємодії в аналітичному або табличному вигляді. Перевагою даного різновиду молекулярної динаміки є можливість моделювати системи зі значною кількістю частинок (10^3 - 10^6). Основний недолік даного різновиду є те, що точна форма потенціалу взаємодії невідома і для неї запропоновано велику кількість різних варіантів. Також потенціал взаємодії частинок дуже часто залежить від їх найближчого оточення, що ніяким чином не враховується в згаданому методі.

В методі *ab initio* потенціал міжатомної взаємодії розраховується за наступним принципом: іони остову взаємодіють один з одним завдяки закону кулонівської взаємодії, а електрони з іонами — відповідно до рівнянь квантової механіки. Це є перевагою цього методу, бо потенціал напряму залежить від розташування атомів. Однак, недоліком методу є те, що він дає незадовільний опис взаємодій електрон-іон і електрон-електрон для різних хімічних елементів. Окрім того, *ab initio* МД потребує значних розрахункових потужностей, для моделювання навіть невеликої кількості атомів (10^2 - 10^3) необхідне використання комп'ютерних кластерів або дорогих відеокарт з підтримкою технології CUDA® (Compute Unified Device Architecture).

Квантовий метод МД повністю використовує апарат квантової механіки для всіх типів взаємодій. Але недоліком квантової МД є дуже великі витра-

ти часу та розрахункових потужностей сучасного комп'ютерного обладнання навіть для невеликих систем ($10\text{-}10^2$ атомів), що є недостатнім для моделювання структури неупорядкованих систем, зокрема металічних розплавів.

Основна перевага будь-якого із розглянутих різновидів методу МД полягає в тому, що він дозволяє отримати траєкторію руху всіх частинок в процесі їх взаємодії та надає можливість надалі розрахувати будь-які термодинамічні та кінетичні властивості модельної системи.

В основі методу покладено числовий розв'язок рівнянь руху Ньютона для сукупності всіх взаємодійних атомів та молекул (так званий алгоритм Верле). В системі, що складається з N частинок, рівняння руху для кожної з них записується в наступному вигляді:

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} (\vec{r}_i) = -\frac{dU}{dr_i} = \vec{F}_i, \quad (1.1)$$

де m_i — маса i -тої частинки, F_i — сила, що діє на i -ту частинку з боку усіх інших частинок у модельній системі. В алгоритмі Верле радіус-вектор кожної частинки в момент часу t розраховується за наступним рівнянням:

$$\vec{r}_i(t + \Delta) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta) + \frac{\Delta^2}{m} \vec{F}_i(t) + o(\Delta^4), \quad (1.2)$$

де \vec{F}_i — сила, яка діє на частинку; m — маса частинки; Δ — крок за часом.

Повна енергія системи в методі МД розраховується за рівнянням:

$$E = E_{kin} + U_{pot} \quad (1.3)$$

де кінетична складова енергії E_{kin} задається наступним чином:

$$E_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left[\frac{d}{dt} (\vec{r}_i) \right]^2 \quad (1.4)$$

а потенціальну енергію U_{pot} в загальному випадку можна представити у вигляді:

$$U_{pot} = U_{bond} + U_V + U_\varphi + U_f + U_{Hb} + U_{qq} + U_{VW} \quad (1.5)$$

де U_{bond} — потенціальна енергія ковалентних зв'язків, U_V — валентних кутів, U_φ — торсійних кутів, U_f — плоских груп та псевдоторсійних кутів, U_{Hb} — водневих зв'язків, U_{qq} — кулонівських сил, U_{VW} — ефективний внесок від сил Ван-дер-Ваальса. При розгляді металічних систем перші п'ять членів рівняння (1.5) не розглядаються, оскільки ми враховуємо лише кулонівську взаємодію атомних остовів та електронного газу, а також ефекти їх поляризації.

При моделюванні неупорядкованих систем початкові координати частинок задаються довільним чином, за значенням густини системи при температурі, при якій буде проводитися моделювання, розраховуються розміри куба модельної комірки. Частинки розташовуються всередині отриманого куба так, щоб відстань між атомами була не менша за суму атомних радіусів відповідних частинок. Початкові швидкості частинок в системі задаються виходячи з температури моделювання за розподілом Больцмана. При використанні періодичних граничних умов вихідна комірка трансляється за всіма напрямками та враховується взаємодія між всіма частинками системи — таким чином виключаються поверхневі явища на межі модельної комірки. Для уникнення врахування взаємодії між частинкою і її трансляційними копіями, потенціал міжатомної взаємодії обривають на половині довжини ребра комірки, або відповідним чином збільшують розміри базової комірки. Задаючи таким чином систему, надалі розраховують рух частинок системи за допомогою числового інтегрування за формулою Верле.

1.7.1. Потенціали класичної молекулярної динаміки — EAM, MEAM, ADP та BOR. Було здійснено детальний пошук доступних у літературі потенціалів парних взаємодій у металічних сплавах. Результати пошуку та короткий опис наведені у даному розділі.

1.7.1.1. Метод зануреного атома (Embedded atom method — EAM). EAM — це потенціал багатьох тіл, який є результатом підсумовування розподілу електронів усіх навколишніх атомів („сусідів“). Для оптимізації роз-

рахунку кількість „сусідів“ обмежена максимальною відстанню — „відсіченням“. У методі ЕАМ загальна внутрішня енергія системи з N атомів описується як енергія, необхідна для вбудовування цих N атомів в однорідний електронний газ, створюваний навколишніми атомами, плюс поправка на енергію від взаємодій двох тіл. Повна енергія E_{tot} атома i обчислюється за формулою [83, 84]:

$$E_{tot} = \sum_i E_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \phi(r_{ij}) \quad (1.6)$$

де E — енергія включення („вбудовування“), яка є функцією густини атомних електронів ρ , ϕ — потенціал парної взаємодії, r_{ij} — міжатомна відстань, i та j — типи атомів.

Відповідно до наближення лінійної суперпозиції, електронну густину (ρ) можна записати як суму електронної густини $f(r_{ji})$ окремого атома j , тобто:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ji}) \quad (1.7)$$

У роботі [85] автори зафіксували аналітичні форми для $\phi(r)$, $E(\rho)$ і $\rho(r)$, обрані як фізично правдоподібні та скориговані таким чином, щоб вони добре відтворювали основні фізичні властивості чистого металу. Таким чином, на рівні наближення автори можуть припустити, що атомна електронна густина відповідає цій експоненціальній формі, тобто:

$$f(r) = f_e \exp[-\chi(r - r_e)] \quad (1.8)$$

де f_e — константа масштабування (яка дорівнює 1 для чистих металів), r_e — найближча рівноважна відстань, а χ — параметр, який слід визначити за допомогою процедури підгонки. Функція вбудовування F може бути записана наступним чином:

$$E(\rho) = -(E_c - E_v^f) \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \quad (1.9)$$

де E_c — енергія зчеплення, E_v^f — енергія утворення вакансій, які взяті з експериментальних даних, а n — константи, які автори приймають як 0,5. F_1 також є регульованим параметром, ρ_e представляє густину електрон-позиція у рівноважному стані. Для парної взаємодії автори запропонували формулу:

$$\phi(r) = -\alpha [1 + \beta (r/r_a - 1)] \exp [-\beta (r/r_a - 1)] \quad (1.10)$$

де α , β і r_a отримані в результаті підгонки.

В результаті автори беруть параметри χ , α , β , r_a і f_1 , які визначаються шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення між розрахунковими та експериментальними термодинамічними даними. Для чистих металів експериментальні дані складаються з трьох пружних констант (C_{11} , C_{12} і C_{44}), енергії утворення вакансій (E_v^f), постійної рівноважної решітки (a_0) і енергії зчеплення (E_c). У процедурі підгонки автори приймають відстань відсічення як $r_c = 1,65a_0$, яка лежить між п'ятим і шостим сусідами, і похибка вимірювання енергії не перевищує 0,05%.

Для бінарного сплаву з атомами типу a і b існують два види функцій електронної густини $f_a(r)$ і $f_b(r)$, два види функцій енергії занурення $f_a(\rho)$ і $F_b(\rho)$ і три види парних потенціальних функцій $\phi_{aa}(r)$, $\phi_{bb}(r)$ і $\phi_{ab}(r)$. Передбачається, що всі вони, крім $\phi_{ab}(r)$, відповідають таким у одноатомних металах. Для решти функції $\phi_{ab}(r)$ автори використовують зважену за густиною модель, для якої необхідно знати масштабний коефіцієнт електронної густини f_e . Цей коефіцієнт може визначатися співвідношеннями $f_e = (E_c/\Omega)^\gamma$, де Ω — атомний об'єм, а γ — регульований параметр, який визначається граничною температурою розведення розчину, і γ приймається рівним 0,8 для Cu і 0,6 для всіх інших.

У статті [86] також використовувався метод зануреного атома (EAM), в якому функціональна форма $\phi(r)$, $E(\rho)$ і $\rho(r)$ зведена в таблицю і побудована з використанням метод примусового зіставлення [87] з даними розрахунку *ab initio* за допомогою VASP [88]. Потенціал калібрується під ентальпію

розбавлення розчину, ентальпію утворення фази, постійну ґратки, міцність і довжину димерного зв'язку у вакуумі, енергію активації дифузії ґратки та базою даних міжатомних сил у фазах з дефектами, об'ємними, поверхневими структурами, що містять домішки та вакансії, з інформацією про потенціали Al [87] і Cu [89]. База даних сил і деяка енергетика розраховуються за допомогою VASP, який використовує ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [90] і набір базисів плоскої хвилі.

У роботі [91] автори використовували інші формули, які враховують різні вихідні стани та неузгоджені відстані відсічення взаємодії сплавотворюючих металів — модель сплаву EAM [92]. У цій потенційній моделі EAM записані узагальнені парні потенціали елементів:

$$\phi(r) = \frac{A \exp[-\alpha (r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta (r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (1.11)$$

де r_e — рівноважна відстань між найближчими сусідами, A , B , α і β — чотири власні параметри, а κ і λ — два додаткові параметри для відсічення. Функція електронної густини $f(r_{ji})$ береться в тому ж вигляді, що і член притягання в парному потенціалі з тими ж значеннями β та λ , тобто:

$$f(r) = \frac{f_e \exp[-\beta (r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (1.12)$$

Парний потенціал між різними видами a і b потім будується як

$$\phi_{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f_b(r)}{f_a(r)} \phi_{aa}(r) + \frac{f_a(r)}{f_b(r)} \phi_{bb}(r) \right] \quad (1.13)$$

Функції енергії занурення мають 3 форми, кожна з яких добре працює у відповідному діапазоні ρ . Для плавної зміни енергії занурення ці рівняння

повинні відповідати значенням і нахилам на їх стиках:

$$E(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 E_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i & \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \\ \sum_{i=0}^3 E_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & \rho_n \leq \rho < \rho_0, \rho_0 = 1.15\rho_e, \\ E_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta & \rho_0 \leq \rho. \end{cases} \quad (1.14)$$

Параметри E_{ni} , ρ_e , E_i , E_e , ρ_s і β наведені в оригінальній статті [91].

У роботі [93] використовувався класичний формалізм для потенціалу ЕАМ без будь-яких змін. Вихідні параметри ЕАМ були отримані шляхом підгонки, включаючи дані про кристалічні структури та інтерметаліди (понад 600 структур Cu, Zr, Al, Cu–Zr, Cu–Al–Al, Zr–Al–Al, Cu–Zr–Al, як правило, з 96-128 атомами в модельній комірці при різних температурах за допомогою *ab initio*), кристали з міжфазними та точковими дефектами, тверді розчини, експериментальні пружні константи та частоти фононів вибраних кристалів, рідкі фази, металеві стекла, загартовані при різних швидкостях охолодження, і структури, властиві рідини, які додатково уточнюються з використанням рекурсивного методу: генерація атомарних конфігурацій за допомогою класичного МД з використанням наявних параметрів ЕАМ; розрахунок енергій, сил і тензорів напруг за допомогою обчислень *ab initio*; переформатування оновлених даних для отримання поліпшених параметрів ЕАМ за допомогою модифікованого програмного забезпечення *potfit* [94] до тих пір, поки не будуть досягнуті самоузгоджені результати. Параметри ЕАМ були перевірені на основі великого набору експериментальних і *ab initio* даних, таких як параметри ґратки, енергії зчеплення, ентальпії змішування, пружні константи тощо. Всі підібрані функції потенціалів ЕАМ наведені в табличній або числовій формі та розміщені на вебсайті авторів [95].

Команда „`style eam`“ в LAMMPS обчислює парні взаємодії для металів і сплавів металів. Відстань відсічення і табличні значення функціональних

залежностей F , ρ та ϕ перераховані в одному або декількох файлах, які задаються командою „pair_coeff“ LAMMPS. Це текстові файли у форматі стилю „DYNAMO“, який є оригінальним форматом EAM MD, написаний розробниками потенціалу EAM. У каталозі „Potentials“ дистрибутиву LAMMPS включено кілька потенційних файлів DYNAMO для різних металів. Існує декілька вебсайтів, які поширюють і документують EAM-потенціали, що зберігаються у форматі DYNAMO або в інших форматах [96].

1.7.1.2. Модифікований метод зануреного атома (Modified embedded atom method — MEAM). MEAM (модифікований EAM) є наступним кроком для розробки потенціалів, які включають кутову залежність електронної густини в EAM [97]. Основною сферою застосування MEAM є моделювання систем з високим ступенем ковалентності між атомами. Наприклад, модель MEAM вперше використана для кремнію, германію та їх сплавів. Він був застосований до багатьох окремих елементів (наприклад, потенціали MEAM для Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb побудовані в роботі [98]) і деяких сплавах з кремнієм [99, 100].

У теорії MEAM енергія занурення $E_i(\rho_i)$ становить собою витрати енергії на занурення атома i в ділянку, де фонова електронна густина дорівнює ρ_i . Енергія занурення представлена у вигляді:

$$E_i(\rho_i) = \begin{cases} A_i E_i^0 \rho_i \ln(\rho_i), & \rho_i \geq 0, \\ -A_i E_i^0 \rho_i, & \rho_i < 0, \end{cases} \quad (1.15)$$

де енергія сублімації E_i^0 і параметр A_i залежать від типу елемента атома i . Фонова електронна густина ρ_i задається формулою

$$\rho_i = \frac{\rho_i^{(0)}}{\rho_i^0} G(\Gamma_i) \quad (1.16)$$

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left(\frac{\rho_i^{(k)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2 \quad (1.17)$$

$$G(\Gamma) = \begin{cases} \sqrt{1 + \Gamma}, & \Gamma \geq -1, \\ -\sqrt{|1 + \Gamma|}, & \Gamma < -1 \end{cases} \quad (1.18)$$

$$\rho_i^0 = \rho_{i0} Z_{i0} G(\Gamma_i^{ref}) \quad (1.19)$$

$$\Gamma_i^{ref} = \frac{1}{Z_{i0}^2} \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} s_i^{(k)} \quad (1.20)$$

$$t_i^{(k)} = \frac{\sum_{j \neq i} t_{0,j}^{(k)} \rho_j^{a(0)} S_{ij}}{\sum_{j \neq i} (t_{0,j}^{(k)})^2 \rho_j^{a(0)} S_{ij}} \quad (1.21)$$

де $t_{0,j}^{(k)}$ — параметр, що залежить від елемента, наведений у вихідній статті [97], ρ_{i0} — масштабування густини, що залежить від елемента, Z_{i0} — перше координаційне число у вихідній системі, $s_i^{(k)}$ — коефіцієнт форми, який залежить від вихідної структури для атома i та вказаний в роботі [101]. Густини нульового і вищого порядку, $\rho_i^{(0)}$, $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$ та $\rho_i^{(3)}$ й функція скринінгу S_{ij} між атомами i і j знаходиться за формулами:

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)} (r_{ij}) S_{ij}, \quad (1.22)$$

$$\left(\rho_i^{(1)}\right)^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(1)} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} S_{ij} \right]^2 \quad (1.23)$$

$$\left(\rho_i^{(2)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}^2} S_{ij} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)} (r_{ij}) S_{ij} \right]^2 \quad (1.24)$$

$$\left(\rho_i^{(3)}\right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta} r_{ij\gamma}}{r_{ij}^3} S_{ij} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(3)} (r_{ij\alpha}) S_{ij} \right]^2 \quad (1.25)$$

$$S_{ij} = \bar{S}_{ij} f_c \left(\frac{r_c - r_{ij}}{\Delta r} \right) \quad (1.26)$$

$$\bar{S}_{ij} = \prod_{k \neq i, j} S_{ikj} \quad (1.27)$$

$$S_{ikj} = f_c \left(\frac{C_{ikj} - C_{\min, ikj}}{C_{\max, ikj} - C_{\min, ikj}} \right) \quad (1.28)$$

$$C_{ikj} = 1 + 2 \frac{r_{ij}^2 r_{ik}^2 + r_{ij}^2 r_{jk}^2 - r_{ij}^4}{r_{ij}^4 - (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2} \quad (1.29)$$

$$f_c(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 1, \\ [1 - (1 - x^4)]^2, & 0 < x < 1, \\ 0, & x \leq 0. \end{cases} \quad (1.30)$$

де $r_{ij\alpha}$ — це α -складова вектора зміщення від атома i до атома j ; C_{\min} і C_{\max} визначаються окремо для кожного триплету $i - j - k$, заснований на їх типах елементів. Параметр Δr визначає відстань, на якій радіальна межа згладжується від 1 до 0 в $R = r_c$ (радіус відсікання); $\rho_j^{a(k)}(r_{ij})$ — густина атомних електронів, що обчислюються як:

$$\rho_j^{a(k)}(r_{ij}) = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{r_{ij}}{r_i^0} - 1 \right) \right] \quad (1.31)$$

де r_i^0 — відстань до найближчого сусіда в одноелементній вихідній структурі, а $\beta_i^{(k)}$ — параметр, що залежить від елемента.

Парний потенціал задається формулою:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \bar{\phi}_{ij}(r_{ij}) S_{ij} \quad (1.32)$$

$$\bar{\phi}_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{Z_{ij}} \left\{ 2E_{ij}^u(r_{ij}) - F_i \left[\frac{Z_{ij}}{Z_i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right] - F_j \left[\frac{Z_{ij}}{Z_j} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right] \right\} \quad (1.33)$$

$$E_{ij}^u(r_{ij}) = -E_{ij} [1 + a_{ij}^*(r_{ij})] e^{-a_{ij}^*(r_{ij})} \quad (1.34)$$

$$a_{ij}^*(r_{ij}) = \alpha_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \quad (1.35)$$

де E_{ij} , α_{ij} і r_{ij}^0 є параметрами, що залежать від елемента, а Z_{ij} залежить від структури вихідної системи.

В результаті в моделі МЕАМ ми маємо взаємодію, яка характеризується в цілому 15 параметрами: E_i^0 (енергія зчеплення, еВ); a_0 (параметр рівноважної ґратки, Å); C_{\min} і C_{\max} (параметри скринінгу); a_i (масштабний коефіцієнт для енергії занурення); α (експоненціальний коефіцієнт загасання для

універсальної енергії); $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ і $\beta^{(3)}$ (експоненціальні коефіцієнти загасання для густин атомів); $t^{(0)}$, $t^{(1)}$, $t^{(2)}$ і $t^{(3)}$ (вагові коефіцієнти для атомних густин); ρ_0 (коефіцієнт масштабування густини), в якому останні 13 з них зіставляються з даними *ab initio* розрахунків загальної енергії, заснованих на теорії DFT, з використанням методу PAW (Projector-augmented-wave) [102] в програмному забезпеченні VASP [88].

Команда „style meam/c“ в LAMMPS обчислює парні взаємодії для різних матеріалів, використовуючи наведені вище формули. Концептуально, це розширення початкового потенціалу ЕАМ, яке додає кутові сили взаємодії. Таким чином, він придатний для моделювання металів і сплавів з FCC (face centered cubic — гранецентрована кубічна комірка), BCC (body-centered cubic — об’ємноцентрована кубічна комірка), HCP (hexagonal close-packed — гексагональна щільна упаковка), алмазної кубічної структури, а також ковалентно зв’язаних матеріалів, таких як кремній і вуглець.

Різні параметри в формулах MEAM перераховані у двох файлах, які задаються командою „pair_coeff“. Це текстові файли у форматі, загальному для інших МД-програм, які також реалізують MEAM-потенціали, такі як код DYNAMO та Warp. Кілька потенційних файлів MEAM з параметрами для різних матеріалів включені у каталог „Potentials“ дистрибутиву LAMMPS з суфіксом „meam“.

1.7.1.3. Кутозалежний потенціал (Angle depended potential — ADP).

ADP — це складніший потенціал, який має іншу форму для врахування кутової залежності між лініями, що зв’язують атоми, і може бути виражений через:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i \nu_i^2 \quad (1.36)$$

$$\mu_i^\alpha = \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha \quad (1.37)$$

$$\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_{j \neq i} w_{ij}(r_{ij}^\alpha) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad (1.38)$$

$$\nu_i = \sum_{\alpha} \lambda_i^{\alpha\alpha} \quad (1.39)$$

де перший і другий доданок аналогічні моделі ЕАМ, а інші частини є сумою двох додаткових попарних функцій, $S_{ij}(r_{ij})$ і $w_{ij}(r_{ij})$, які представляють сили, що залежать від кута між лініями, що зв'язують атоми. Індекси i та j належать до атомів, а верхні індекси $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ — до декартових напрямів.

Тоді для повного опису АДР подвійної системи, наприклад Al–Cu, потрібно 13 функцій: $\phi_{AlAl}(r)$, $\phi_{CuCu}(r)$, $\rho_{Al}(r)$, $\rho_{Cu}(r)$, $F_{Al}(\rho)$, $F_{Cu}(\rho)$, який взято зі статті з потенціалом ЕАМ для чистого Al [103] і Cu [104], а потім автори приймають $u_{AlAl}(r)$, $u_{CuCu}(r)$, $w_{AlAl}(r)$ і $w_{CuCu}(r)$ за 0, як результат необхідно враховувати тільки $\phi_{AlCu}(r)$, $u_{AlCu}(r)$, $w_{AlCu}(r)$. У цій роботі для $\phi_{AlCu}(r)$ був запропонований кубічний сплайн з 15 точок, який має додаткову умову — прагнути до нуля на відстані відсікання (r_c). $u_{AlCu}(r)$ і $w_{AlCu}(r)$ були виражені наступним чином:

$$u_{AlCu}(r) = (d_1 \exp^{-d_2} + d_3) \psi \left(\frac{r - r_c}{h} \right) \quad (1.40)$$

$$w_{AlCu}(r) = (q_1 \exp^{-q_2} + q_3) \psi \left(\frac{r - r_c}{h} \right) \quad (1.41)$$

$$\psi(x) = \begin{cases} x^4 / (1 + x^4), & x < 0 \\ 0, & x \geq 0. \end{cases} \quad (1.42)$$

де d_1, q_1 і h — параметри підгонки, які були підібрані на основі *ab initio* даних розрахунку однієї стабільної ($AlCu_3$ -D0₂₂), двох метастабільних (Al_3Cu_2 та $AlCu_3$ -D0₃), трьох уявних фаз ($AlCu$ -L1₀, $AlCu$ -B₃₂ і $AlCu_3$ -L1₂) і фаз θ, θ' [105].

Команда „style adp“ в LAMMPS обчислює парні взаємодії для металів і металевих сплавів, використовуючи залежний від кутів потенціал (ADP) Мішина, який наведено вище. На відміну від інших потенціалів, обрізання для потенціалів АДР не задаються в команді „pair_style“ або „pair_coeff“

LAMMPS, вони вказані у файлі потенціалу ADP. Аналогічно, потенційні файли ADP містять атомарні маси, тому для їх завдання не потрібно використовувати команду `mass` для елемента. Потенціал ADP доступний на декількох ресурсах. По-перше, це вебсайт NIST в [96], проте необхідно звернути увагу, що потенціал ADP, отриманий від NIST, повинен бути перетворений в розширений формат установки DYNAMO `setfl`. Проєкт OpenKIM [106] надає ADP-потенціали, які можна використовувати безпосередньо в LAMMPS з використанням інтерфейсу „`kim_commands`“.

1.7.1.4. Потенціал порядку зв'язку (Bond-order potential — BOP).

Потенціали порядку зв'язку (BOP) базуються на квантово-механічній теорії, яка включає як σ , так і π зв'язки. Потенціал BOP був отриманий аналітично з квантовомеханічних рівнянь [107]. Потенціал BOP складається з трьох доданків:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{i_N} \phi_{ij}(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{i_N} \beta_{\sigma,ij}(r_{ij}) \cdot \Theta_{\sigma,ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{i_N} \beta_{\pi,ij}(r_{ij}) \cdot \Theta_{\pi,ij} \quad (1.43)$$

де $\phi_{ij}(r_{ij})$ є функцією міжатомної взаємодії на коротких відстанях між парою іонних ядер, $\beta_{\sigma,ij}(r_{ij})$ і $\beta_{\pi,ij}(r_{ij})$ є інтегралами від σ і π зв'язку відповідно, $\Theta_{\sigma,ij}$ і $\Theta_{\pi,ij}$ є порядками σ та π зв'язків. Міжатомні енергії $\phi_{ij}(r_{ij})$ і інтеграли зв'язку $\beta_{\sigma,ij}(r_{ij})$ і $\beta_{\pi,ij}(r_{ij})$ є функціями міжатомної відстані r_{ij} тільки між атомами i та j з плавним зрізом по радіусу $r_{cut,ij}$. З іншого боку, $\Theta_{\sigma,ij}$ і $\Theta_{\pi,ij}$ також мають кутову залежність, яка залежить від кута зв'язку в атомі i , що охоплює атоми j і k (θ_{jik}), і косинус двогранного кута чотирма атомами i, j, k, k' ($\cos(\Delta\psi_{KK'})$), який можна обчислити як:

$$\cos(\Delta\psi_{kk'}) = \frac{2(\cos \theta_{kik'} - \cos \theta_{jik'} \cdot \cos \theta_{jik})^2}{\sin^2 \theta_{jik} \cdot \sin^2 \theta_{jik'}} - 1 \quad (1.44)$$

Детальні формули для цього потенціалу наведені в роботі [108].

Команда „`pair_style bop`“ в LAMMPS обчислює вищенаведений потенціал. На даний час файли потенціалів BOP існують для систем AlCu, CCu, CdTe,

CdTeSe, CdZnTe, CuH, GaAs в програмі LAMMPS, завдяки яким можливе моделювання не тільки вищенаведених сплавів, але і чистих речовин (наприклад, C, Cu, Al, Ga і Zn), останнє задається параметрами команди „pair_coeff“.

1.7.2. *ab initio* молекулярна динаміка. Основна ідея, що лежить в основі *ab initio* методу молекулярної динаміки, полягає в обчисленні сил, що діють на ядра, на основі розрахунків електронної структури, які виконуються „на льоту“ при побудові траєкторії молекулярної динаміки. Таким чином, електронні змінні не інтегруються заздалегідь і не представляються у вигляді фіксованих потенціалів взаємодії, скоріше вони розглядаються як активні і явні ступені свободи в ході моделювання. Це означає, що при наявності відповідного наближеного розв’язання багатоелектронної задачі молекулярна динаміка може легко обробляти та „хімічно складні“ системи, або ті, в яких електронна структура різко змінюється в динаміці. Але це також означає, що апроксимація зміщується з рівня розвитку потенціалу взаємодії на рівень вибору конкретного наближення для розв’язання рівняння Шредінгера, оскільки воно не може бути точно вирішене для типових задач, що стоять при моделюванні неупорядкованих систем [109].

В методі DFT (Density Functional Theory) повну енергію основного стану системи електронів з ядрами, зафіксованими в положеннях $\{\mathbf{R}_I\}$, можна отримати як мінімум енергії Кона-Шема [109]:

$$\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \} = \min_{\{\phi_i\}} E^{\text{KS}} [\{\phi_i\}] \quad (1.45)$$

де Ψ_0 — хвильова функція модельної багаточастинкової системи в основному стані, \mathcal{H}_e — оператор Гамільтона, а $E^{\text{KS}} [\{\phi_i\}]$ виражається як:

$$E^{\text{KS}} [\{\phi_i\}] = T_s [\{\phi_i\}] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_{\text{H}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n], \quad (1.46)$$

який є явним функціоналом набору допоміжних функцій $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$, що задовольняють співвідношенню ортонормованості $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Це значне

спрощення, оскільки мінімізація щодо всіх можливих багаточастинкових хвильових функцій $\{\Psi\}$ замінюється мінімізацією щодо набору ортонормованих одночастинкових функцій — орбіталей Кона-Шема $\{\phi_i\}$. Відповідна електронна густина або густина заряду, що має вигляд:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.47)$$

виходить з єдиного визначника Слейтера, побудованого на основі зайнятих орбіталей, де $\{f_i\}$ — цілі числа заповнення цих орбіталей.

Перший член функціонального рівняння Кона-Шама ($T_s[\{\phi_i\}]$, рівн. 1.46) — це кінетична енергія незалежної системи відліку, що складається з тієї ж кількості електронів, на які впливає той самий зовнішній потенціал, що і в повністю взаємодіючій системі:

$$T_s[\{\phi_i\}] = \sum_i^{\text{occ}} f_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (1.48)$$

де ∇ — оператор Лапласа.

Другий член ($V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$) заснований на фіксованому зовнішньому потенціалі, в якому рухаються електрони, що включає кулонівські взаємодії між електронами та ядрами, а у визначенні, що використовується тут, також між'ядерні кулонівські взаємодії; цей член змінюється в першу чергу, якщо електрони ядра замінюються псевдопотенціалами, детальне обговорення яких наведено далі та у посиланні [110]:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.49)$$

де I та J — атомні ядра чи основи, Z — його заряд і \mathbf{R} — його положення у просторі.

Третій член ($V_{\text{H}}(\mathbf{r})$) — це енергія Хартрі, тобто класична електростатична енергія двох заряджених хмар, яка залежить від електронної густини та отри-

мується з потенціалу Хартрі:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.50)$$

де \mathbf{r}' — радіус-вектор електронної хмари, з якою відбувається взаємодія. Ця енергія пов'язана з густиною через рівняння Пуассона:

$$\nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (1.51)$$

Останній внесок у функціонал Кона-Шама — це обмінний кореляційний функціонал $E_{\text{xc}}[n]$, що є складнішим внеском у загальну електронну енергію. Ефекти електронного обміну і кореляції зведені воедино і в основному визначають цей функціонал як залишок між точною енергією і її розкладом на перші 3 члени, тобто, визначають загальну точність всього методу.

Мінімум функціонала Кона-Шама досягається шляхом варіаційної зміни енергетичного функціонала рівн. 1.46 для фіксованої кількості електронів як функції густини рівн. 1.47 або як функції орбіталей, на які поширюється обмеження ортонормальності. Це призводить до отримання рівнянь Кона-Шама:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.52)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.53)$$

$$H_{\text{e}}^{\text{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (1.54)$$

де Λ_{ij} — певний коефіцієнт у лінійній комбінації орбіталей Кона-Шама, і які являють собою одноелектронні рівняння, що включають ефективний одночастинковий гамільтоніан H_{e}^{KS} з локальним потенціалом V^{KS} . Проте треба відмітити, що вираз H_{e}^{KS} , з усім тим, враховує в собі багаточастинкову електронну взаємодію завдяки потенціалу обмінної кореляції

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.55)$$

Вирішальне значення для будь-якого застосування методу DFT має апроксимація невідомого обмінного і кореляційного функціонала. Обговорення, присвячене використанню відповідних функціоналів в рамках *ab initio* молекулярної динаміки наведено, наприклад, у посиланні [111]. Ці обмінно-кореляційні функціонали належать до класу „Generalized Gradient Approximation“ (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})) \quad (1.56)$$

якщо невідомий функціонал апроксимується інтегралом по функції, яка залежить тільки від густини і її градієнта в даній точці простору [112]. Комбінована функція обміну-кореляції зазвичай ділиться на два адитивних члени ε_x і ε_c для внесків від обміну і кореляції, відповідно. У найпростішому випадку це густина енергії обміну і кореляції $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n) = \varepsilon_x^{LDA}(n) + \varepsilon_c^{LDA}(n)$ однорідного електронного газу з густиною, заданою „локальною“ густиною $n(\mathbf{r})$ в просторовій точці \mathbf{r} в неоднорідній системі, де $\varepsilon_x^{LDA}(n) = -0,75(3/\pi)^{1/3}n^{4/3}$ і $\varepsilon_c^{LDA}(n) = -2an(1 + 0,21370r_s) \log \left[1 + \frac{1}{2a(0,5957r_s^{1/2} + 3,5876r_s + 1,6382r_s^{3/2} + 0,49294r_s^2)} \right]$, $a = 0,0310907$, $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$ [113]. Це просте, але корисне наближення є відомим як LDA [114] (local density approximation), проте в нашій роботі використовується більш точна функція Пердю, Берка та Ернцерхофа.

Пердю, Берк та Ернцерхоф [115] (Perdew, Burke, Ernzerhof — PBE) описали функціональну форму обмінно-кореляційної функції, яка має кілька привабливих особливостей і яка виражається як $E_{xc} = E_x + E_c$ і:

$$E_x = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(n(\mathbf{r})) F_x(s) \quad (1.57)$$

де

$$s = \frac{\|\nabla n\|}{2(3\pi n)^{1/3}}, F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (1.58)$$

$\mu = \beta(\pi^2/3) = 0,21951$, $\beta = 0,066725$, $\kappa = 0,804$. Кореляційна енергія має

ВИГЛЯД:

$$E_c = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{\text{LDA}}(n, \zeta) + H(n, \zeta, t)] \quad (1.59)$$

де $\zeta = |\nabla n|$,

$$k_F = (3\pi n)^{1/3}, k_s = \left(\frac{4}{\pi} k_F\right)^{1/2}, t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n}, \quad (1.60)$$

$$H(n, \zeta, t) = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta \gamma^2}{t} \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (1.61)$$

де e — заряд електрона, a_0 — радіус Бора, $\gamma = (1 - 2 \ln 2)\pi^2 = 0,031091$.

Далі, коефіцієнт спінового масштабування $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] / 2$, і:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\varepsilon_c^{\text{LDA}}[n] / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0)) - 1]^{-1}. \quad (1.62)$$

Традиційно більшість розрахунків *ab initio* виконуються за допомогою псевдопотенціалів [116]. Сучасні псевдопотенціали сконструйовані таким чином, щоб мати хвильові функції для валентних електронів без вузлів, що мають властивості розсіювання, які в точності відповідають властивостям вихідного атома в діапазоні енергій валентних електронів. За своєю конструкцією такі псевдопотенціали точні для умов, для яких вони були створені (як правило, для атомного середовища), але дають лише приблизний опис в іншому середовищі (твердому або рідкому).

Бльохл [117] розробив концепцію, яка усуває одне з важливих наближень — заміну точних повністю електронних хвильових функцій псевдохвильовими функціями без вузлів. Цей метод називається методом PAW (Projector augmented wave), і в ньому використовується спосіб, що дозволяє точно відновити хвильові функції всіх електронів, зберігши при цьому обчислювальну ефективність псевдопотенціальних методів. Багато тестових розрахунків, проведених за останні кілька років, показують, що метод PAW дає практично точні результати в рамках, встановлених DFT [118]. Таким чином, MD тепер може бути виконаний точно, з урахуванням тільки наближень, що використовуються у GGA.

У методі PAW хвильові функції одного електрона $\psi_{n\mathbf{k}}$, які в наведеному нижче прикладі називаються просто орбіталями, є похідними від псевдоорбіталей $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$, що отримуються за допомогою лінійного перетворення:

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (1.63)$$

Псевдоорбітали $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$, де $n\mathbf{k}$ — це індекс зв'язку та індекс k -точки в зоні Брілюєна, які є варіаційними величинами та розкладені на плоскі хвилі, про що буде детально наведено нижче. У проміжній області між сферами PAW орбіталі $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$ ідентичні точним орбіталям $\psi_{n\mathbf{k}}$. Однак всередині сфер псевдоорбіталі є лише обчислювальним інструментом і неточним наближенням до справжніх орбіталей, оскільки не відтворюється навіть норма хвильової функції всіх електронів. Останнє рівняння потрібно для відображення допоміжних величин $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$ на відповідні точні орбіталі. Метод PAW, реалізований у VASP [119], використовує наближення замороженого ядра, яке не є неодмінною характеристикою методу PAW, але до досі використовувалося у всіх реалізаціях. В цьому випадку електрони ядра також залишаються замороженими в конфігурації, для якої був створено набір даних PAW.

Індекс α — це скорочення від положення атома \mathbf{R}_α , l_α , m_α — квантові числа кутового і магнітного моментів, відповідно, і додатковий індекс ε_α відповідає енергії основного стану. Псевдоорбіталі розширюються в оберненому просторі за допомогою плоских хвиль, як показано у рівнянні:

$$\langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.64)$$

де Ω відповідає об'єму комірки Вігнера-Зейтца. Повністю електронні парціальні хвилі ϕ_α є розв'язком радіального рівняння Шредінгера для еталонного атома без спінової поляризації при певній енергії ε_α і для конкретного кут-

вого моменту l_α , що має вигляд:

$$\langle \mathbf{r} | \phi_\alpha \rangle = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} u_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_\alpha(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} u_{l_\alpha \varepsilon_\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_{l_\alpha m_\alpha}(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha). \quad (1.65)$$

Позначення $\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha$ використовується для уточнення того, що сферичні гармоніки Y залежить від орієнтації, але не від довжини вектора $\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$. Зауважимо, що радіальна складова парціальної хвилі u_α не залежить від m_α , оскільки парціальні хвилі розраховуються для сферичного атома. На додаток, сферичні гармоніки залежать лише від кутових квантових чисел, а не від еталонної енергії. Псевдопарціальні хвилі $\tilde{\phi}_\alpha$ еквівалентні повноелектронним парціальним хвилям за межами радіуса ядра r_c і безперервно відповідає ϕ_α всередині основного радіуса:

$$\langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_\alpha \rangle = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \tilde{u}_\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_\alpha(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \tilde{u}_{l_\alpha \varepsilon_\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_{l_\alpha m_\alpha}(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_\alpha). \quad (1.66)$$

Радіус остову r_c зазвичай вибирається приблизно на половині відстані до найближчого сусіду. Функції проєкція \tilde{p}_α є ортонормальними до парціальних хвиль:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.67)$$

Виходячи зі співвідношень повноти, можна показати, що в методі PAW загальна густина заряду (або, точніше, густина перекриття) відноситься до двох орбіталей $\psi_{n\mathbf{k}}$ і $\psi_{m\mathbf{k}}$ як:

$$n(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.68)$$

що може бути переписаний як [102]:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}). \quad (1.69)$$

Тут складові густин зарядів визначаються як:

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (1.70)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \tilde{\phi}_\alpha^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_\beta(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_\alpha \rangle \langle \tilde{p}_\beta | \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (1.71)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \phi_\alpha^*(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_\alpha \rangle \langle \tilde{p}_\beta | \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} \rangle. \quad (1.72)$$

Величини з нарядковим індексом 1 є одноцентровими величинами та зазвичай обчислюються тільки на радіальних сітках. Крім того, зазвичай можна відмовитися від комплексного сполучення для парціальних хвиль, оскільки вони є дійснозначними. Індекс α і β обмежені тими парами, які відповідають одному атому $\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_\beta$. Для повного набору проєкція псевдозарядної густини в одному центрі \tilde{n}^1 в точності ідентичний \tilde{n} в межах сфер розширення. Крім того, часто буває необхідно визначити $\rho_{\alpha\beta}$, займану кожним каналом розширення (α, β) всередині кожної сфери PAW. Вони розраховані на основі псевдоорбіталей із застосуванням функцій проєкції та підсумовуванням по всіх діапазонах:

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | \tilde{p}_\alpha \rangle \langle \tilde{p}_\beta | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (1.73)$$

де заповнюваність $f_{n\mathbf{k}}$ дорівнює одиниці для зайнятих орбіталей і нулю для незайнятих одноелектронних орбіталей.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА МОДЕЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

2.1. Приготування сплавів

Зразки сплавів готувалися з Al марки А999 (чист. 99,999 %), Ni марки Х99Б Н-1 (99,93 %), Co марки КО (99,98 %), Fe карбонільне рафіноване (99,95 %), електролітично очищений Cu (99,98 %) та Sn марки ОВЧ-000 (99,99 %) шляхом сплавлення наважок компонентів в дуговій печі КПТМ-2 з безвитратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Зміна маси зразка після виплавки не перевищувала 0,2 мас. %.

2.2. Дифрактометр для високотемпературного дослідження розплавів

Високотемпературний рентгенівський θ - θ -дифрактометр, що використовувався в дослідженнях, дозволяє отримувати криві інтенсивності (КІ) рентгенівського випромінювання розсіяного від поверхні рідкого зразка при температурах до 1500 °С як в вакуумі, так і в захисній атмосфері інертного газу в широкому інтервалі кутів розсіювання. Конструкційно він складається з гоніометра ГУР™-4, на плечах якого знаходяться рентгенівська трубка та детектор з системою диференціальних фільтрів. У механічному центрі гоніометра розташована високотемпературна камера з водяним охолодженням та предметним столиком з незалежною фіксацією, на якому розміщується тигель із зразком та біфілярний двосекційний вольфрамовий нагрівач. Для зменшення температурного градієнта, столик оточений системою тепло-

вих екранів виготовлених з молібдену. Як джерело рентгенівського випромінювання використовувалася рентгенівська трубка БСВ™-28 з молібденовим анодом ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Живлення рентгенівської трубки здійснювалося від серійного високовольтного джерела живлення ВІП™-2-50-60. В середину камери рентгенівського випромінювання потрапляє через берилієві вікна, що розташовані на всьому кутовому інтервалі переміщення рентгенівської трубки та детектора. Детектором розсіяного рентгенівського випромінювання слугував сцинтилятор на основі NaI, активований йонами Tl⁺, при потраплянні на який квантів рентгенівського випромінювання генеруються фотони видимого світла, які трансформуються в електричний імпульс та детектуються за допомогою фотопомножувача ФЕУ™-85. Сигнал від ФЕУ™-85 надходить у блок реєстрації, де він оцифровується та зберігається на комп'ютер. Монохроматизація рентгенівського MoK α -випромінювання здійснювалася парою збалансованих диференціальних Zr-Y-фільтрів виготовлених з порошкоподібних ZnO₂ та Y₂O₃ та розташованих в дифрагованому пучку.

Зразок поміщався у тигель з Al₂O₃, де він плавився та знаходився в рідкому стані під час високотемпературного рентгенодифракційного експерименту. Вимірювання та контроль температури зразка здійснювалося приладом ВРТ-3 в комплекті з вольфрам–вольфрам-ренієвою термопарою з точністю $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Фокусування рентгенівського випромінювання відбувалося за методом Брегга-Брентано, який передбачає рівність кута падіння та відбивання рентгенівських променів від поверхні зразка в усьому кутовому інтервалі. У режимі юстування вісь гоніометра, нульове положення детектора та рентгенівської трубки знаходяться в одній горизонтальній площині, а половина інтенсивності рентгенівського випромінювання відсікається поверхнею розплавленого зразка. Регулювання висоти зразка відбувалося за допомогою спеціального механізму.

Наведена конструкція дозволяє отримувати криві інтенсивності розсіяно-

го рентгенівського випромінювання від вільної поверхні розплаву у діапазоні кутів θ від 2 до 46° з кроком 0,25°. Управління гоніометром, зміна фільтрів та запис інформації здійснювався за допомогою спеціальних функціональних блоків, поєднаних із комп'ютером, який містив спеціальне програмне забезпечення „XRaySoft“.

Попередня обробка експериментальних даних (кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання) включає згладжування та інтерполяцію за методом Ньютона з кроком 0,25° за θ на всьому кутовому інтервалі. Для згладжування кривої інтенсивності використовувався метод локального згладжування із використанням поліномів різного ступеня.

Значення інтенсивності розсіяного випромінювання, зареєстроване в експерименті ($I_{\text{експ.}}(Q)$), задається наступним чином:

$$I_{\text{експ.}}(Q) = PA [I_{\text{ког.}}(Q) + I_{\text{неког.}}(Q)] \quad (2.1)$$

де $I_{\text{ког.}}(Q)$, $I_{\text{неког.}}(Q)$ — когерентна та некогерентна складові розсіяного рентгенівського випромінювання; P — множник для врахування поляризації; A — множник, що враховує поглинання рентгенівських променів у зразку. Q — вектор дифракції рентгенівських променів, що розраховується за формулою: $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, де θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання. За умови використання диференціальних фільтрів поляризаційний множник має вигляд:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2)$$

Для θ - θ дифрактометра множник поглинання A є сталою величиною і в розрахунках не враховується. Нормування експериментальної кривої інтенсивності до електронних одиниць проводилось за законом збереження інтенсив-

ності, згідно якого коефіцієнт нормування K знаходиться з виразу:

$$K = \frac{\int_{Q_1}^{Q_2} [\sum n_i f_i^2(Q) + \sum n_i I_i^{\text{неког.}}(Q)] Q^2 dQ}{\int_{Q_1}^{Q_2} I_{\text{експ.}}(Q) Q^2 dQ} \quad (2.3)$$

де Q_1 та Q_2 — відповідно мінімальне та максимальне значення вектору розсіювання, в межах яких отримана експериментальна КІ, n_i — концентрація i -го компоненту. Значення атомних факторів (f_i) компонентів бралися з роботи [120], $I^{\text{неког.}}(Q)$ — з роботи [121]. Нормовану до електронних одиниць інтенсивність когерентного розсіювання розраховують за рівнянням $I(Q) = K I_{\text{експ.}}(Q) - \sum_i n_i I_i^{\text{неког.}}(Q)$, котру використовують для розрахунку СФ ($S(Q)$).

Перехід від КІ до СФ здійснюється за наступною формулою:

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{N \sum_i n_i f_i^2} \quad (2.4)$$

Отриманий структурний фактор використовується для розрахунку функції парного розподілу атомів (ФПРА):

$$g(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho \left(\sum_i n_i K_i \right)^2} \int_{Q_1}^{Q_2} Q [S(Q) - 1] \sin(QR) dQ \quad (2.5)$$

де ρ — атомна густина, $K_i = \left(f_i^2 / \sum_i n_i f_i^2 \right)^{1/2}$ — відносна розсіююча здатність атомів i -го компонента.

Обмеження максимального значення вектору розсіювання (Q_2) у рівняннях (2.3-2.5) призводить до появи хибних максимумів на ФПРА в околі першого максимуму та його зсуву в напрямку більших значень, що відомо як „ефект обриву“. Вплив цього ефекту на результати експерименту досліджувався у роботах [82]. Було показано, що „ефект обриву“ може досить суттєво впливати на результати дослідження, тому при зніманні з невеликими макси-

мальними значеннями вектора розсіювання до результатів треба ставитись досить обережно.

Чисельні густини (ρ) досліджених розплавів розраховані на основі експериментальних даних таким чином: для одно- та двокомпонентних розплавів дані знаходились у довідниках та літературі [122–124]. Для потрійних розплавів густина розраховувалася за формулою:

$$\rho(\text{Al}_{100-x-y}\text{TM}_x\text{Sn}_y) = \frac{x + y}{\frac{x}{\rho(\text{Al}_{100-x-y}\text{TM}_{x+y})} + \frac{y}{\rho(\text{Al}_{100-x-y}\text{Sn}_{x+y})}} \quad (2.6)$$

де TM = Fe, Co, Ni, Cu. $\rho(\text{Al}_{100-x-y}\text{TM}_{x+y})$ та $\rho(\text{Al}_{100-x-y}\text{Sn}_{x+y})$ — густини бінарних розплавів Al–TM та Al–Sn, відповідно. x та y — атомна частка перехідного металу та Sn у складі потрійного розплаву (в ат.%), відповідно.

Координаційне число (КЧ) розраховуються шляхом чисельного інтегрування ФПРА $n(R) = 4\pi\rho r^2g(R)$ в межах першого піку. Похибка КЧ була оцінена як $\pm 0,2$ через невизначеність у визначенні меж чисельного інтегрування ФПРА.

2.3. Метод Оберненого Монте-Карло (ОМК)

Для моделювання за методом ОМК використовували пакет програм RMCa 3.14 [125], який був отриманий із мережі Інтернет. Число атомів у основній комірниці, яка мала вигляд кубу, для всіх моделей складало 10^4 . Вихідна конфігурація вибиралася випадковим чином, враховуючи лише густину розплавів, котра розраховувалася за наведеною вище методикою (рівн. 2.6).

Як фактор обмеження при моделюванні застосовується відстань максимального зближення атомів — d . Для чистих компонентів d відповідає точці перетину кривої $g(R)$ з віссю абсцис в області лівої гілки першого максимуму. Для сплавів значення d між однотипними атомами відповідає величині для відповідних чистих компонентів, для гетероатомної взаємодії, де реалізується сильна взаємодія (Al–TM) d дорівнювало $2,0 \text{ \AA}$, що підтверджува-

лося експериментальними та літературними даними [126, 127], $d_{\text{AlSn}} = (d_{\text{AlAl}} + d_{\text{SnSn}})/2$. Максимальна величина зміщення атома при ітераціях становила 0,3 Å. При реконструкції моделей рідких металів та сплавів здійснювалося $2 \cdot 10^6$ ітерацій. Результуюча конфігурація буде визначати тривимірну структуру, структурний фактор для якої узгоджується з експериментальним в межах похибки. При цьому використовується весь об'єм експериментальної інформації, отриманої в результаті дифракційного дослідження зразка, а не окремі характеристики експериментальних кривих — положення піків, координатні числа. У такому випадку можна говорити не тільки про якісне, а й кількісне узгодження моделі з експериментальними даними.

2.4. Метод молекулярної динаміки (МД): класична та *ab initio*

Класичне моделювання МД проводилося з використанням програмного пакету LAMMPS [107, 128, 129]. Для кожного МД-моделювання розплаву вихідна кубічна комірка з періодичними граничними умовами містила 10^4 випадково розташованих атомів з відповідним складом. Моделювання МД складається з чотирьох основних етапів: (1) нагрівання початкової конфігурації до 2000 °С для плавлення і швидкого врівноваження системи з ансамблем NPT; (2) охолодження до температури рентгеноструктурного дослідження; (3) відпал при цій температурі до досягнення стану рівноваги; (4) відпал атомної конфігурації до рівноважного стану з ансамблем NVT, де середній об'єм модельної комірки визначався з попереднього етапу врівноваження. Часовий інтервал моделювання МД дорівнював 0,3 фс, і на кожному етапі було виконано 100 000 кроків. Кроки 3 і 4 повторювалися до отримання нульового нахилу (в межах довірчого інтервалу) кривої залежності енергії системи від часового кроку. Коефіцієнт самодифузії моделі розраховувався як нахил графіку середньоквадратичного зміщення (MSD - автоматично обчислюється LAMMPS) для кожного типу атома залежно від часу моделювання,

який ділиться на 6 [130].

В даній роботі також проведено моделювання *ab initio* МД рідких сплавів в широкому діапазоні концентрацій при температурі на 50 °С вище ліквідусу в рамках теорії функціонала густини (density functional theory — DFT) з використанням програмного пакета VASP® (Vienna Ab-initio Simulation Package) з використанням узагальненої градієнтної апроксимації (generalized gradient approximation – GGA), параметризованої обмінним і кореляційним функціоналом Пердью-Берка-Ернцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof – PBE) та псевдопотенціалом projector augmented wave (PAW) для Al, Fe, Co, Ni, Cu та Sn з валентними електронами $3s^23p^1$, $3d^74s^1$, $3d^84s^1$, $3d^84s^2$, $3d^{10}4p^1$ і $5s^25p^2$, відповідно, з енергією відсічення 520 еВ [118]. Суперкомірка складалася з 500 атомів, розмір якої відповідає експериментальній густині сплаву. Розмір сітки зони Бріллюена складав $1 \times 1 \times 1$ точок (так звана Гамма-точка). Всі розрахунки проводилися до досягнення сталої внутрішньої енергії (U), що не перевищує 10^{-5} еВ/атом, а часовий інтервал МД складав 3 фс.

Термодинамічні властивості, а саме ентальпія змішування, для складу $A_{100-x}B_x$ розраховувалася за наступною формулою:

$$\Delta H_{mix} = \Delta H_{MD} - \Delta H_{ideal} = \Delta H_{MD} - ((100 - x)\Delta H_{MD,A} + x\Delta H_{MD,B})/100 \quad (2.7)$$

де ΔH_{MD} , $\Delta H_{MD,A}$ та $\Delta H_{MD,B}$ — модельна ентальпія системи для розплаву, чистих компонентів А та В, відповідно, що відповідає усередненій внутрішній енергії системи за весь останній етап моделювання, коли нахил лінії тренду залежності цієї енергії від кроку моделювання в межах похибки дорівнює 0; x — мольна частка компоненту В, в ат.%.

2.5. Аналіз структурних моделей методом Вороного-Делоне.

Для детального аналізу локальної структури розплавів використовувався статистично-геометричний метод Вороного-Делоне [82]. Кожна структурна

модель розбивалася на поліедри Вороного (ПВ) та симплекси Делоне (СД) з наступним розрахунком їх метричних та топологічних параметрів (характеристик) та взаємного розташування. Поліедр Вороного, побудований навколо деякого атома, характеризує найближчу до нього область простору та є геометричним відображенням його локального оточення. Таким чином, аналіз розподілу кількісних характеристик ПВ можна використовувати для статистичного дослідження локальної атомної структури. Симплекс Делоне являє собою елементарну пустоту структурних моделей — тетраедр. Перколяційний аналіз сітки, що складається з симплексів Делоне зручно використовувати для аналізу атомних пакувань [131]. Характерною властивістю металевих розплавів є наявність великої кількості СД, які за формою близькі до слабодеформованих тетраедрів [131].

Коефіцієнт сферичності ($K_{sph} = 36\pi V^2/S^3$, де V — об'єм, S — площа поверхні поліедра Вороного) містить інформацію про густину та однорідність пакування атомів в системі. Чим щільніше пакування атомів найближчого оточення, тим вище значення коефіцієнта сферичності для поліедра, побудованого навколо даного атому [131]. Величина K_{sph} є безрозмірною і характеризує ступінь відхилення ПВ від сфери. Для сфери K_{sph} дорівнює 1, а для будь-якого поліедра $K_{sph} < 1$. Чим більш витягнутим є ПВ, тим менша величина K_{sph} . Наприклад, K_{sph} для тетраедра становить 0,3023, для куба — 0,5236, для октаедра — 0,6046, для ромбододекаедра — 0,7405, для додекаедра — 0,7547, а для ікосаедра — 0,8288 [132]. Таким чином, при реалізації щільного некристалічного пакування атомів, яке існує у випадку розплавів типових металів, ПВ будуть мати високі значення K_{sph} . Якщо у розплаві присутня взаємодія ковалентного типу, то це призводить до відхилення форми ПВ від сферичної та, як наслідок, до менших значень K_{sph} . Чисельно розподіл K_{sph} можна представити двома величинами: середнє значення коефіцієнта сферичності $\overline{K_{sph}}$ та середньоквадратичне відхилення розподілу від $\overline{K_{sph}}$ — σ .

Розрахунок $\overline{K_{sph}}$ проводиться за рівнянням:

$$\overline{K_{sph}} = \sum_i P(K_{sph}^i) K_{sph}^i \quad (2.8)$$

де $P(K_{sph}^i)$ — частота знаходження значення K_{sph}^i у розподілі K_{sph} .

Слабодеформовані тетраедри, об'єднуючись по гранях, утворюють лінійні та розгалужені кластери, п'ятичленні кільця та множину їх різних комбінацій. Такі утворення характеризуються підвищеною локальною густиною та відповідають щільному некристалічному пакуванню. Для виділення СД, що за формою близькі до правильного тетраедра, була використана уніфікована міра тетраедричності (Т):

$$T = \frac{1}{15l_0^2} \sum_{i \neq j} (l_i - l_j)^2 \quad (2.9)$$

де l_i, l_j — довжини ребер даного СД, l_0 — середня довжина його ребер. Для правильного тетраедра наведена величина дорівнює нулю і чим ближче за формою СД до правильного тетраедра, тим менше її значення. Граничне значення Т для симплексів, які належать до класу слабодеформованих тетраедрів, дорівнює 0,018, що відповідає положенню екстремуму на кривій розподілу параметра тетраедричності для нагрітого ГЦК-кристалу. Для дослідження октаедричних конфігурацій була використана міра октаедричності (О). Слабодеформована октаедрична порожнина складається з 4-х СД (квартоктаедрів), які характеризуються значенням октаедричності 0,018:

$$O = \frac{1}{15l_0^2} \left(\sum_{i \neq j; i, j \neq m} (l_i - l_j)^2 + \sum_{i \neq m} \left(\frac{l_i - l_m}{\sqrt{2}} \right)^2 \right) \quad (2.10)$$

де l_i, l_j, l_0 аналогічні подібним величинам для параметра тетраедричності (Т), а l_m — довжина максимального ребра.

Таким чином, серед всього масиву порожнин, виділялись лише ті, які за формою близькі до правильного тетраедра та квартоктаедра. Щільні кристалічні

пакування (як, наприклад, ГЦК) можна представити, як певним чином впорядковані між собою тетраедричні та октаедричні пустоти. Відповідно, у випадку реалізації щільного некристалічного пакування структурні моделі повинні мати високий вміст слабдеформованих тетраедрів та квартоктаедрів у співвідношенні приблизно 2:1.

Виявилось, що слабдеформовані тетраедри формують в розплавах досить великі агрегати у вигляді п'ятичленних кілець. П'ятьом тетраедрам у кільці відповідають сім атомів у вершинах: п'ять атомів лежать практично в одній площині, утворюючи п'ятикутник (екваторіальне кільце), а два інших атоми розташовуються зверху та знизу. Ступінь правильності п'ятикутника в екваторіальному кільці декаедра залежить від деформації тетраедрів, що утворюють його. Дане пакування слабо деформованих тетраедрів неможливе в кристалічних тілах і є характеристикою виключно некристалічних систем. Чим більший вміст атомів у декаедрах, тим більша щільність некристалічного пакування у досліджуваній системі. Слабдеформовані квартоктаедри найчастіше формують слабдеформовані октаедри.

2.6. Методика розрахунку параметра Уоррена-Коулі та рентгенофазового аналізу.

Як кількісну характеристику хімічного ближнього порядку в бінарних розплавах (Chemical short-range order — CSRO) в літературі часто використовують параметр Уоррена-Коулі (α_p) [133]:

$$\alpha_p = 1 - \frac{z_{12}}{c_2 \langle z \rangle} = 1 - \frac{z_{21}}{c_1 \langle z \rangle} \quad (2.11)$$

де $\langle z \rangle = c_1(z_{11} + z_{12}) + c_2(z_{21} + z_{22})$ — середнє координаційне число атомів розплаву; c_i — атомна концентрація i -го компоненту; z_{ij} — кількість атомів j -го сорту в найближчому оточенні i -го атому. Від'ємне значення α_p свідчить про переважно гетероатомну координацію, додатне — про координацію

атомів одного сорту, а значення близьке до нуля — про хаотичний розподіл атомів.

Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі ДРОН™-3, експериментальні дані якого потім аналізувалися за допомогою програми *Crystal Impact Match!*® версії 1.10 з використанням кристалографічних баз COD (Crystallography Open Database, версія від 05/12/2023 [134]) та PDF2™ (The Powder Diffraction File, версія 2 за 2004 р.).

Використаний набір експериментальних методів дав можливість отримати коректні криві СФ та ФПРА, котрі були використані для аналізу та моделювання структури розплавів методами оберненого Монте-Карло, молекулярної динаміки та Вороного-Делоне.

РОЗДІЛ 3

РЕНТЕГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ

3.1. Al–Sn

В даній роботі досліджувалися набір з 7 бінарних зразків зі складом $Al_{100-x}Sn_x$, де $x = 3, 8, 13, 20, 35, 50$ та 75 ат.%, які отримані шляхом дугового плавлення Al і Sn. Після гомогенізації нагріті до 750 °C розплави Al–Sn розливали в щільні графітові форми. Чисельна густина (ρ) досліджених розплавів Al–Sn розрахована за експериментальними даними [122].

На рис. 3.1 показані загальні структурні фактори $S(Q)$ для рідких сплавів Al–Sn, Al і Sn при 700 (а) і 1000 °C (б). В обох випадках всі піки структурного фактору зміщуються в бік зниження Q при збільшенні вмісту Sn до 35 ат.%, як спостерігалось раніше в [27]. Найбільш значні зміни в $S(Q)$ відбуваються, коли вміст Sn в бінарних розплавах збільшується з 3 до 13 ат.% Sn. Слід зазначити, що $S(Q)$ рідкого сплаву $Al_{97}Sn_3$ дуже схожий на $S(Q)$ рідкого алюмінію. З іншого боку, положення та форма піків на $S(Q)$ не змінюються в діапазоні концентрацій від 35 до 100 ат.% Sn. Всі значення $S(Q)$ у цих діапазонах концентрацій однакові, демонструючи невелике відхилення на стороні високого Q для першого піку, що є характерною особливістю для $S(Q)$ рідкого олова. Відповідні результати для $g(R)$ розплавів Al–Sn при 700 (а) і 1000 °C (б) показані на рис. 3.2. У табл. 3.1 наведені параметри кривих СФ та ФПРА для досліджених розплавів Al–Sn: положення перших максимумів кривих СФ (Q_1) та ФПР (R_1), а також положення першого мінімуму на кривих ФПРА (R_{min}).

Криві $g(R)$ для бінарного розплаву $Al_{97}Sn_3$ і рідкого Al мають багато спільного, що аналогічно структурному фактору, показаному на рис. 3.1.

Таблиця 3.1

Структурні параметри розплавів Al–Sn при температурі t . ρ — густина розплаву, Q_1 — положення першого максимуму СФ, R_1 та R_{min} — положення першого максимуму та мінімуму ФПРА, відповідно.

| Склад | $t, ^\circ\text{C}$ | $\rho, \text{\AA}^{-3}$ | $Q_1, \text{\AA}^{-1}$ | $R_1, \text{\AA}$ | $R_{min}, \text{\AA}$ |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| Al | 700 | 0,0529 | 2,66 | 2,79 | 3,80 |
| | 1000 | 0,0518 | 2,66 | 2,77 | 3,85 |
| Al ₉₇ Sn ₃ | 700 | 0,0511 | 2,65 | 2,79 | 4,00 |
| | 1000 | 0,0494 | 2,68 | 2,77 | 4,00 |
| Al ₉₂ Sn ₈ | 700 | 0,0477 | 2,57 | 2,87 | 4,05 |
| | 1000 | 0,0466 | 2,59 | 2,85 | 4,15 |
| Al ₈₇ Sn ₁₃ | 700 | 0,0472 | 2,45 | 2,92 | 4,30 |
| | 1000 | 0,0456 | 2,48 | 2,91 | 4,25 |
| Al ₈₀ Sn ₂₀ | 700 | 0,0454 | 2,39 | 2,95 | 4,25 |
| | 1000 | 0,0439 | 2,46 | 2,95 | 4,20 |
| Al ₆₅ Sn ₃₅ | 700 | 0,0434 | 2,31 | 3,05 | 4,35 |
| | 1000 | 0,0416 | 2,35 | 3,05 | 4,35 |
| Al ₅₀ Sn ₅₀ | 700 | 0,0404 | 2,28 | 3,09 | 4,45 |
| | 1000 | 0,0390 | 2,30 | 3,08 | 4,40 |
| Al ₂₅ Sn ₇₅ | 700 | 0,0367 | 2,25 | 3,08 | 4,50 |
| | 1000 | 0,0355 | 2,26 | 3,08 | 4,45 |
| Sn | 700 | 0,0344 | 2,25 | 3,11 | 4,00 |
| | 1000 | 0,0324 | 2,25 | 3,12 | 4,00 |

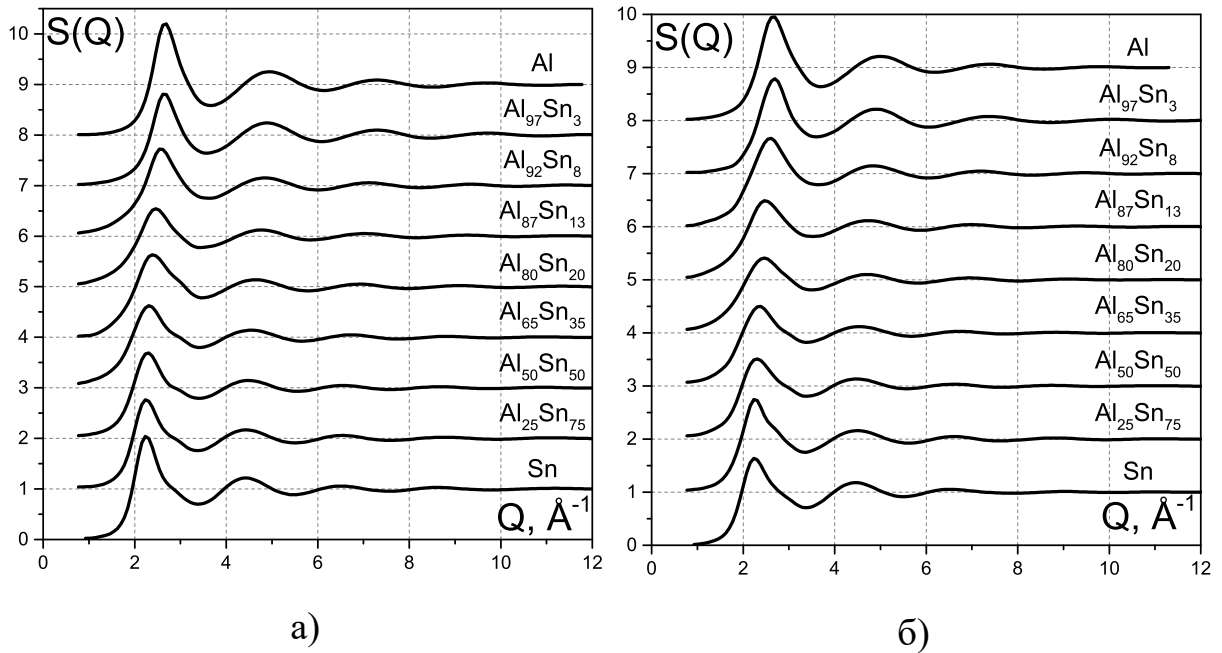


Рис. 3.1. Експериментальні структурні фактори розплавів Al–Sn та рідких Al, Sn при 700 (а) і 1000 °С (б).

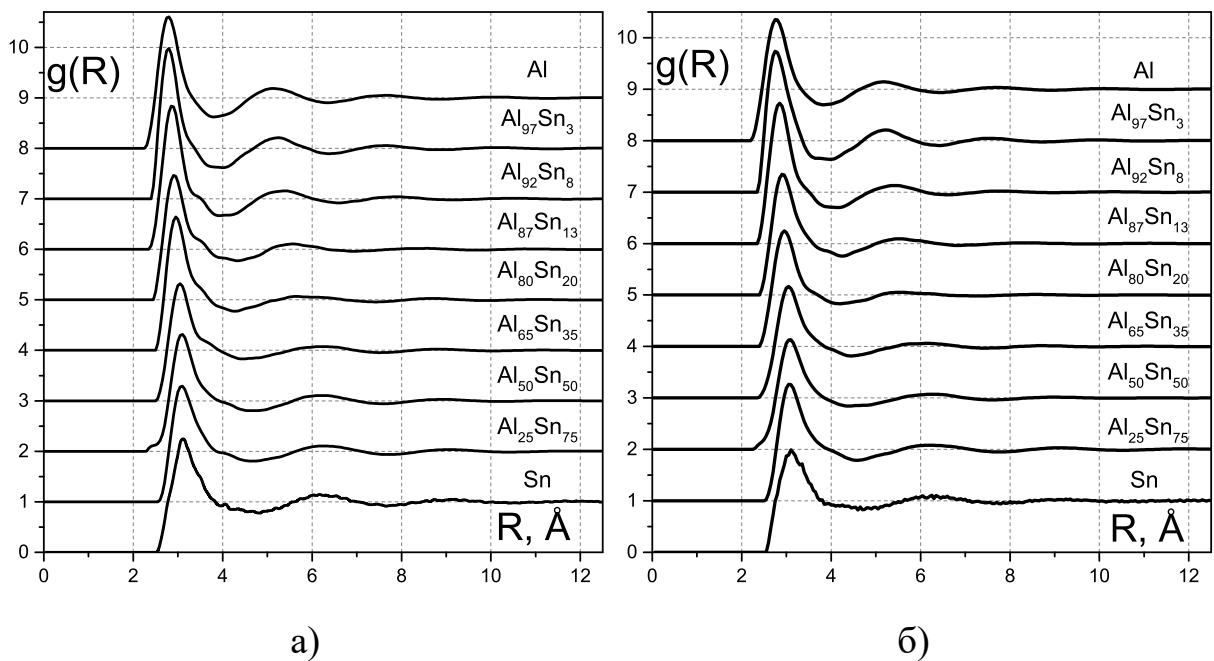


Рис. 3.2. Функції парного розподілу атомів розплавів Al–Sn і рідких Al і Sn при 700 (а) і 1000 °С (б).

Піки парних кореляційних функцій слабшають і зміщуються до більших значень R при переході від розплаву $\text{Al}_{97}\text{Sn}_3$ до $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (рис. 3.2). Подальше збільшення вмісту олова в розплавах Al–Sn не впливає на форму $g(R)$.

Концентраційна залежність положень перших піків Q_1 і R_1 від $S(Q)$ і $g(R)$ представлена на рис. 3.3. Значення Q_1 і R_1 для розплаву $Al_{97}Sn_3$ і рідкого Al рівні (в межах експериментальних помилок) при обох досліджених температурах. Помітний зсув першого піку на $S(Q)$ в малокутову область і збільшення R_1 відбувається при збільшенні вмісту олова з 3 до 35 ат.%. Значення Q_1 і R_1 залишаються практично незмінними (в межах експериментальних похибок) в діапазоні концентрацій від 35 до 100 ат.% Sn. Отримані результати узгоджуються з даними в [27], де значення R_1 збільшується з 2,85 до 3,15 Å шляхом збільшення вмісту Sn в розплавах до 30 ат.%. Підвищення температури рентгеновських досліджень з 700 до 1000 °C призводить до незначного зменшення висоти першого піку на кривих $S(Q)$ і $g(R)$ без істотних змін значень Q_1 , R_1 і їх концентраційних залежностей.

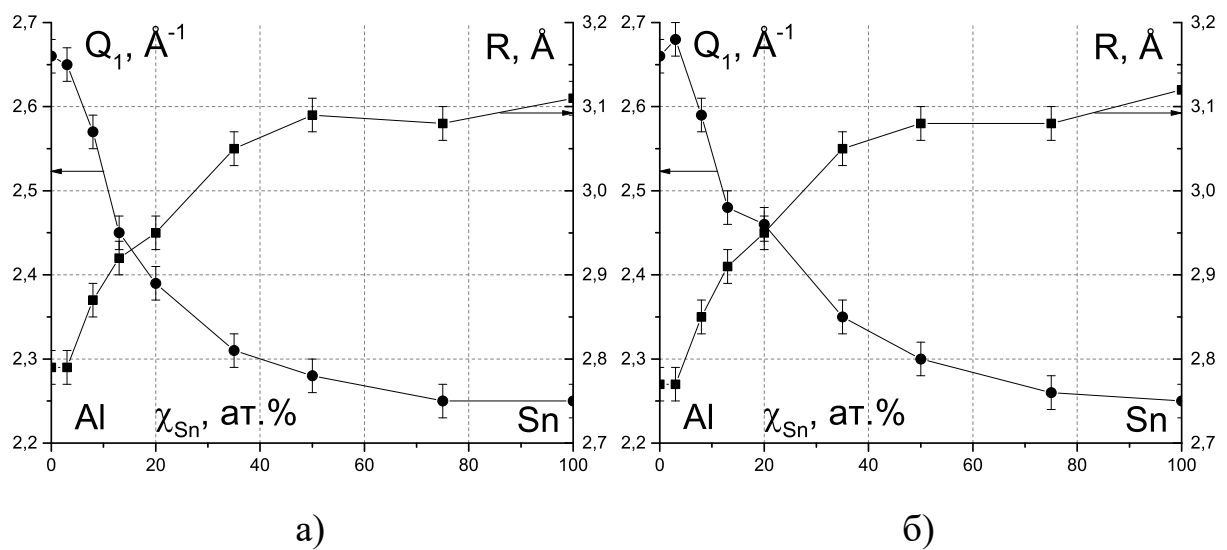


Рис. 3.3. Експериментальні концентраційні залежності Q_1 і R_1 для розплавів Al–Sn при 700 (а) і 1000 °C (б).

Значення координаційного числа (КЧ) атомів у найближчому оточенні першої координаційної сфери розраховані шляхом чисельного інтегрування функції радіального розподілу досліджуваних рідких сплавів і представлені на рис. 3.4. Межі інтегрування — лівий край першого піку та перше мінімальне положення функції радіального розподілу (табл. 3.1). Перше, на що слід

звернути увагу, — це значне зниження значення КЧ в діапазоні концентрацій до 13 ат.% Sn, що свідчить про значні структурні перетворення в рідких бінарних сплавах при збільшенні вмісту Sn з 0 до 13 ат.% внаслідок формування елементів структури рідкого Sn, що перешкоджають утворенню щільного пакування атомів Al. Значення КЧ рідких сплавів $Al_{87}Sn_{13}$, $Al_{80}Sn_{20}$, $Al_{65}Sn_{35}$, $Al_{50}Sn_{50}$ практично однакові (в межах похибки). Спостерігається невелике збільшення координаційного числа при подальшому збільшенні вмісту олова з 50 до 100 ат.%, що вже притаманне утворенню мікрогруповань рідкого олова та сприяє розшаруванню в розплаві та формуванню трибологічних властивостей.

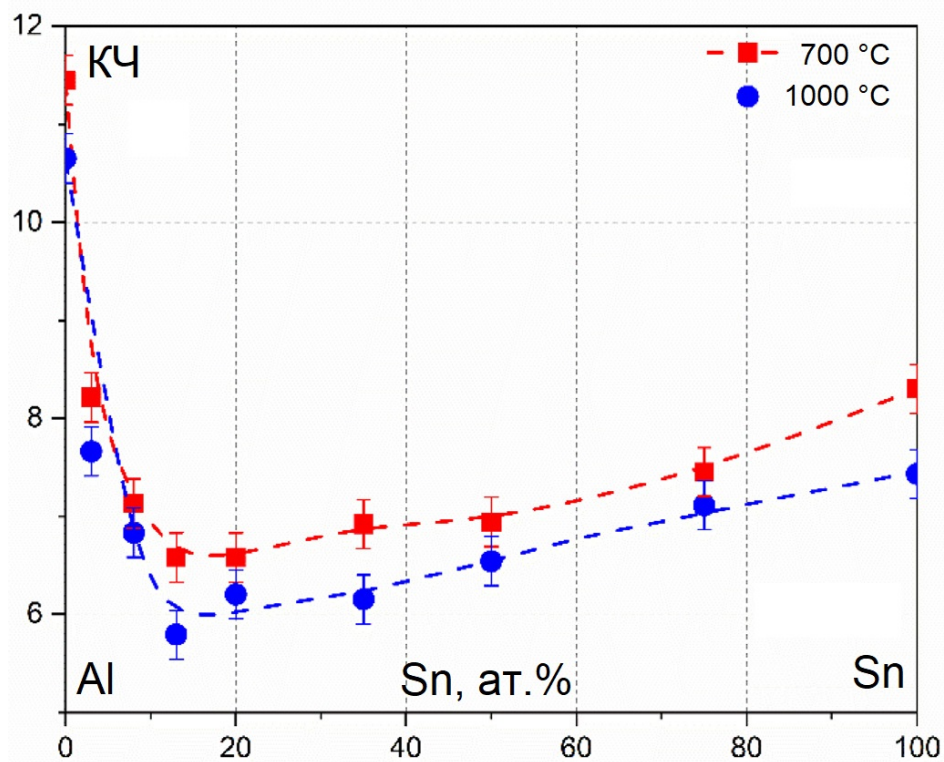


Рис. 3.4. Координаційне число, розраховане з експериментального $g(R)$ розплавів Al–Sn.

3.2. Al–Cu

Попередньо в нашій лабораторії вже досліджувалися розплави $\text{Al}_{100-x}\text{Cu}_x$, де $x = 14, 25, 30$ та 40 при температурі на $50\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідус, результати чого наведені в роботах [135–137]. Для того, щоб зрозуміти особливості формування локальної атомної структури бінарних розплавів при переважному вмісті міді, було досліджено розплави з вмістом міді 60 та 75% при температурах — на 50 та $350\text{ }^\circ\text{C}$ вище лінії ліквідус. Експериментальні СФ $S(Q)$ і відповідні ФПРА $g(R)$ для нових рідких розплавів показані на рис. 3.5. Можна відзначити, що для обох розплавів спостерігається передпик в області малих значень вектора дифракції перед основним максимумом. Передпик на кривих структурного фактора є свідченням присутності середнього порядку (MRO — medium range order) у металічних розплавах. Даний тип впорядкування виникає в атомних кластерах у яких реалізується хімічний ближній порядок [136] — переважна координація атомів перехідного металу атомами алюмінію. Інтенсивність передпіку зменшується з підвищенням температури. Висота першого піку на кривих $S(Q)$ також зменшується з підвищенням температури.

Значення Q_1 і R_1 , які визначаються як положення першого піку на $S(Q)$ і $g(R)$ відповідно, показані в таблиці 3.2 у порівнянні з експериментальними даними для розплавів Al–Cu, отриманими раніше [135]. Табл. 3.2 містить також експериментальні дані, наведені в літературі [138–142]. Отримані результати в цілому узгоджуються з концентраційною залежністю структурних параметрів. Можна відзначити, що зміни в R_1 і Q_1 з концентрацією розплавів в області, багатій Cu, значно менше, ніж в області, багатій Al. Наприклад, R_1 (найбільш вірогідна міжатомна відстань) змінюється з $2,46\text{ \AA}$ до $2,52\text{ \AA}$ при переході від рідкої міді до розплаву $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{75}$. З іншого боку, зміни значення R_1 набагато більші (від $2,78\text{ \AA}$ до $2,6\text{ \AA}$) при переході від рідкого Al до розплаву $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$. На основі отриманих параметрів локального атомного порядку

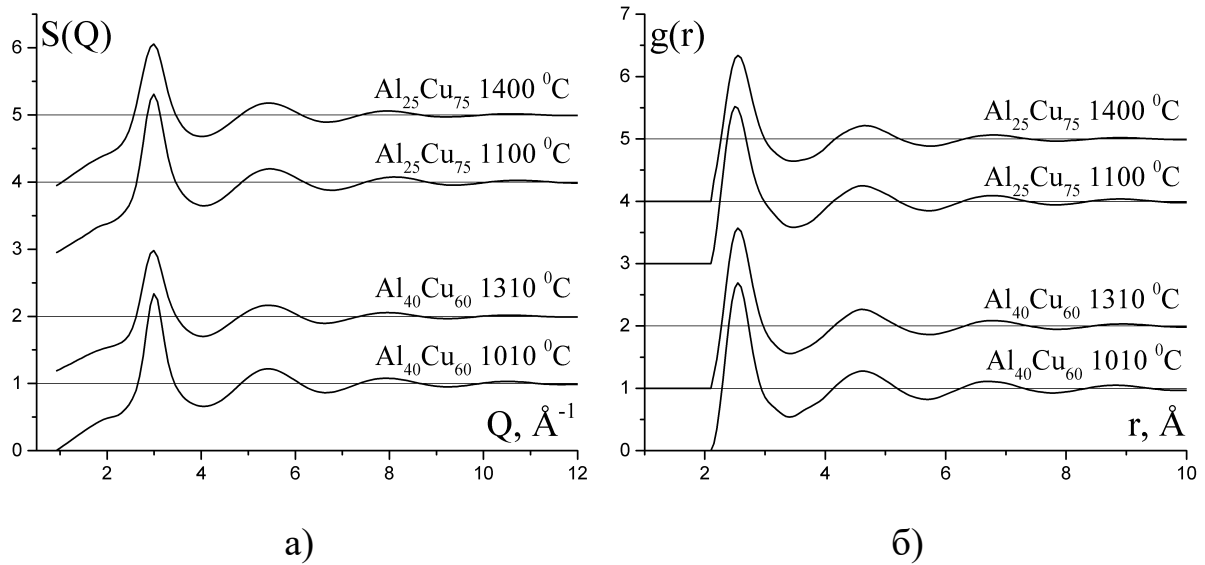


Рис. 3.5. Експериментальні СФ (а) і ФПРА (б) рідких сплавів $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ та $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{75}$.

у розплавах Al–Cu можна зробити висновок, що додавання міді до сплавів багатих на алюміній має значний вплив на формування структури розплаву. З іншого боку додавання алюмінію до бінарних сплавів багатих на алюміній має значно менший ефект на ближній порядок розплавів. Аналогічна ситуація реалізується для бінарних розплавів Al–Fe, Al–Mn, Al–Co, Al–Ni [137]. Значення R_1 , отримані для розплавів $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ і $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{75}$, корелюють з діапазоном найближчих міжатомних відстаней (2,51–2,64 Å) в інтерметалічних сполуках AlCu_3 , Al_4Cu_9 і AlCu [143–146], що вказує на збереження елементів ближнього порядку при плавленні згаданих кристалічних фаз.

Таблиця 3.2

Структурні параметри досліджених розплавів Al_xCu_{100-x} при температурі t порівняно з літературними даними. Q_1 та R_1 — положення перших максимумів кривих СФ і ФПРА, відповідно; S_p — положення максимуму передпіку.

| χ_{Al} , ат.% | t , °C | Q_1 , Å ⁻¹ | R_1 , Å | S_p , Å ⁻¹ | Літ. Q_1 , Å ⁻¹ | Літ. R_1 , Å |
|--------------------|----------|-------------------------|-------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|
| 0 [135] | 1120 ± 5 | 3,0 ± 0,01 | 2,46 ± 0,02 | - | 3,0 [139] | 2,57 [139] |
| 25 | 1100 | 3,00 | 2,52 | 1,92 ± 0,05 | | |
| | 1400 | 3,00 | 2,55 | 1,92 | | |
| 40 | 1010 | 3,02 | 2,55 | 2,00 | | |
| | 1310 | 2,98 | 2,55 | 1,84 | | |
| 60 [135] | 810 | 2,93 | 2,56 | 1,82 | 3,01 [140] | 2,58 [140] |
| 70 [135] | 710 | 2,91 | 2,60 | 1,51 | 3,03 ± 0,01 [138]; | 2,6 ± 0,03 [138]; |
| | | | | | 3,0 ± 0,1 [142]; | 2,563 ± |
| | | | | | 2,98 [147]; 3,0 ± | 0,005 [147]; |
| | | | | | 0,1 [141] | 2,6 ± 0,1 [141] |
| 75 [135] | 670 | 2,89 | 2,60 | 1,53 | 2,98 ± 0,1 [142]; | 2,6 ± 0,1 [141] |
| | | | | | 2,9 ± 0,1 [141] | |
| 86 [135] | 670 | 2,81 | 2,67 | 1,37 | 2,88 ± 0,01 [138]; | 2,66 ± 0,03 [138]; |
| | | | | | 2,81 [139]; 2,65 ± | 2,78 [139]; 2,7 ± |
| | | | | | 0,1 [142]; 2,8 ± | 0,1 [141] |
| 100 [135] | 700 | 2,68 | 2,78 | - | 2,64 ± 0,01 [138]; | 2,80 ± 0,03 [138]; |
| | | | | | 2,7 [139] | 2,82 [139] |

3.3. Al–Co–Sn

Для аналізу впливу енергетичного та розмірного факторів на формування структури розплавів Al–Co–Sn проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів вздовж перерізів Sn–Al_{71,5}Co_{28,5}, Al–Co₅₀Sn₅₀, Co–Al₆₅Sn₃₅, Al₂₅Co_{75-x}Sn_x ($0 \leq x \leq 75$), Al_{80-x}Co₂₀Sn_x ($0 \leq x \leq 80$) та Al_{80-x}Sn₂₀Co_x ($0 \leq x \leq 80$) (рис. 3.6). Структура граничних розплавів Al_{71,5}Co_{28,5}, Al₂₅Sn₇₅, Co₅₀Sn₅₀, Al₆₅Sn₃₅, Al₈₀Co₂₀, Co₂₀Sn₈₀, Al₈₀Sn₂₀, досліджена раніше в роботах [37, 57] та розглянута в розд. 3.1. Через відсутність експериментальних даних, замість розплавів Al₂₅Co₇₅ та Co₈₀Sn₂₀ при аналізі структури потрібних розплавів використані структурні характеристики досліджених розплавів Al₃₀Co₇₀ [57] та Co₇₆Sn₂₄ [37], відповідно.

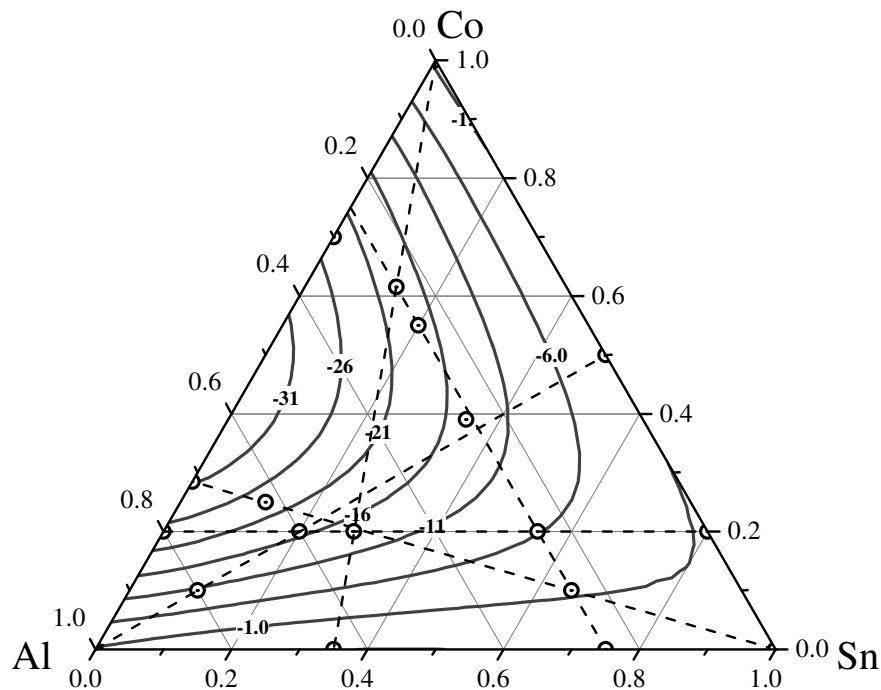


Рис. 3.6. Проєкція ізоліній ΔH_{mix} (кДж/моль) розплавів Al–Co–Sn при 1500 °C. \circ — складі досліджених розплавів.

Експериментальні криві СФ та ФПРА для розплавів вздовж перерізів Sn–Al_{71,5}Co_{28,5} та Al₂₅Co_{75-x}Sn_x наведені на рис. 3.7, 3.8, концентраційні залежності структурних параметрів Q_1 та R_1 — положення перших піків на

кривих $S(Q)$ та $g(R)$, відповідно — на рис. 3.9. Як видно з рис. 3.7, 3.8, при збільшенні вмісту олова в потрійних розплавах спостерігається помітна зміна положення та форми першого піку кривих СФ, що проявляється у вигляді асиметрії (напливу) на малокутовій гілці при $\chi_{\text{Sn}} \leq 35$ ат.%, котрі вироджуються в окремий пік при $\chi_{\text{Sn}} > 35$ ат.%, положення якого узгоджується з положенням першого піку СФ рідкого олова. Відповідні зміни виявляються і на кривих $g(R)$, тільки тут вони фіксуються на правій гілці першого піку, оскільки для рідкого Sn найближча міжатомна відстань (R_1) становить $3,11 \text{ \AA}$ ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Чітка фіксація зазначених змін на експериментальних кривих обумовлена, по-перше, високою розсіювальною здатністю атомів олова та, по-друге, помітною відмінністю значень Q_1 , R_1 для рідкого Sn та відповідними значеннями для рідких Al та Co, що дає можливість виявляти структурний стан олова в потрійних розплавах безпосередньо з кривих $S(Q)$ та $g(R)$. Близький для обох перерізів характер концентраційної залежності параметрів Q_1 та R_1 (рис. 3.9) вказує на універсальність впливу олова на формування структури потрійних розплавів Al–Co–Sn незалежно від складу вихідного бінарного розплаву системи Al–Co, структура яких формується пріоритетним впливом високоенергетичних гетероатомних взаємодій Co–Al [57].

Висновок вище підтверджується узгодженістю, в межах експериментальної похибки ($0,02 \text{ \AA}$), значення R_1 розплаву $\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$ ($2,53 \text{ \AA}$) з інтерметалідом Al_5Co_2 ($2,51 \text{ \AA}$) та відповідним значенням ($2,48 \text{ \AA}$) для розплаву $\text{Al}_{30}\text{Co}_{70}$. Основною причиною зазначених особливостей є енергетичний фактор, зв'язаний з інтенсивністю міжатомних взаємодій в граничних бінарних розплавах Al–Co, Co–Sn, Al–Sn кількісною мірою якого є ентальпія змішування. Від'ємні значення ΔH вказують на пріоритетний вплив гетероатомних взаємодій на формування структури та властивостей розплавів Al–Co в широкій концентраційній області та розплавів Co–Sn при $\chi_{\text{Co}} > 45$ ат.%, а додатні — на пріоритетність взаємодій між односортними атомами на структуру розплавів Al–Sn, що пояснює існування широкої області розшарува-

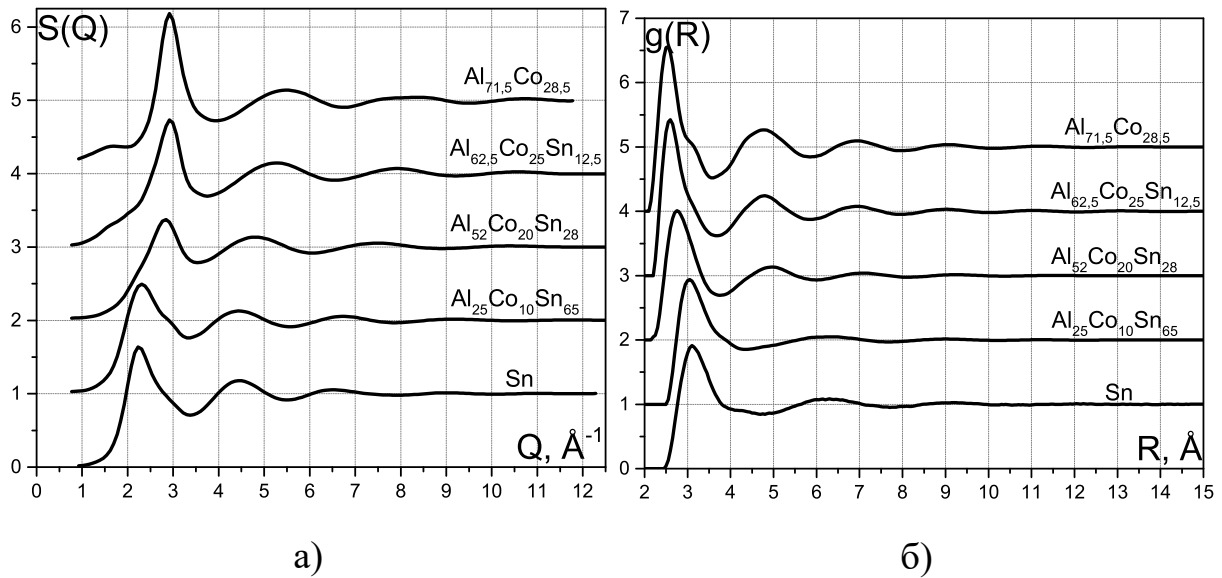


Рис. 3.7. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al–Co–Sn вздовж перерізу Sn–Al_{71,5}Co_{28,5}.

ння в переохолодженому стані [5]. Поряд з цим інтенсивність взаємодій в парах Al–Co ($\Delta H_{max} = -32,5$ кДж/моль) суттєво більша ніж в парах Co–Sn ($\Delta H_{max} = -7,82$ кДж/моль), що приводить до конкуренції між атомами Al та Sn при формуванні локального оточення атомів Co в потрійних розплавах Al–Co–Sn.

Наслідком цієї конкуренції є поступове витіснення атомів Sn, при збільшенні його концентрації, за межі найближчого оточення атомів Co з подальшим формуванням, як показують результати проведених досліджень, мікробластей із власною структурою, що є основною причиною зміни форми першого піку кривих СФ потрійних розплавів. При цьому необхідно враховувати помітну залежність ентальпії змішування розплавів Co–Sn від температури, що приводить до зменшення ΔH_{max} від $-7,82$ кДж/моль при 900 °C до $-1,35$ кДж/моль при 1500 °C [35]. Це означає, що з ростом температури інтенсивність міжатомних взаємодій в парах Co–Sn суттєво послаблюється і при 1500 °C розплави Co–Sn близькі до ідеальних. У літературі відсутні дані термодинамічних досліджень потрійних розплавів. Тому для порівняння структурних та термодинамічних властивостей досліджених розплавів розра-

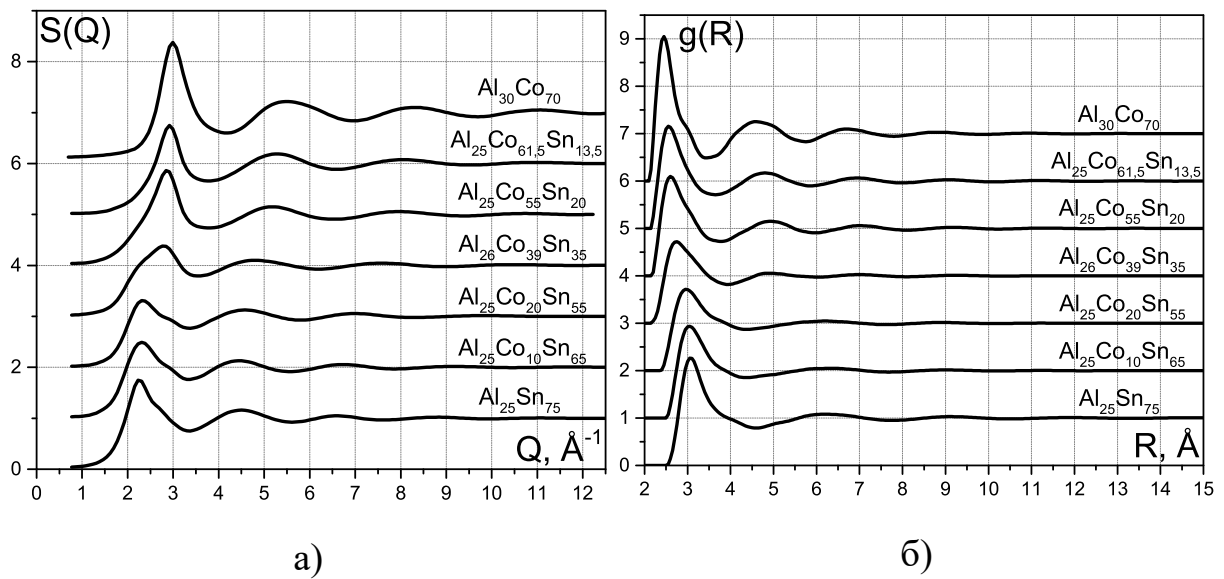


Рис. 3.8. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів Al–Co–Sn вздовж перерізу $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$.

ховано ентальпію змішування розплавів Al–Co–Sn для всього в рамках формалізму Редліха-Кістера-Мугіану [148] з використанням експериментальних термодинамічних даних для граничних бінарних розплавів.

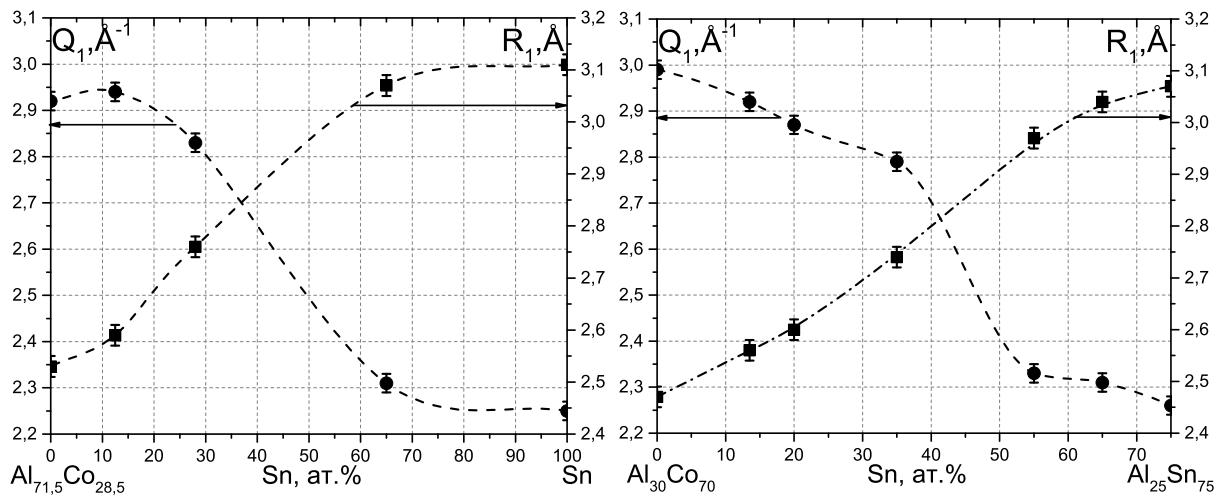


Рис. 3.9. Значення експериментальних структурних параметрів Q_1 та R_1 вздовж перерізів Sn– $\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$ (а) та $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$ (б).

Експериментальні криві структурного фактора $S(Q)$, функції парного розподілу атомів $g(R)$ та значення структурних параметрів (Q_1 , R_1) для перерізів Al– $\text{Co}_{50}\text{Sn}_{50}$ та Co– $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ наведені на рис. 3.10–3.12. На кривих СФ для

перерізу Al–Co₅₀Sn₅₀ (рис. 3.10а) виявляються особливості форми першого піку, що найбільш чітко проявляється в розплавах Co₅₀Sn₅₀ та Al₂₆Co₃₉Sn₃₅ з поступовим ослабленням при подальшому збільшенні вмісту алюмінію. Основною причиною є слабкість гетероатомних взаємодій Sn–Co, що підтверджується невеликими екзотермічними значеннями ентальпії змішування розплавів Co–Sn [35] при 1500 °C та близькими значеннями R₁ розплаву Co₅₀Sn₅₀ (2,74 Å) до його адитивного значення (2,78 Å). Додавання алюмінію ініціює ефект конкуренції в потрійних розплавах, що посилює витіснення атомів олова за межі координаційного оточення атомів Co та приводить до мікронеоднорідної структури розплавів вздовж перерізу Al–Co₅₀Sn₅₀, одним із компонентів якої є мікроугруповання рідкого олова, що обумовлює складну форму першого піку кривих СФ. При великому вмісті Al (≥ 60 ат.%) особливості форми першого піку СФ виявляються у вигляді асиметрії лівої гілки через малий вміст Sn в потрійних розплавах. Вплив енергетичного фактора більш чітко прослідковується на концентраційній залежності R₁, на якій виявляється розмитий мінімум при $\chi_{Al} \approx 55$ ат.% (рис. 3.12а), що корелює з концентраційною залежністю ентальпії змішування розплавів Al–Co–Sn, найбільш екзотермічні значення якої вздовж перерізу Al–Co₅₀Sn₅₀ знаходяться в області середніх значень концентрації алюмінію (рис. 3.6).

Для перерізу Co–Al₆₅Sn₃₅ особливості форми першого піку СФ, у вигляді слабого напливу на лівій гілці, виявляються лише для розплаву Al₅₂Co₂₀Sn₂₈ (рис. 3.11а), вказуючи на його мікронеоднорідну структуру, обумовлену ефектом конкуренції, яка найбільш ефективно проявляється при відносно малому вмісті Кобальту. При збільшенні вмісту Co, зазначена особливість пропадає і криві S(Q) та g(R) розплаву Al₂₅Co_{61,5}Sn_{13,5} набувають вигляду близького до відповідних кривих рідкого Co (рис. 3.11а-б). Таким чином, можна вважати, що при великому вмісті Co атоми Sn беруть участь в організації локальної структури надлишкових атомів Co незалучених в гетероатомних зв'язках Co–Al, оскільки інтерметалідні сполуки в системі Al–Co знаходяться в області

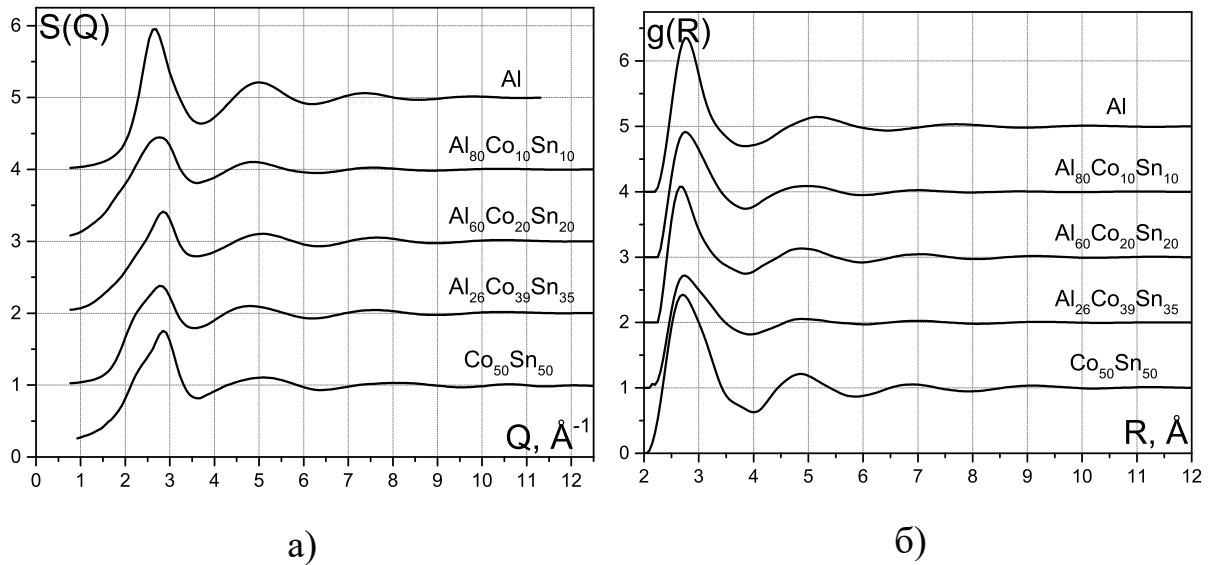


Рис. 3.10. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів вздовж перерізу Al–Co₅₀Sn₅₀.

складів багатих алюмінієм [38]. Концентраційна залежність R_1 вздовж перерізу Co–Al₆₅Sn₃₅ характеризується помітними від’ємними відхиленнями від адитивності (рис. 3.11в) та узгоджується з відповідною залежністю для розплавів Al–Co [57], що вказує на пріоритетний вплив гетероатомних взаємодій Co–Al на формування структури потрійних розплавів вздовж вказаного перерізу. Вплив олова проявляється в тому, що отримані значення R_1 для перерізу Co–Al₆₅Sn₃₅ більші ніж для розплавів Al–Co, що обумовлено помітно більшими розмірами атомів Sn порівняно з атомами Al та Co. Наприклад, для розплаву Al₈₀Co₂₀ $R_1 = 2,56 \text{ \AA}$, а для розплаву Al₅₂Co₂₀Sn₂₈ $R_1 = 2,66 \text{ \AA}$ (рис. 3.11в).

Формування структури розплавів вздовж перерізу Al_{80-x}Co₂₀Sn_x (рис. 3.13) визначається характером міжатомної взаємодії в граничних бінарних розплавах Al₈₀Co₂₀ та Co₂₀Sn₈₀. Структура розплаву Al₈₀Co₂₀ визначається пріоритетним впливом інтенсивних гетероатомних взаємодій Al–Co, що підтверджується помітним відхиленням R_1 розплаву ($2,56 \text{ \AA}$) від адитивного значення ($2,72 \text{ \AA}$), значною екзотермічністю ентальпії змішування та меншим значенням парціальної міжатомної відстані $R_1(\text{Al-Co})$ [57].

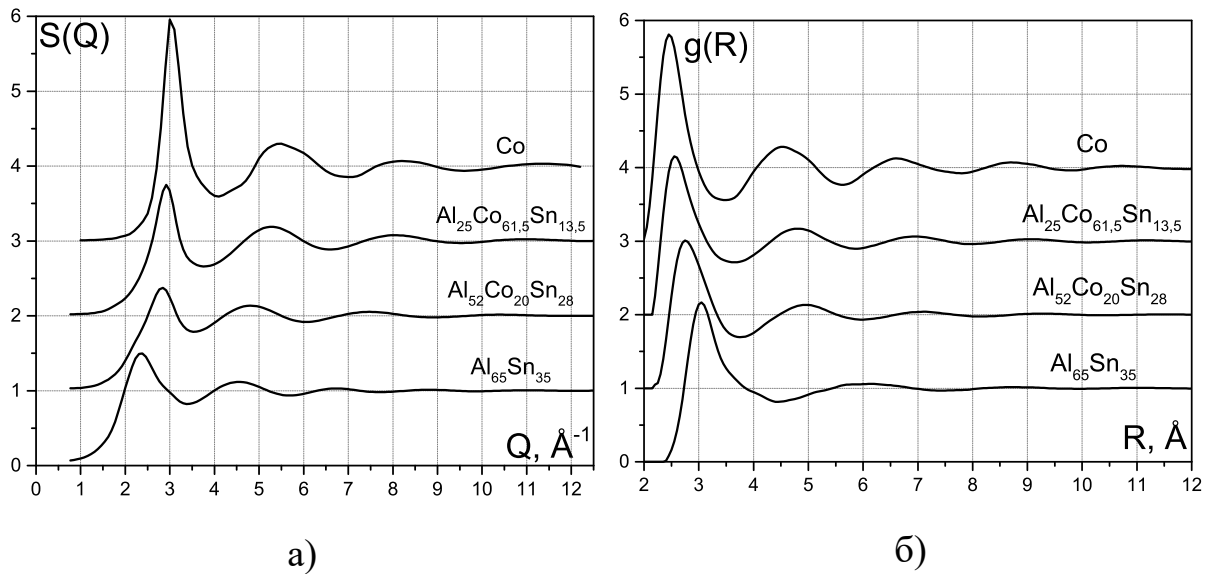


Рис. 3.11. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів вздовж перерізу $\text{Co-Al}_{65}\text{Sn}_{35}$.

Додатковим підтвердженням є існування передпіку на кривій СФ, що ідентифікує середній порядок в розплаві, обумовлений локальним хімічним впорядкуванням — переважною координацією алюмінію у найближчому оточенні атомів кобальту. Згідно [37], розплав $\text{Co}_{20}\text{Sn}_{80}$ знаходиться в концентраційній області існування структурнооднорідного розчину на основі олова, що підтверджується незначним відхиленням R_1 розплаву ($3,03 \text{ \AA}$) від адитивного значення ($2,97 \text{ \AA}$) та подібністю кривої $S(Q)$ з кривою СФ рідкого олова.

Заміщення алюмінію на олово вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Co}_{20}\text{Sn}_x$ ініціює ефект конкуренції, що виявляється на кривих СФ розплавів $\text{Al}_{60}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{20}$ та $\text{Al}_{52}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{28}$ у вигляді помітного напливу на лівій гілці першого піку, обумовленого існуванням мікрогруповань рідкого олова, який вироджується в окремий пік у розплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{55}$ (рис. 3.13а). Можна констатувати мікронеоднорідну структуру розплавів $\text{Al}_{60}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{20}$ та $\text{Al}_{52}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{28}$, як результат пріоритетного впливу гетероатомних взаємодій Co-Al , з поступовим переходом до більш однорідної структури на основі рідкого олова, що реалізується в розплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{55}$. Концентраційна залежність параметрів Q_1 ,

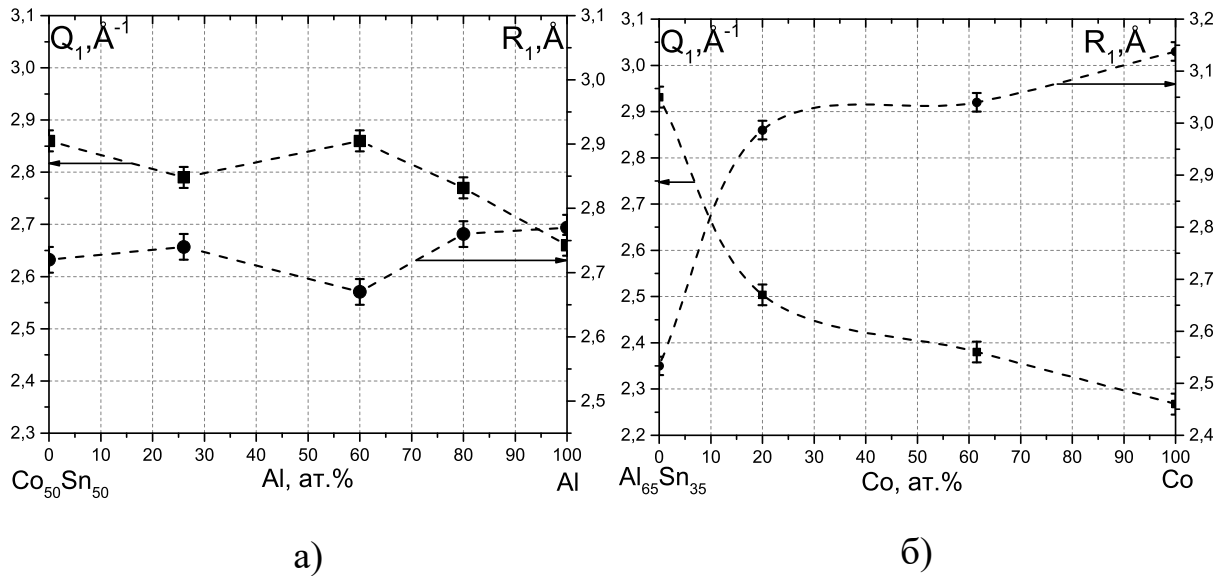


Рис. 3.12. Значення структурних параметрів Q_1 , R_1 розплавів вздовж перерізу $\text{Al}-\text{Co}_{50}\text{Sn}_{50}$ (а) та $\text{Co}-\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (б).

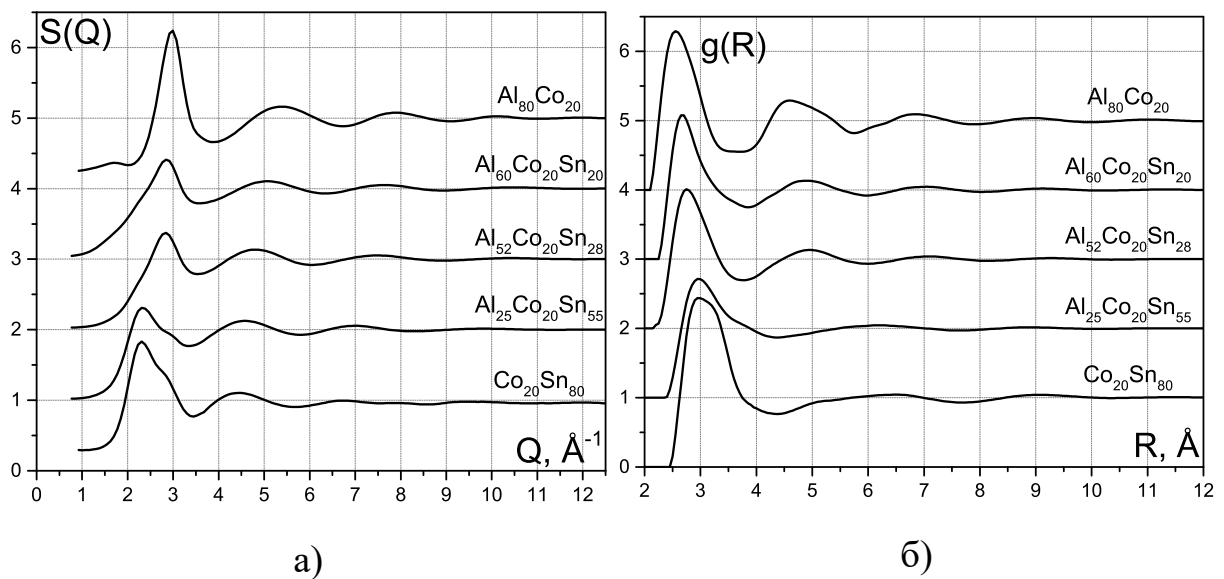


Рис. 3.13. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Co}_{20}\text{Sn}_x$.

R_1 для даного перерізу (рис. 3.15а) узгоджується з отриманими для перерізів $\text{Sn}-\text{Al}_{71,5}\text{Co}_{28,5}$ та $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$ (рис. 3.9), що вказує на ідентичність механізмів структуроутворення при додаванні олова до відповідних бінарних розплавів системи $\text{Al}-\text{Co}$.

Особливості форми першого піку, у вигляді напливу на лівій гілці. вияв-

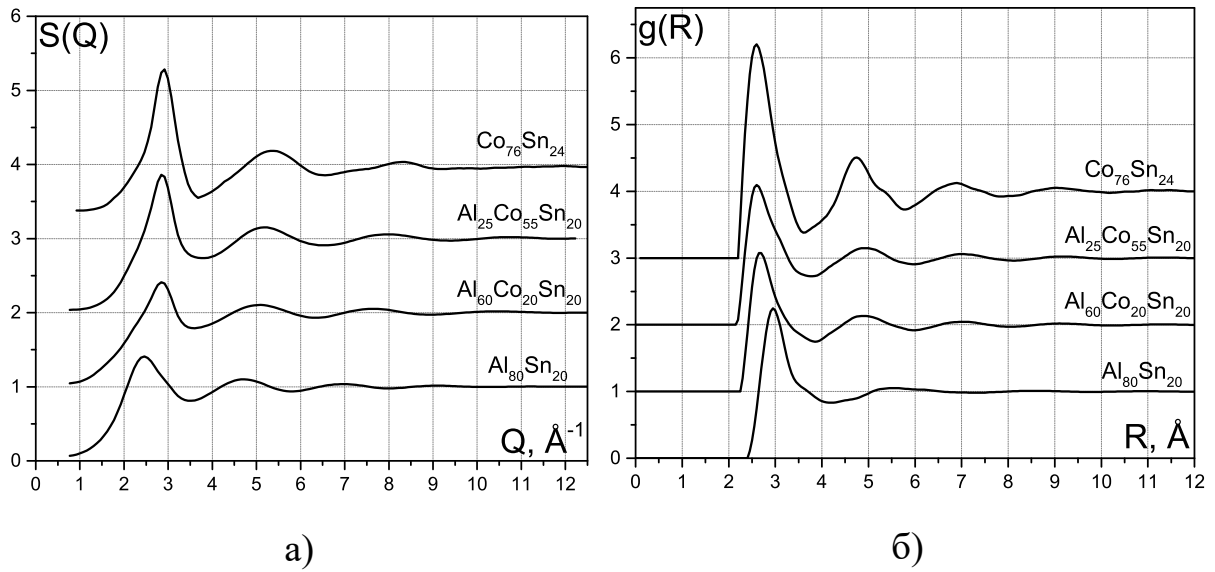


Рис. 3.14. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Sn}_{20}\text{Co}_x$.

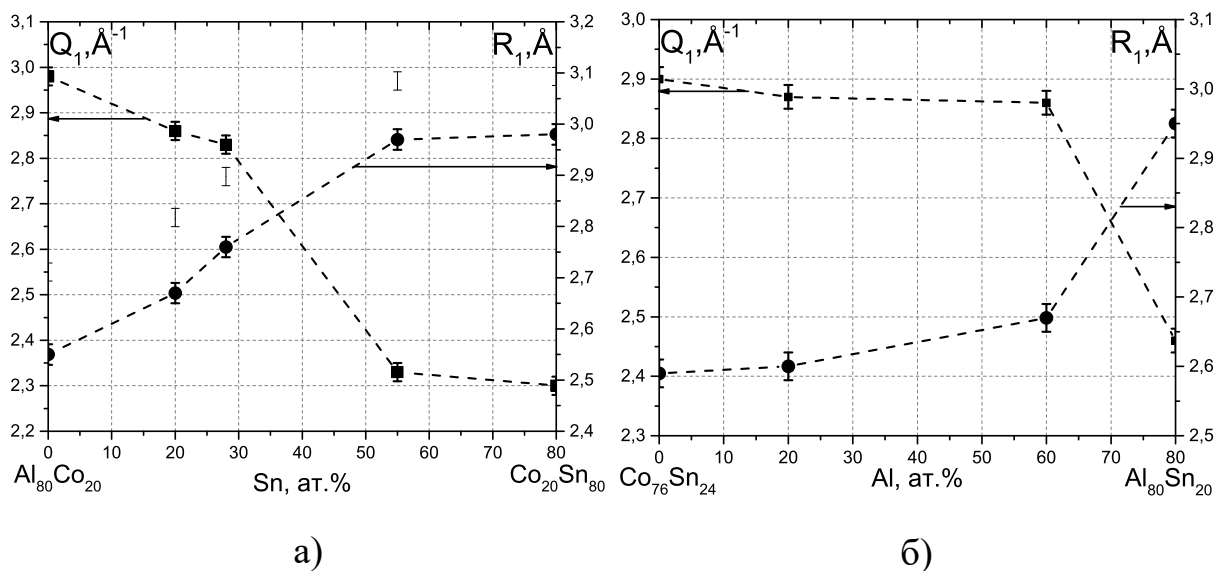


Рис. 3.15. Значення структурних параметрів Q_1 , R_1 для розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Co}_{20}\text{Sn}_x$ (а) та $\text{Al}_{80-x}\text{Sn}_{20}\text{Co}_x$ (б).

ляються і на кривих СФ потрійних розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Sn}_{20}\text{Co}_x$ (рис. 3.14) однак інтенсивність його залишається практично незмінною, що обумовлено сталим вмістом олова. Додавання Al до розплаву $\text{Co}_{76}\text{Sn}_{24}$ ініціює ефект конкуренції, що приводить, зважаючи на вміст олова, до мікронеоднорідної структури в широкій концентраційній області та узгоджується як з результатами розглянутих вище розплавів, так і з концентраційною залежні-

стю ентальпії змішування ΔH_{mix} потрійних розплавів, що буде показано далі (рис. 3.6). Отримані результати підтверджують пріоритетний вплив гетероатомних взаємодій Co–Al на формування структури розплавів вздовж перерізу $Al_{80-x}Sn_{20}Co_x$ в широкій концентраційній області, що пояснює слабку концентраційну залежність R_1 при $0 < \chi_{Al} < 60$ ат.% (рис. 3.15б).

Для всіх досліджених сплавів проведено рентгенофазовий аналіз, приклад якого наведено на рис. 3.16, а фазовий склад всіх зразків наведено в табл. 3.3, звідки видно, що ця система не утворює потрійних інтерметалічних сполук.

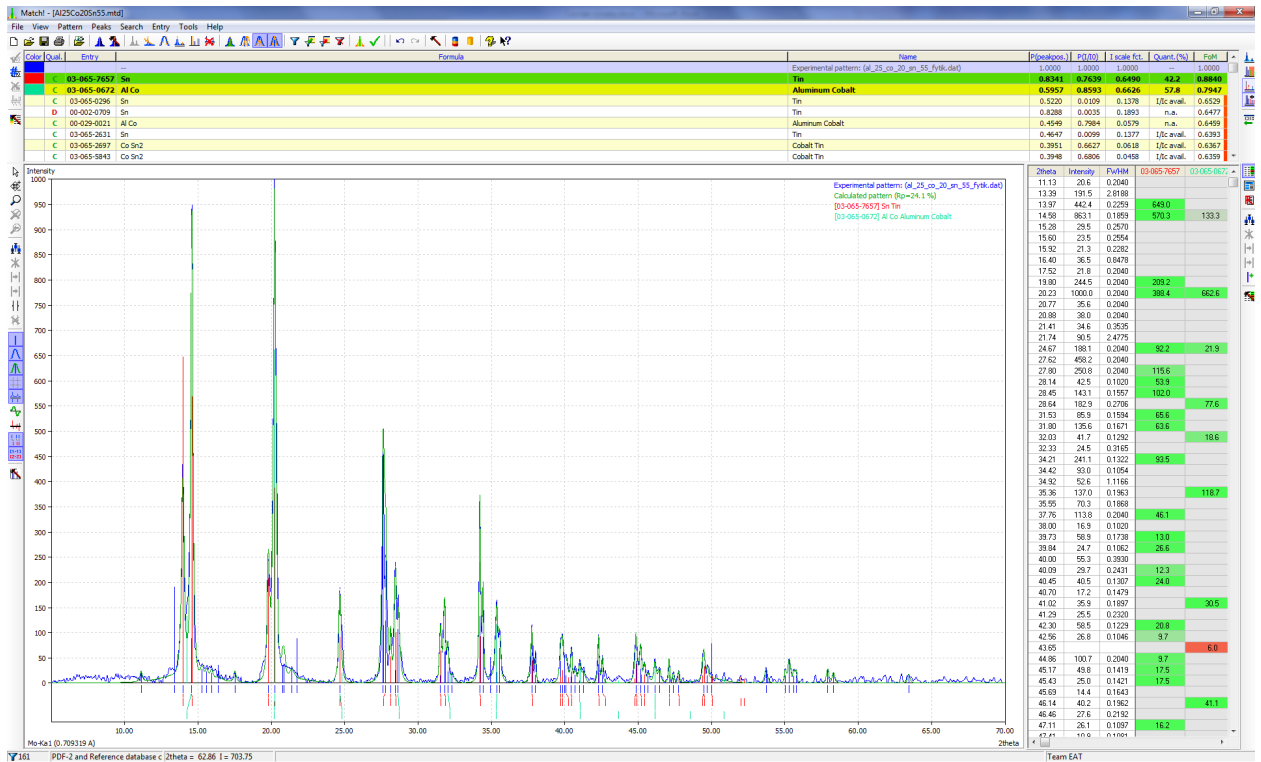


Рис. 3.16. Вікно програми Match! з результатом рентгенофазового аналізу сплаву складу $Al_{25}Co_{20}Sn_{55}$.

Таблиця 3.3

Фазовий склад твердих зразків в системі Al–Co–Sn

| Склад розплаву | Фазовий склад, мас.% |
|--|--|
| $\text{Al}_{25}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{55}$ | 42,2 % β -Sn + 57,8 % AlCo |
| $\text{Al}_{25}\text{Co}_{39}\text{Sn}_{35}$ | 86,7 % Al_5Co_2 + 13,3 % CoSn_2 |
| $\text{Al}_{25}\text{Co}_{55}\text{Sn}_{20}$ | 72 % Al_5Co_2 + 28 % $\text{Co}_{2,9}\text{Sn}_2$ |
| $\text{Al}_{25}\text{Co}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$ | 60,9 % AlCo + 39,1 % CoSn_2 |
| $\text{Al}_{25}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{65}$ | 69,4 % Al_5Co_2 + 30,6 % β -Sn |
| $\text{Al}_{60}\text{Co}_{20}\text{Sn}_{20}$ | 78,9 % β -Sn + 18,1 % Al_5Co_2 + 3 % Al |
| $\text{Al}_{62}\text{Co}_{25}\text{Sn}_{13}$ | 58,8 % β -Sn + 20,4 % α -Co + 20,7 % Al_5Co_2 |
| $\text{Al}_{80}\text{Co}_{10}\text{Sn}_{10}$ | 32,7 % $\text{Co}_{2,9}\text{Sn}_2$ + 9,7 β -Sn + 57,6 % Al |

3.4. Al–Ni–Sn

В роботі здійснено рентгенодифракційне дослідження 10 розплавів системи Al–Ni–Sn, склади яких показані на рис. 3.17, що дозволило встановити зміни локального атомного впорядкування розплавів вздовж перерізів $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 90$), $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 90$), $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 80$), $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 75$), Ni–Al₆₅Sn₃₅, Al–Ni₄₃Sn₅₇ та Sn–Al₇₂Ni₂₈. Для порівняння та зіставлення з отриманими даними були використані результати попередніх робіт по рентгенодифракційному дослідженні граничних бінарних розплавів Ni–Sn, Al–Ni [76, 79] та нові дані по системі Al–Sn з цієї роботи.

Експериментальні криві S(Q) та g(R) потрійних розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ наведені на рис. 3.18, відповідно, концентраційна залежність структурних параметрів Q₁ та R₁ — положення перших піків кривих S(Q) та g(R), відповідно — на рис. 3.19. Як видно з рис. 3.18, додавання 12 ат.% Sn до розплаву Al₉₀Ni₁₀ приводить до зміни форми першого піку кривої S(Q) у вигляді асиметрії лівої гілки, помітного зменшення Q₁ та збіль-

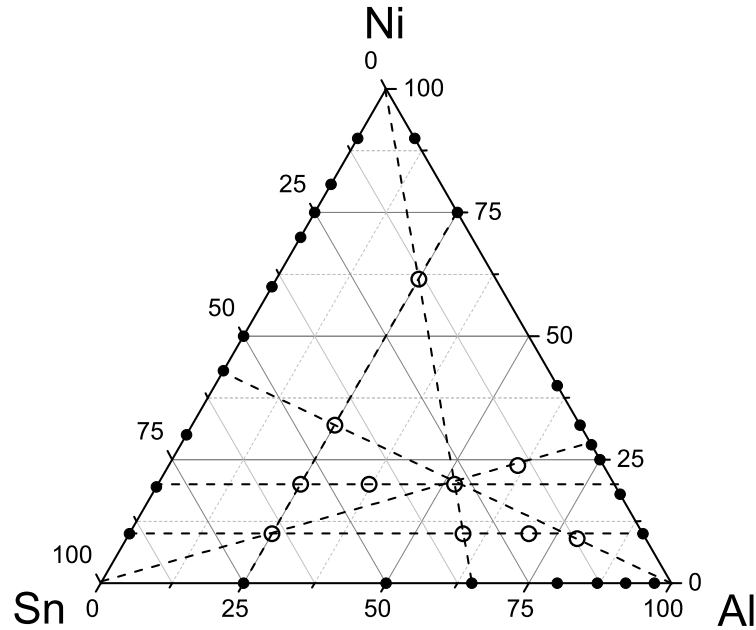


Рис. 3.17. Склади розплавів, досліджених у цій роботі (○) та результати попередніх досліджень [76, 79] (●) у системі Al–Ni–Sn.

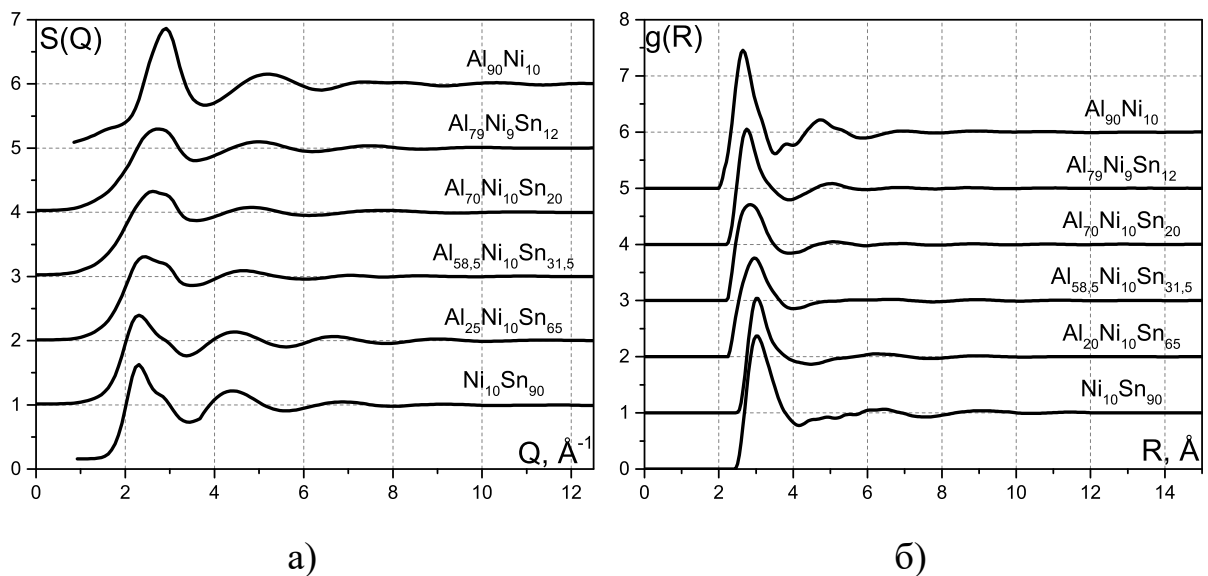


Рис. 3.18. Експериментальні криві структурного фактора (а) та парного розподілу атомів (б) для перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$.

шення R_1 (рис. 3.19) потрійного розплаву $\text{Al}_{78}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_{12}$. Зважаючи на те, що для рідкого олова $Q_1 = 2,25 \text{ \AA}^{-1}$, а $R_1 = 3,11 \text{ \AA}$ [149], можна вважати, що зазначені зміни обумовлені існуванням в розплаві мікрогруповань зі структурою рідкого олова. Це означає, що розчинність олова в потрійних розплавах

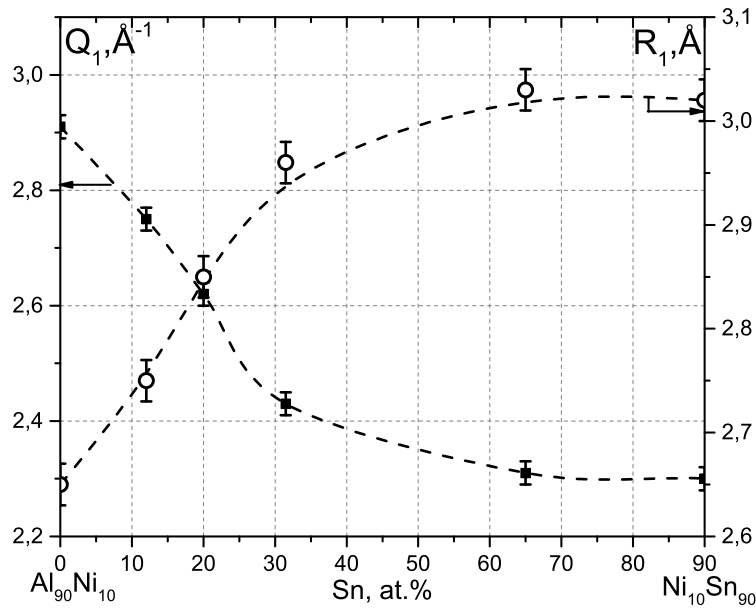


Рис. 3.19. Експериментальні структурні параметри розплавів для перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$.

Al-Ni-Sn шляхом часткового заміщення атомів алюмінію в локальному оточенні нікелю з утворенням структурнооднорідного розчину, становить менше 12 ат.%. Подальше збільшення вмісту олова посилює деформацію форми першого піку кривих $S(Q)$, зменшення значень Q_1 та збільшення R_1 до величин притаманних рідкому олову. Фактично при вмісті олова ≥ 65 ат.% криві $S(Q)$, $g(R)$ узгоджуються з відповідними кривими, а Q_1 та R_1 зі значеннями для рідкого олова (рис. 3.18). Основною причиною, що ініціює зазначені зміни є енергетична нееквівалентність міжатомних взаємодій в парах Ni-Al та Ni-Sn , кількісною характеристикою яких є максимальне значення ентальпії змішування. Як вказувалося вище, для розплавів Al-Ni ця величина становить -50 кДж/моль, а для Ni-Sn — -20 кДж/моль, що приводить до конкуренції між атомами Al та Sn при формуванні локальної структури атомів Ni в потрійних розплавах Al-Ni-Sn . З цього очевидно, що найближче оточення атомів Ni в потрійних розплавах Al-Ni-Sn формується, в основному, з атомів алюмінію, а атоми олова поступово витісняються за його межі, утворюючи, зі збільшенням концентрації олова, мікрогрупування зі структурою рідко-

го олова. Зважаючи на помітну відмінність форми першого піку кривих $S(Q)$ та його положення для рідких Ni та Sn ефект енергетичної конкуренції буде проявлятися, в першу чергу, на формі та положенні першого піку експериментальних кривих СФ потрійних розплавів, що отримано в наших дослідженнях (рис. 3.18а, 3.19). В області середніх концентрацій $\approx (10 - 65)$ ат.% Sn структура розплавів є мікронеоднорідною, спричиненою співіснуванням мікрогруповань рідкого олова та розплаву із вмістом < 12 ат.% Sn. Характер концентраційної залежності R_1 для перерізу $Al_{90-x}Ni_{10}Sn_x$ такий же як і для розплавів Al–Sn [149], відрізняючись від останнього меншими, приблизно на $0,1 \text{ \AA}$, значеннями R_1 , що обумовлено існуванням в потрійних розплавах коротких зв'язків в парах Ni–Al та, частково, Ni–Sn. Для повнішого розуміння процесів сплавоутворення було проведено моделювання концентраційної залежності ентальпії змішування потрійних розплавів Al–Ni–Sn за моделлю Редліха-Кістера-Муггіану [148] (рис. 3.20).

Для перерізу $Al_{80-x}Ni_{20}Sn_x$ (рис. 3.21) зміна форми першого піку кривих

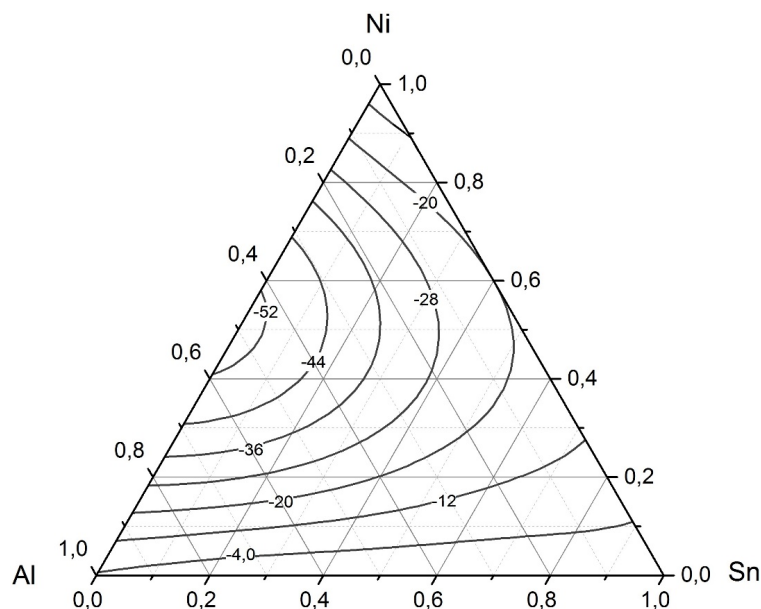


Рис. 3.20. Проекція ізолій інтегральної ентальпії змішування в розплавах потрійної системи Al–Ni–Sn ($T = 1600 \text{ K}$), кДж/моль, розраховані з використанням методу Редліха-Кістера-Муггіану.

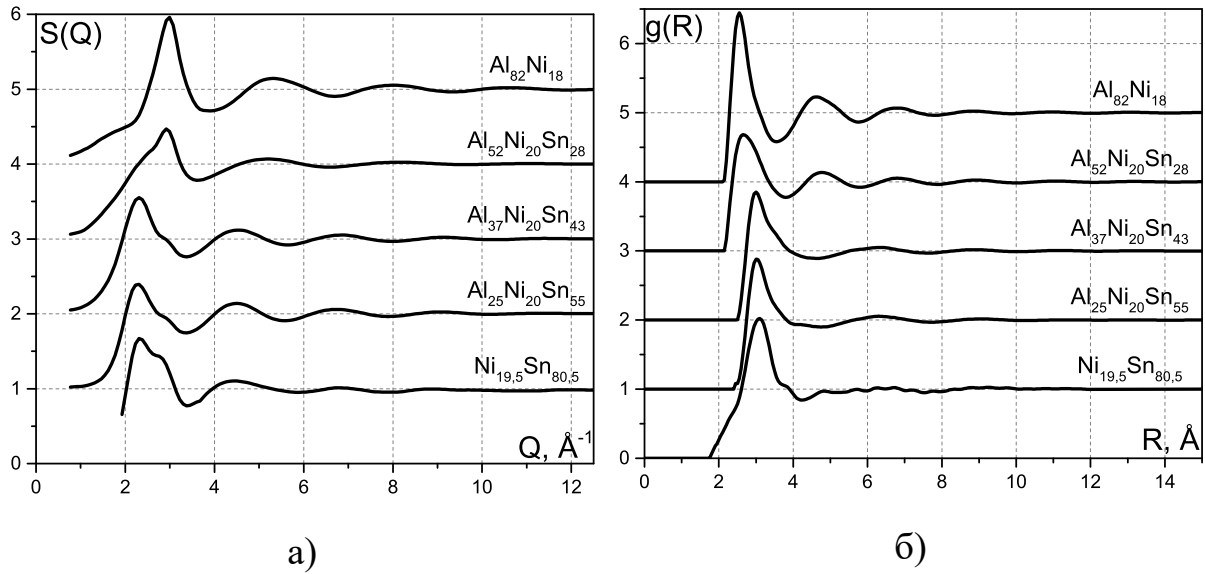


Рис. 3.21. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) для перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$.

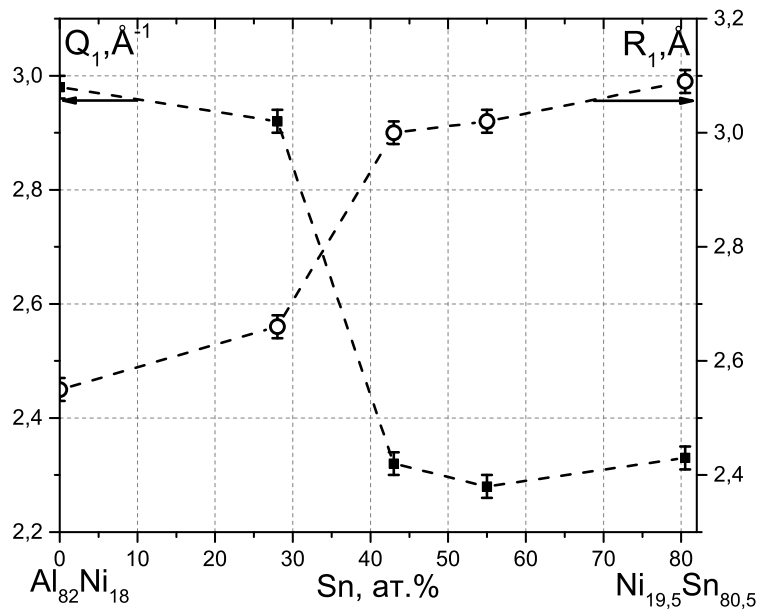


Рис. 3.22. Концентраційна залежність положення перших максимумів експериментальних кривих СФ (S_1) та ФПРА (R_1) розплавів для перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$.

$S(Q)$ (рис. 3.21а) близька до вищерозглянутого перерізу (рис. 3.18а), однак відбувається при іншому вмісті Sn, що обумовлено більшим вмістом Ni та, як наслідок, більш ефективним впливом гетероатомних взаємодій Ni–Al на

формування структури розплавів. Дійсно, форма та положення першого піку СФ для близьких за вмістом Sn розплавів $\text{Al}_{52}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_{28}$ (рис. 3.21а) та $\text{Al}_{58,5}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_{31,5}$ (рис. 3.18а) відрізняються, що обумовлено більш помітним впливом взаємодій Ni–Al в першому розплаві шляхом більшого вмісту Ni та більш від’ємних значень ентальпії змішування (рис. 3.20). Відрізняються і криві $g(R)$ (рис. 3.21б, рис. 3.18б), що проявляється у більшій протяжності області впорядкування атомів для розплаву $\text{Al}_{52}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_{28}$ (рис. 3.21б), як результат вищого рівня його структурної організації. При збільшенні вмісту Ni очікуваним є зростання впливу ефекту конкуренції на формування структури потрійних розплавів, обумовлене збільшенням кількості високоенергетичних взаємодій Ni–Al. Як видно з рис. 3.21, подібна до рідкого олова форма кривих $S(Q)$ та $g(R)$ для перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$ виявляється при меншому вмісті Sn (розплави $\text{Al}_{37}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_{43}$, $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_{55}$) ніж для перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ (рис. 3.18, розплав $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_{65}$). Очевидною є тенденція до зменшення концентраційних меж області мікронеоднорідності в потрійних розплавах зі збільшенням вмісту нікелю. Посилення впливу енергетичного фактора вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$, порівняно з попередньо розглянутим, ініціює слабку концентраційну залежність R_1 при $\chi_{\text{Sn}} < 28$ ат.%, що приводить до знакозмінного відхилення кривої $R_1(\chi_{\text{Sn}})$ від адитивності (рис. 3.22). Таким чином, додавання нікелю посилює конкуренцію між атомами Al та Sn за координацію навколо атомів Ni, що сприяє утворенню мікрогруповань рідкого олова, збільшення R_1 та покращення трибологічних властивостей твердого зразку.

Структура розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ при $\chi_{\text{Sn}} \geq 55$ ат.% визначається присутністю мікрогруповань рідкого олова з хаотичним розподілом атомів нікелю, локальне оточення яких сформоване, в основному, атомами алюмінію (рис. 3.23-3.24). Помітні зміни структури потрійних розплавів фіксуються при вмісті 43 ат.% Sn, що обумовлено все більшим впливом мікрогруповань, структура яких визначається пріоритетною взаємодією в

парах Ni–Al. Подальше зменшення вмісту олова приводить до формування структурно однорідного розчину на основі нікелю, найближче оточення якого формується переважно атомами алюмінію з домішками атомів олова. Це пояснює помітне зменшення R_1 розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$ (рис. 3.24), значення якого ($2,53 \text{ \AA}$) узгоджується з відповідними значеннями R_1 бінарних розплавів Al–Ni ($2,45 \text{ \AA}$) та Ni–Sn ($2,57\text{--}2,59 \text{ \AA}$) в області складів з великим вмістом Ni. Таким чином, поступова заміна атомів Ni на Sn при сталому вмісті атомів Al призводить до суттєвого зсуву межі утворення мікрогруповань рідкого олова внаслідок недостачі атомів Ni для координації навколо себе атомів Sn, тобто оптимальною стратегією в цьому випадку є заміна дорогого нікелю на дешевше олово, що одночасно сприяє посиленню трибологічних властивостей.

Результати отримані вздовж перерізу Ni–Al₆₅Sn₃₅ підтверджують пріоритетну роль взаємодій Ni–Al при формуванні структури потрійних розплавів Al–Ni–Sn (рис. 3.25-3.26). Як видно з рис. 3.25а додавання 10 ат.% Ni до розплаву Al₆₅Sn₃₅ приводить до помітного плеча на першому піку СФ, положення якого практично збігається з положенням першого піку потрій-

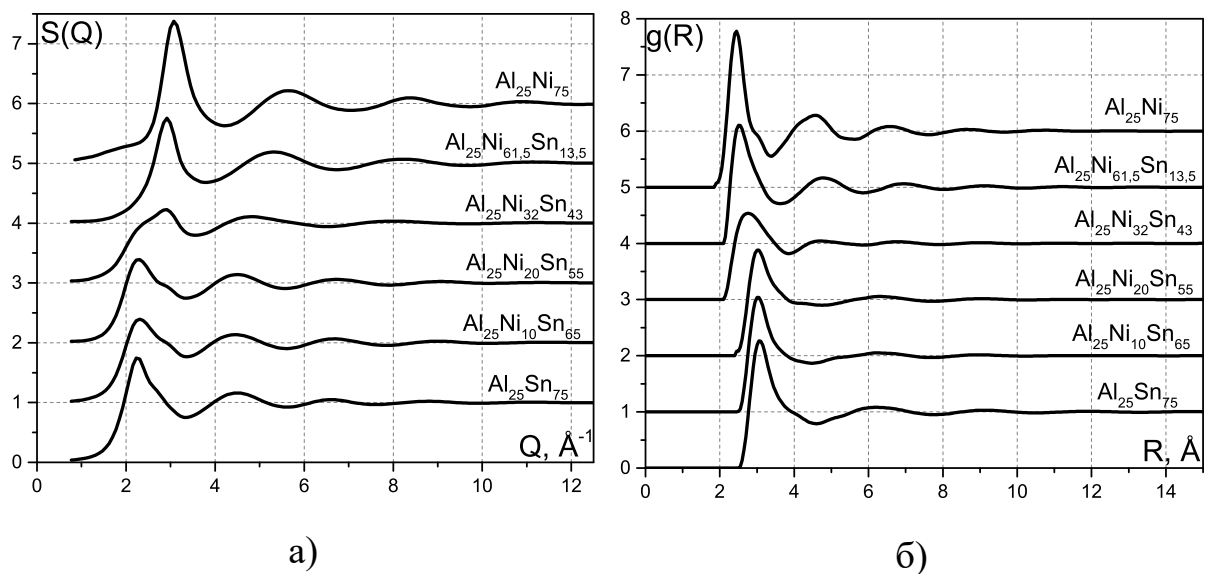


Рис. 3.23. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) для перерізу $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$.

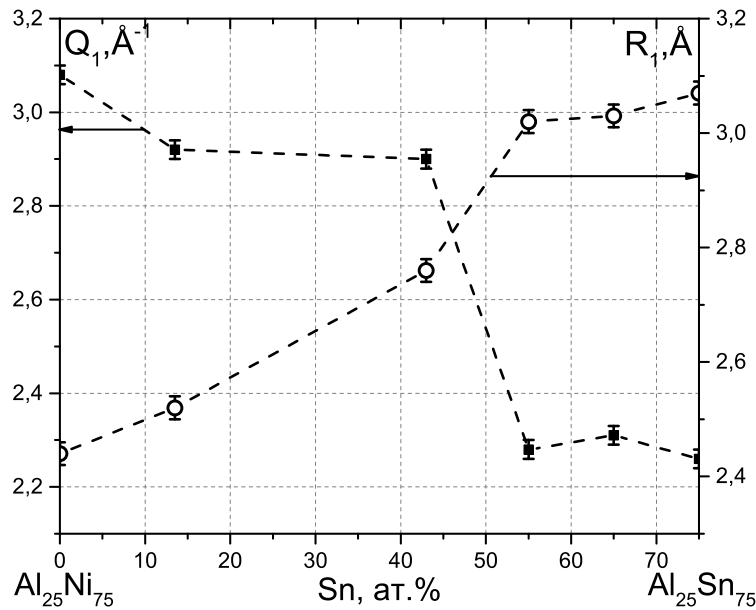


Рис. 3.24. Експериментальні структурні параметри розплавів для перерізу $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$.

ного розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$, а походження безпосередньо зв'язано з появою високоенергетичних гетероатомних зв'язків Ni–Al в найближчому оточенні атомів Ni, що підтверджується зменшенням R_1 (рис. 3.26) розплаву $\text{Al}_{58,5}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_{31,5}$. Отримана залежність параметра R_1 корелює із термодинамічними властивостями потрійних розплавів, як вже було продемонстровано раніше (рис. 3.20). При цьому крива ФПРА $g(R)$ зберігає подібність з відповідною кривою бінарного розплаву $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (рис. 3.25б), відрізняючись від останнього зменшенням амплітуди дальніх осциляцій, обумовленої появою взаємодій Ni–Al. Можна констатувати мікронеоднорідну структуру розплаву $\text{Al}_{58,5}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_{31,5}$. Подальше збільшення вмісту Ni посилює трансформацію першого піку кривої СФ та її подібність в цілому до відповідної кривої розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$, спричинену більшим впливом ефекту конкуренції на формування структури потрійних розплавів. Як видно з рис. 3.26, при вмісті 20 ат.% Ni крива $g(R)$ розплаву збігається з кривою $g(R)$ розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$, що засвідчує пріоритетність гетероатомних Ni–Al взаємодій у формуванні структури потрійних розплавів та суттєве зменшення ступеня

їх мікронеоднорідності. Криві $S(Q)$ та $g(R)$ для розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$ практично збігаються з відповідними кривими рідкого Ni, що вказує на пріоритетний вплив гетероатомних взаємодій Ni–Al та, частково, Ni–Sn, враховуючи високий вміст Ni, визначаючи участь атомів Al та, меншою мірою, атомів Sn у формуванні локальної структури Ni в розплаві. Це підтверджується узгодженістю отриманого значення $R_1 = 2,52 \text{ \AA}$ розплаву (рис. 3.26) зі значеннями R_1 розплавів Al–Ni (2,43–2,45 \AA) при $\chi_{\text{Ni}} > 40 \text{ ат.}\%$ та Ni–Sn (2,64–2,58 \AA) в інтервалі $60 \leq \chi_{\text{Ni}} \leq 80 \text{ ат.}\%$ отриманих в попередніх дослідженнях [76, 79]. Слід також зауважити, що найкоротші відстані Ni–Sn в інтерметаліді Ni_3Sn становлять 2,619; 2,647 \AA , а в інтерметаліді Ni_3Sn_2 2,364; 2,538 \AA . Відповідні значення відстаней Ni–Al становлять 2,445; 2,53 \AA для інтерметаліду Al_3Ni_2 , 2,59 \AA для інтерметаліду AlNi та 2,526 \AA для AlNi_3 . Наведені значення корелюють з експериментальними значеннями R_1 розплавів Ni–Sn та Al–Ni у відповідній області концентрацій, що є додатковим підтвердженням сумісного внеску гетероатомних взаємодій Ni–Al та Ni–Sn у формування структури потрібних розплавів Al–Ni–Sn в області складів з високим вмістом Ni.

Експериментальні результати для перерізу $\text{Al–Ni}_{43}\text{Sn}_{57}$ наведені на

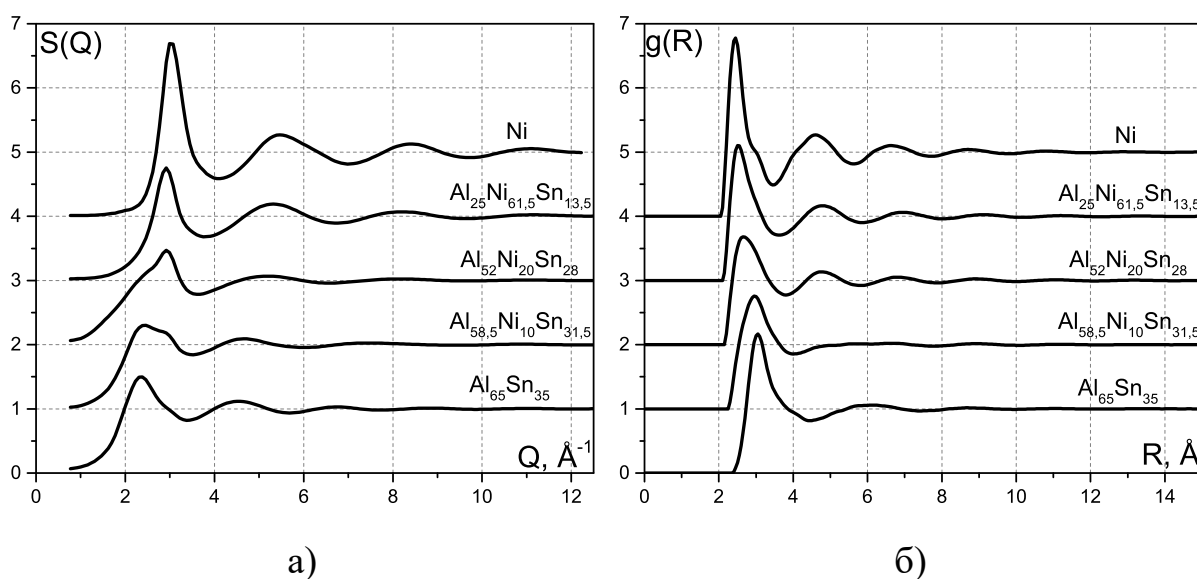


Рис. 3.25. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) для перерізу Ni–Al₆₅Sn₃₅.

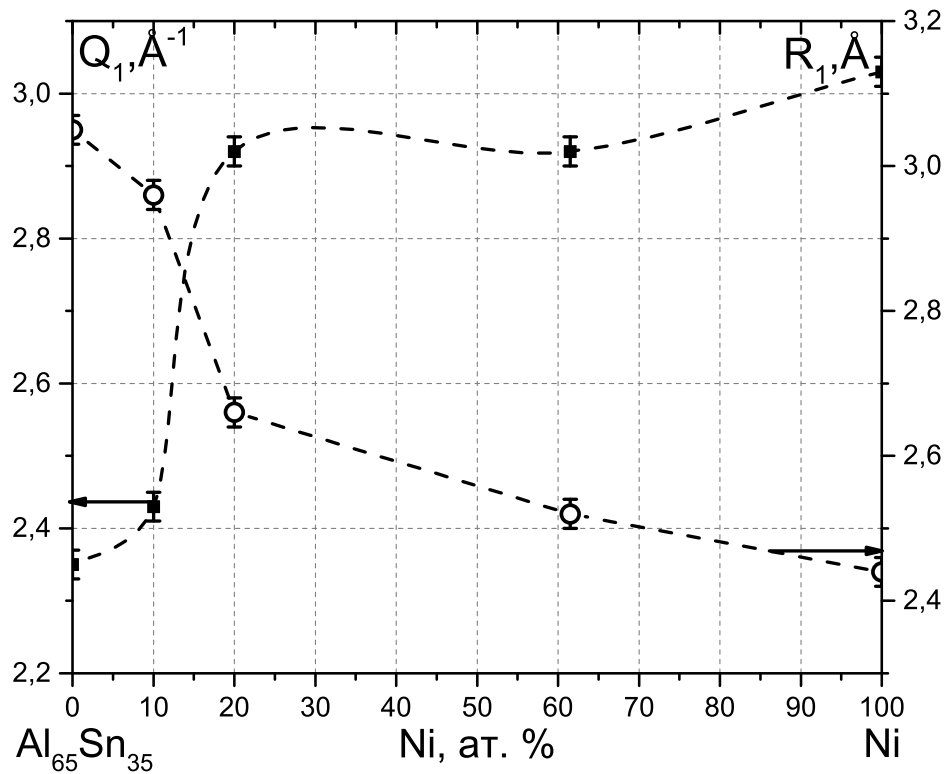


Рис. 3.26. Експериментальні структурні параметри розплавів для перерізу Ni–Al₆₅Sn₃₅.

рис. 3.27-3.28. Складна форма першого піку кривих $S(Q)$ успадкована від вихідного розплаву Ni₄₃Sn₅₇ (рис. 3.27а) та підсилена появою високоенергетичних взаємодій Ni–Al вказує на мікронеоднорідну структуру потрійних розплавів в дослідженій концентраційній області. Найбільш ефективно вплив зазначених взаємодій проявляється в середній області складів у вигляді глибокого мінімуму на концентраційній залежності R_1 , положення якого відповідає розплаву Al₅₂Ni₂₀Sn₂₈ (рис. 3.28). Подальше збільшення/зменшення вмісту Al/Ni (розплав Al₇₉Ni₉Sn₁₂) помітно ослаблює вплив енергетичного фактора на формування структури потрійних розплавів, що проявляється у слабкій асиметрії першого піку СФ та розмитості його максимуму (рис. 3.27а) з одночасним збільшенням R_1 (рис. 3.28) для розплаву Al₇₉Ni₉Sn₁₂. На нашу думку, така особлива поведінка обумовлена особливістю міжатомної взаємодії між атомами Al та Ni: при додаванні Al до 50 ат.% внаслідок посилення конку-

ренції та міжатомної взаємодії, R_1 зменшується, а подальше додавання Al призводить до зменшення вмісту Ni, що послаблює міжатомну взаємодію і призводить до збільшення R_1 . Те, що значення R_1 на кінцевих складах майже не відрізняються за значенням, можна пояснити сильною міжатомною взаємодією Ni-Sn в розплаві $Ni_{43}Sn_{57}$, що зменшує значення R_1 до аналогічної величини у рідкого алюмінію, тому перетин кривих не спостерігається.

Складна форма першого піку кривих СФ для перерізу Sn– $Al_{72}Ni_{28}$, спричинена ефектом конкуренції при додаванні Sn до розплаву $Al_{72}Ni_{28}$, що реалізується в інтервалі $0 < \chi_{Sn} \leq 28$ ат.% (рис. 3.29а). В цьому інтервалі криві $g(R)$ потрійних розплавів подібні до відповідної кривої бінарного розплаву $Al_{72}Ni_{28}$, відрізняючись від останнього положенням та висотою першого піку, обумовлених знову ж таки ефектом конкуренції в потрійних розплавах. Такий малий вміст олова, що призводить до структурної трансформації, пояснюється тим, що у вихідному розплаві $Al_{72}Ni_{28}$ вже сформовані екзотермічні міжатомні зв'язки Al-Ni та додавання атомів Sn не дозволяє їм конкурувати за координацію навколо атомів Ni, що зразу призводить до формування мікрогруповань рідкого олова, що ми як раз і спостерігаємо на кривих $g(R)$.

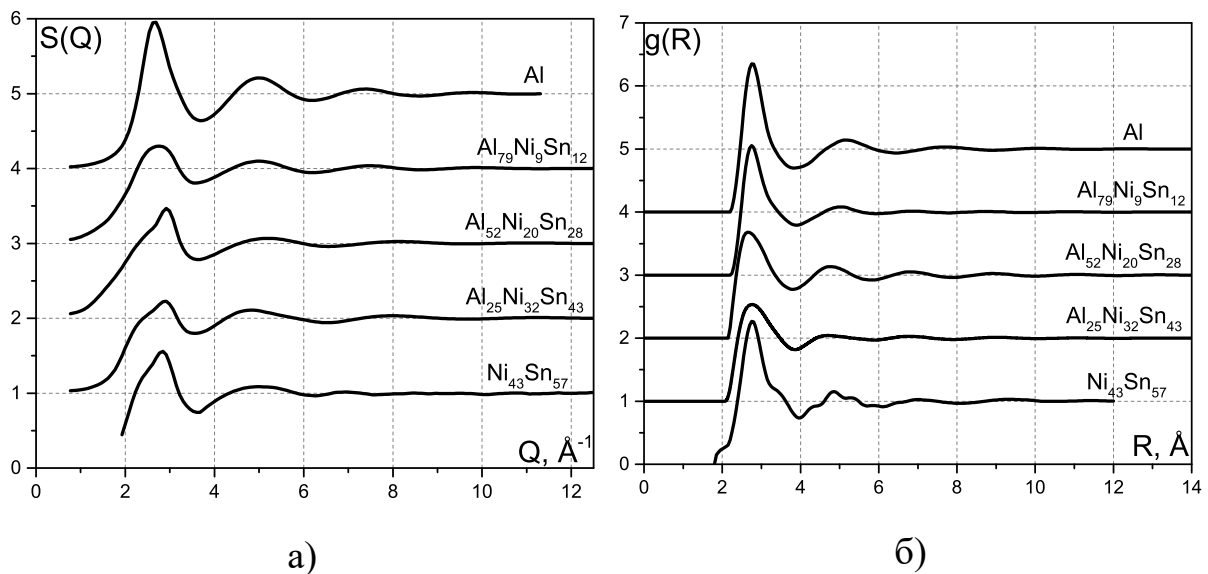


Рис. 3.27. Експериментальні криві СФ (а) та ФПРА (б) для перерізу Al– $Ni_{43}Sn_{57}$.

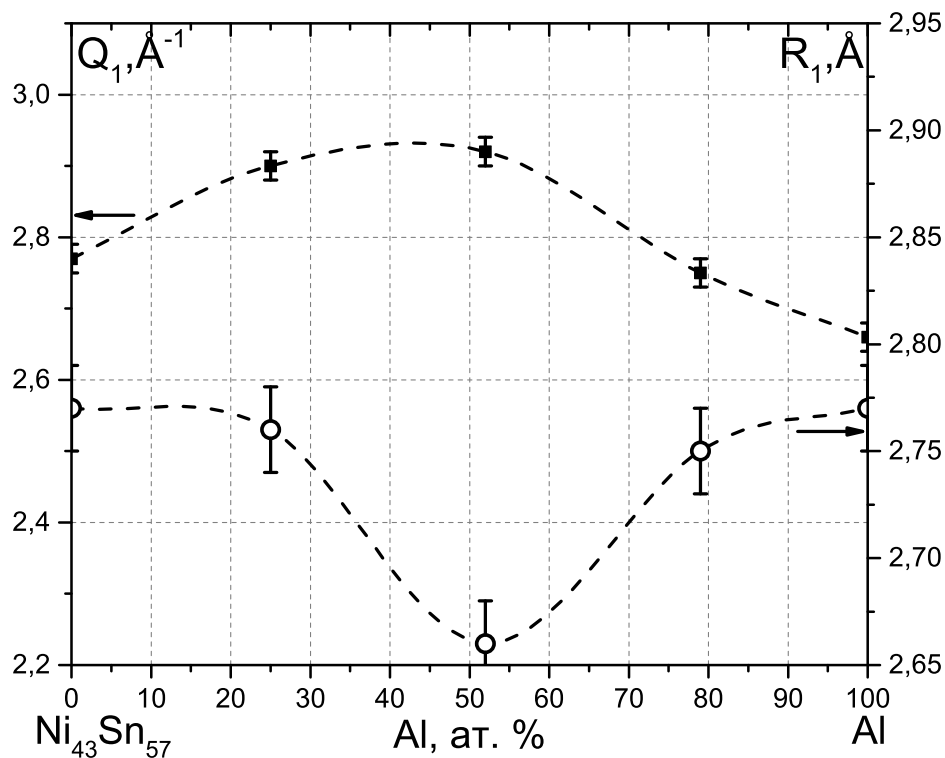


Рис. 3.28. Експериментальні структурні параметри розплавів для перерізу Al–Ni₄₃Sn₅₇

При $\chi_{\text{Sn}} = 65$ ат.% криві $S(Q)$, $g(R)$ та значення структурних параметрів Q_1 , R_1 практично збігаються, в межах похибки, з відповідними характеристиками для рідкого Sn (рис. 3.29-3.30), обумовлених незначним внеском гетероатомних взаємодій Ni–Al, зважаючи на малий вміст Ni, що проявляється у вигляді невеликого напливу на правій гілці першого піку СФ в області напливу на кривій СФ рідкого Sn (рис. 3.29а). Виходячи з цього та зважаючи на високу енергетичність взаємодій в парах Ni–Al, можна припустити існування в розплаві мікрокластерів з атомів Ni та Al (можливо з незначною домішкою атомів Sn), які хаотично розподілені в олов'яній матриці.

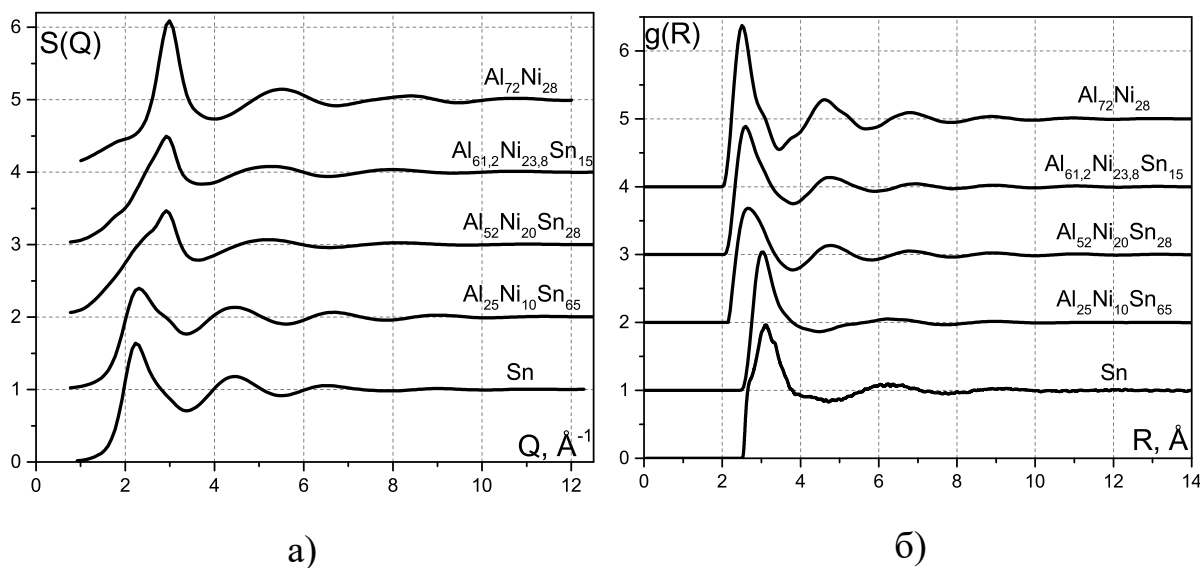


Рис. 3.29. Експериментальні криві структурного фактора (а) та парного розподілу атомів (б) для перерізу Sn–Al₇₂Ni₂₈.

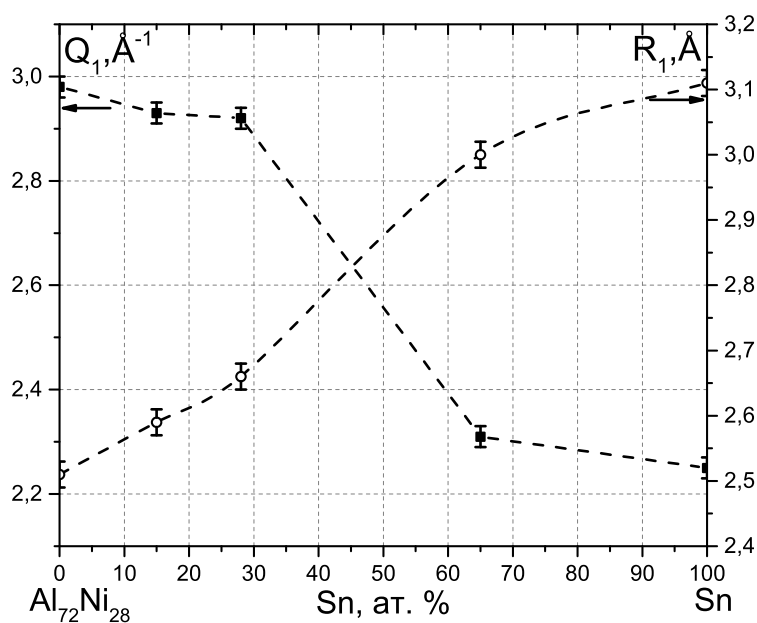


Рис. 3.30. Експериментальні структурні параметри розплавів для перерізу Sn–Al₇₂Ni₂₈

3.5. Al–Fe–Sn

В роботі були досліджені потрійні системи складу Al_{80-x}Fe₂₀Sn_x (де $x = 13, 20, 28, 55$) при температурі 1300 °С, а склад при $x = 20$ — додатково ще при температурі 1500 °С. Отримані криві структурного фактора наведені

на рис. 3.31, відповідні структурні дані наведені в табл. 3.4. Необхідно зазначити, що положення першого максимуму в області збагаченого оловом суттєво зсунуто в область з меншим значенням вектора дифракції, що може пояснюватися збільшенням внеску від мікрогруповань олова, що утворюється в цьому складі, і разом з тим залишається сталим в межах похибки в протилежній області концентрацій. Натомість висота першого максимуму різко зменшується в області вмісту олова 13–28 ат.% і менш повільно в області складу з вмістом 55 ат.%, що можна пояснити також утворенням мікрогруповань олова, проте, враховуючи набагато більшу розсіювачу здатність атомів олова, додавання навіть невеликої частки Sn до бінарних розплавів у цю структуру призводить до суттєвої зміни форми та положення піків на СФ. Закономірно, що зі збільшенням температури, інтенсивність першого максимуму зменшується внаслідок теплового розгруповання атомів, проте положення самого максимуму незмінне.

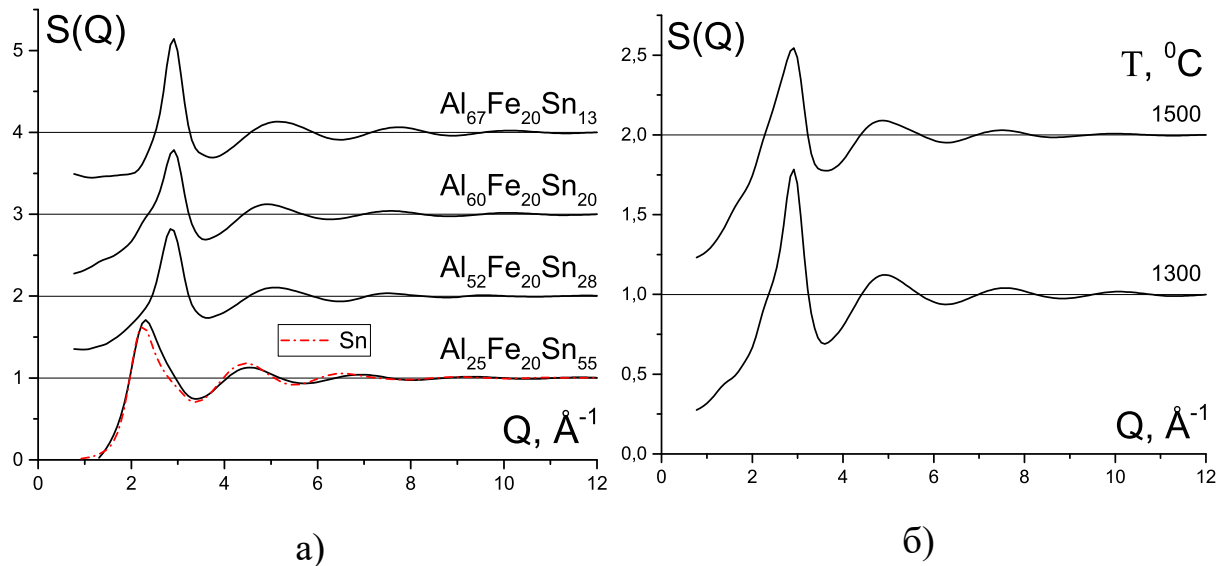


Рис. 3.31. Експериментальні криві структурного фактора для всіх досліджених розплавів при 1300 °С (а) та розплаву $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ при різних температурах (б).

Отримані криві загальної ФПРА з використанням густин, що розраховані на основі густини бінарних розплавів Al–Fe та Al–Sn (табл. 3.4), демон-

Таблиця 3.4

Структурні параметри для розплавів $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$. ρ — густина системи, Q_1 та $S(Q_1)$ — положення та висота першого максимуму СФ, R_1 та $g(R_1)$ — положення та висота першого максимуму і R_{min} — положення першого мінімуму ФПРА.

| Склад | T, °C | ρ , г·см ⁻³ | Q_1 , Å ⁻¹ | $S(Q_1)$ | R_1 , Å | $g(R_1)$ | R_{min} , Å |
|--|-------|-----------------------------|-------------------------|----------|-----------|----------|---------------|
| $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ | 1300 | 4,06 | 2,91 | 2,15 | 2,65 | 2,96 | 3,70 |
| $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ | 1300 | 4,42 | 2,89 | 1,74 | 2,70 | 2,39 | 3,70 |
| | 1500 | 4,30 | 2,88 | 1,55 | 2,75 | 2,06 | 3,85 |
| $\text{Al}_{52}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{28}$ | 1300 | 4,93 | 2,86 | 1,82 | 2,70 | 2,42 | 3,80 |
| $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{55}$ | 1300 | 6,97 | 2,31 | 1,71 | 2,95 | 1,80 | 4,30 |

струють подібну до СФ концентраційну залежність: положення першого максимуму суттєво змінюється лише при сильному збільшенні частки олова у розплаві, що не можна сказати про його висоту, яка різко зменшується на 0,5 відн. од. при переході від 13 до 20 ат.%, майже не змінюється до 28 ат.%, і знову різко зменшується на 0,6 відн. од. при 55 ат.% (рис. 3.32). Характерний наплив, що спостерігається на правій гілці першого максимуму у складів збіднених оловом можна пояснити ефектом обриву при розрахунку цих ФПРА за Фур'є-перетворенням [82] і тому його можна проігнорувати, в той самий час у збагаченому оловом складі спостерігається суттєве розширення першого максимуму (табл. 3.4) і затухання 2-ї та наступних осциляцій, що можна пов'язати також з формуванням мікрогруповань рідкого олова. Закономірно, що при збільшенні температури зменшується висота першого максимуму, але саме положення при цьому залишається сталим.

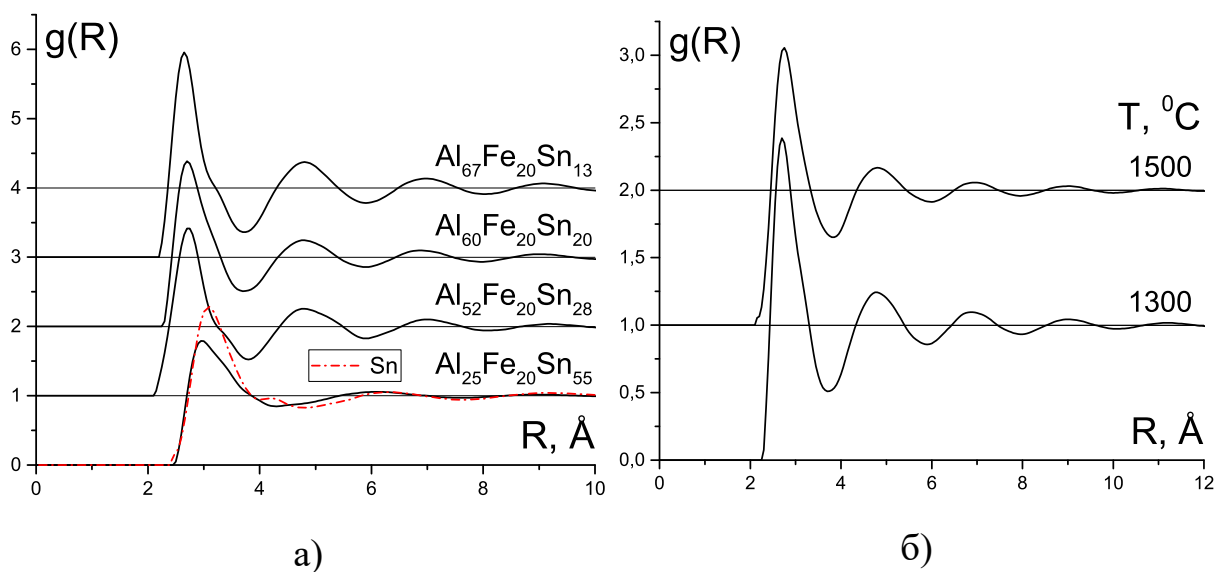


Рис. 3.32. Експериментальні загальні криві ФПРА для всіх досліджених розплавів при 1300 °C (а) та розплаву $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ при різних температурах (б).

3.6. Al–Cu–Sn

В нашій роботі проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплаву складу $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_x$, де x — 13, 20, 28 та 55 ат.% Sn при 1300 °C. Отримані криві $S(Q)$ наведені на рис. 3.33, на яких спостерігається незначне розщеплення першого максимуму на 2 підпіки, за які можна припустити максимуми від мікрогруповань рідкого олова у малокутовій області та залишкового розплаву у висококутовій, що підтверджується зменшенням інтенсивності обох при збільшенні вмісту олова у розплаві, причому швидкість спадання підпику рідкого олова є повільнішим, а при вмісті 13 ат.% 2 підпіки зливаються в один широкий, що можна пояснити високою розсіювальною здатністю атомів Sn. Відповідні структурні параметри наведені у табл. 3.5. На кривих $g(R)$ (рис. 3.34) спостерігається аналогічна картина, де перший максимум розділяється на 2 підмаксимуми, причому інтенсивність лівого підмаксимуму поступово знижується зі зниженням вмісту Al, а правий підмаксимум, що, напевно, належить мікрогрупованням рідкого олова, залишається майже без змін, що свідчить про стабільність мікрогруповань в

широкому концентраційному інтервалі. Також можна помітити зсув положення першого мінімуму ФПРА вправо, що пояснюється внеском від структури рідкого олова. Передпик на кривих СФ для всіх досліджених зразків не спостерігається.

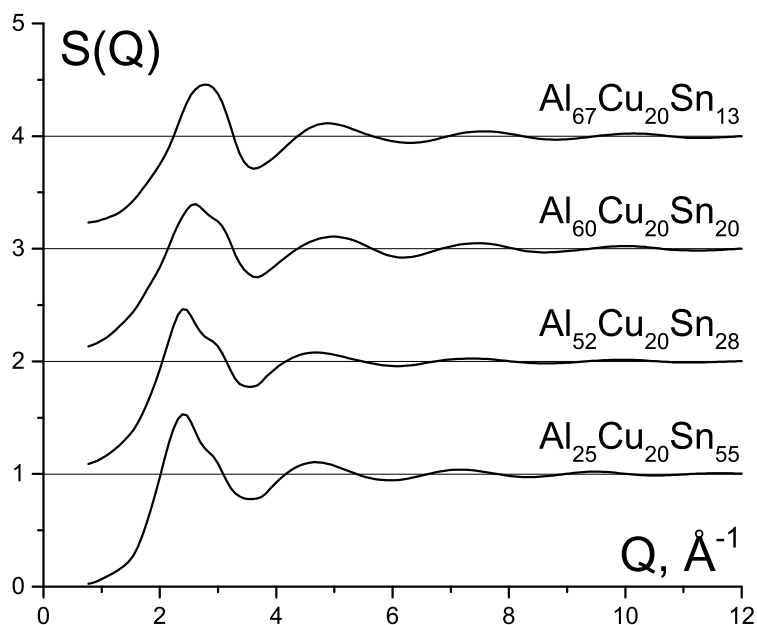


Рис. 3.33. Експериментальні структурні фактори для системи складу $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_x$ при температурі $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 3.5

Структурні параметри розплавів складу $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_x$ при температурі $1300\text{ }^\circ\text{C}$. ρ — густина системи, Q_1 та $S(Q_1)$ — положення та висота першого максимуму СФ, R_1 та $g(R_1)$ — положення та висота першого максимуму і R_{min} — положення першого мінімуму ФПРА.

| Склад | T, °C | ρ , г/см ³ | Q_1 , Å ⁻¹ | $S(Q_1)$ | R_1 , Å | $g(R_1)$ | R_{min} , Å |
|--|--------|----------------------------|-------------------------|----------|-----------|----------|---------------|
| $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{55}$ | 1300±5 | 6,13 | 2,40 | 1,55 | 2,85 | 2,00 | 4,20 |
| | | ±0,02 | ±0,05 | ±0,05 | ±0,05 | ±0,05 | ±0,05 |
| $\text{Al}_{52}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{28}$ | | 4,76 | 2,40 | 1,45 | 2,80 | 1,70 | 4,05 |
| $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{20}$ | | 4,37 | 2,60 | 1,40 | 2,70 | 2,20 | 3,95 |
| $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{13}$ | | 3,94 | 2,80 | 1,45 | 2,70 | 2,25 | 3,85 |

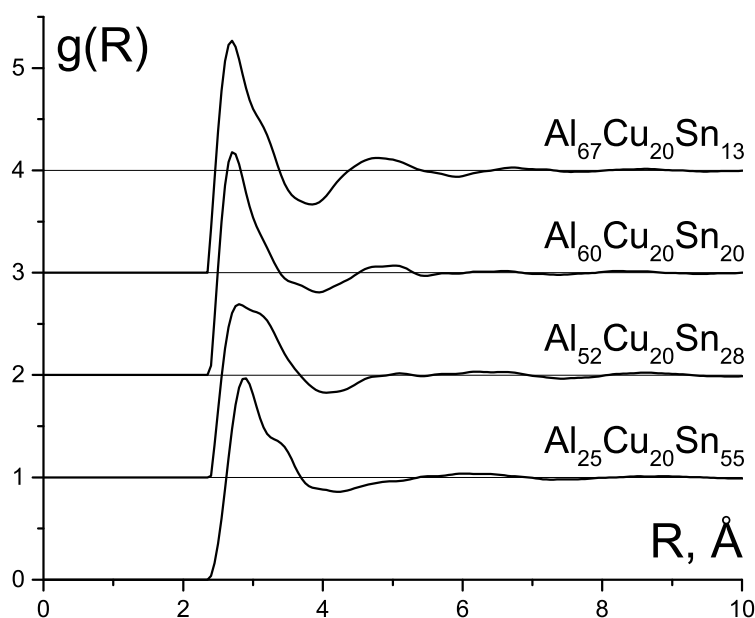


Рис. 3.34. Експериментальні ФПРА для системи складу $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_x$ при температурі $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ ОМК І МД

4.1. Потрійна система Al–Co–Sn

4.1.1. Al–Co. Попередньо в нашій лабораторії проведено експериментальне дослідження структури системи Al–Co та його моделювання методом ОМК [57, 151]. В даній роботі проведено *ab initio* МД моделювання деяких експериментально досліджених розплавів при температурі на 50 °C вище лінії ліквідус. Порівняння ФПРА для модельних та експериментальних даних наведено на рис. 4.1, яке демонструє задовільне узгодження між ними та дозволяє робити адекватні висновки щодо локальної структури розплавів. Як видно на рис. 4.2, МД відображає відмінність кривих СФ для чистого алюмінію і складу Al₉₀Co₁₀, що свідчить про різне структурне угруповання в розплаві, що не спостерігається на протилежній стороні концентраційної осі при переході від розплаву Al_{80,7}Co_{19,3} до чистого Co. Крім того, у малокутовій області замість передпіку спостерігається осциляція, що може свідчити про накладання передпіку і премінімуму, що підтверджується на рис. 4.3, де премінімум на кривій $S_{\text{AlCo}}(Q)$ свідчить про сильну гетероатомну взаємодію (про що вже згадувалося в попередніх роботах), а передпик на $S_{\text{CoCo}}(Q)$ — про сильну кореляцію у розташуванні атомів Co у розплаві, причому тільки у складах де Co є мінорним компонентом. Параметри передпіку у всьому розглянутому діапазоні концентрацій (10–28,6 ат.% Co) стали у межах похибки: положення предпіку $S_{pp} = 1,9 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, його напівширина $\Delta S = 0,3 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, що відповідає відстані кореляції $R_{pp} = 4,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$ та розміру області впорядкування $L = 23 \pm 5 \text{ \AA}$, яке близьке до результатів ро-

боти [57] з $R_{\text{CoCo}} = 4,2 \text{ \AA}$ у щільних металічних кластерах та $R_{\text{CoCo}} = 4,148 \text{ \AA}$ ікосаедричних структур інтерметаліду Al_5Co_2 , проте треба відмітити, що висота цього передпіку набагато вища, ніж те, що дає метод ОМК, тобто формування середнього порядку підтверджується *ab initio* МД.

Аналізуючи парціальні криві ФПРА $g_{\text{CoCo}}(R)$ (рис. 4.4) можна помітити, що положення максимуму суттєво змінюється лише при значному збільшенні Co у розплаві ($2,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ при 80,7 ат.%), а той час як при значному вмісті Al ця величина складає $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ і є незмінною в межах похибки, що відмінно від результатів методу ОМК в роботі [57].

Встановлено, що положення першого мінімуму на парціальних кривих ФПРА $g_{ij}(R)$ дорівнюють 3,8; 3,4 та 3,4 \AA для парціалів Al-Al, Al-Co та Co-Co, відповідно, що залишаються сталими в межах похибки визначення для всіх досліджених розплавів. Отримані значення параметра Уоррена-Коулі наведені в табл. 4.1, де спостерігається суттєве від'ємне значення, що свідчить про сильну гетероатомну взаємодію між Al і Co, яке додатково підтверджу-

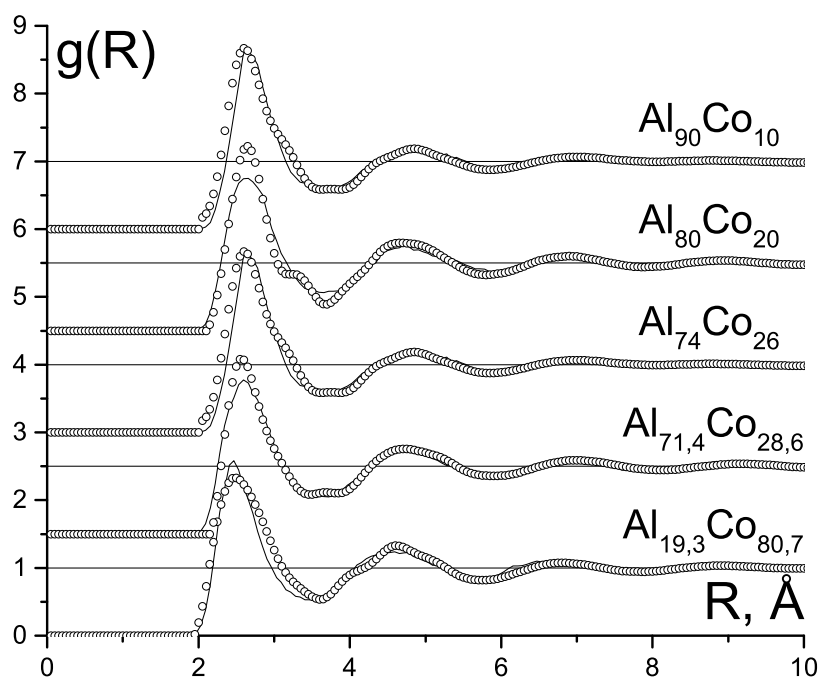


Рис. 4.1. Порівняння МД (—) та експериментальних (○) кривих ФПРА для досліджених складів $\text{Al}_{100-x}\text{Co}_x$ при температурі $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ від лінії ліквідус.

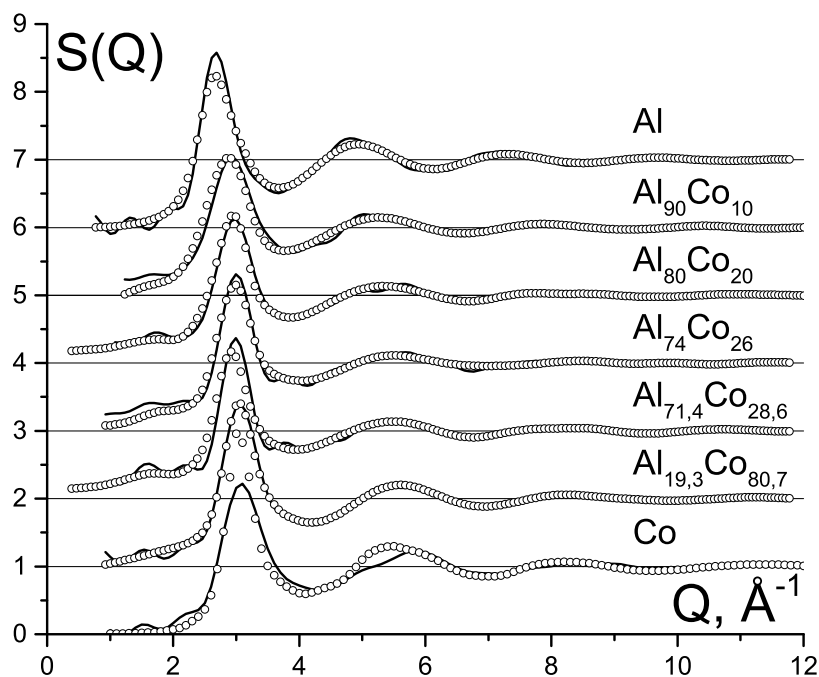


Рис. 4.2. Порівняння МД (—) та експериментальних (○) кривих СФ для досліджених складів $\text{Al}_{100-x}\text{Co}_x$ при температурі $+50\text{ }^\circ\text{C}$ від лінії ліквідус.

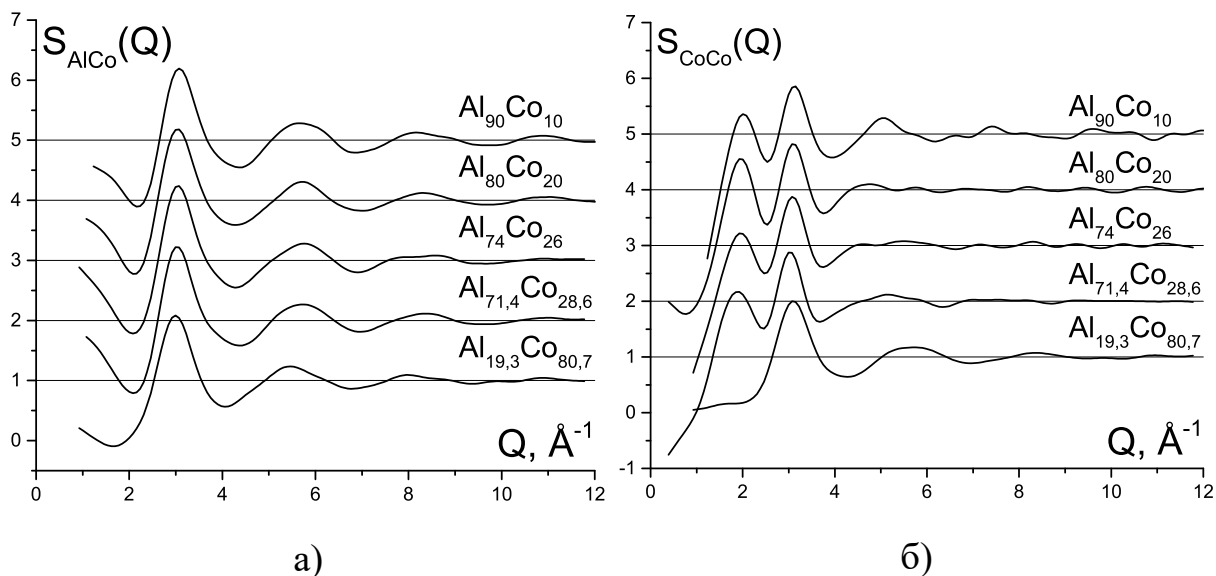


Рис. 4.3. Парціальні СФ $S_{\text{AlCo}}(Q)$ (а) та $S_{\text{CoCo}}(Q)$ (б) для всіх моделей *ab initio* МД.

ється вищезгаданим премінімумом на кривій $S_{\text{AlCo}}(Q)$ та від'ємними значеннями ентальпії змішування (-39 кДж/моль при $\chi_{\text{Co}} = 40$ ат.%, $1727\text{ }^\circ\text{C}$ [152]), проте, на відміну від результатів у роботі [57], не спостерігається (в межах

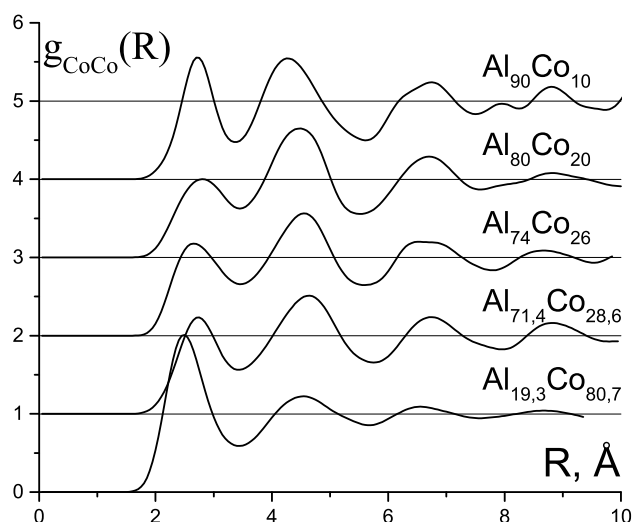


Рис. 4.4. Парціальні криві ФПРА $g_{\text{CoCo}}(R)$ для всіх моделей *ab initio* МД.

похибки $\pm 0,02$) зміна параметрів коефіцієнта сферичності у бінарних системах у порівнянні з чистими металами.

Таблиця 4.1

Параметри Уоррена-Коулі та кількість атомів у складі кластерів щільного пакування для розплавів $\text{Al}_{100-x}\text{Co}_x$ та чистих металів. x — вміст Co , α_p — параметр Уоррена-Коулі, N — кількість атомів у складі відповідних кластерів, Σ — їх сумарна кількість і χ — їх частка до всієї системи.

| x , ат.% | α_p | Тетраедричні | | | | Квартоктаедричні | | | |
|------------|------------|--------------|-------|----------|---------------|------------------|-------|----------|---------------|
| | | N(Al) | N(Co) | Σ | χ , ат.% | N(Al) | N(Co) | Σ | χ , ат.% |
| 0 | 0 | 140 | 0 | 140 | 28 | 64 | 0 | 64 | 12,8 |
| 10 | -0,008 | 34 | 3 | 37 | 7,4 | 38 | 2 | 40 | 8 |
| 20 | -0,042 | 42 | 7 | 49 | 9,8 | 14 | 4 | 18 | 3,6 |
| 26 | -0,030 | 29 | 12 | 41 | 8,2 | 11 | 3 | 14 | 2,8 |
| 28,6 | -0,053 | 21 | 7 | 28 | 5,6 | 17 | 11 | 28 | 5,6 |
| 80,7 | -0,008 | 11 | 67 | 78 | 15,6 | 6 | 25 | 31 | 6,2 |
| 100 | 0 | 0 | 40 | 40 | 8 | 0 | 15 | 15 | 3 |

4.1.2. Al–Sn. На рис. 4.5 показані експериментальні та модельні сукупні структурні фактори розплавів системи Al–Sn при 700 °С як приклад правильного відтворення експериментальних даних за допомогою моделювання ОМК. Також було здійснено моделювання бінарних розплавів *ab initio* МД (рис. 4.6). Парціальні структурні фактори, розраховані за ОМК-моделями розплавів Al–Sn при 700 та 1000 °С, представлені на рис. 4.7. Можна відзначити, що ці структурні фактори демонструють слабку залежність від температури. Парціальна $S_{AlAl}(Q)$ рідкого сплаву $Al_{97}Sn_3$ аналогічний $S(Q)$ рідкого Al (рис. 4.7а, б). Перший пік на $S_{AlAl}(Q)$ слабшає і стає ширшим зі збільшенням вмісту Sn до 20 ат.%. Форма кривих $S_{AlAl}(Q)$ не змінюється для рідких сплавів Al–Sn при ≥ 20 ат.% Sn. Ці парціальні структурні фактори характеризуються слабкими коливаннями, вказуючи на слабкішу часткову ХБП пар Al–Al в розплавах Al–Sn при ≥ 20 ат.% Sn порівняно з розплавами з нижчим вмістом Sn. Парціальна $S_{AlSn}(Q)$ рідких сплавів Al–Sn в діапазоні концентрацій до 13 ат.% Sn відповідає загальному структурному фактору для рідкого Al (рис. 4.7в, г). З іншого боку, $S_{AlSn}(Q)$ з ≥ 35 ат.% Sn дуже схожі один на одного. Ці парціальні структурні фактори також характеризуються слабкими коливаннями.

Положення піків на кривій $S_{SnSn}(Q)$ для рідкого $Al_{97}Sn_3$ такі ж, як і на кривій $S_{AlAl}(Q)$ для рідкого Al (рис. 4.7д, е). Однак коливання на $S_{SnSn}(Q)$ для розплавів $Al_{97}Sn_3$ та $Al_{92}Sn_8$ значно вищі через низький вміст Sn у бінарних розплавах. Ці високі коливання виникають через недоліки методу ОМК. Парціальні структурні фактори $S_{SnSn}(Q)$ недостатньо чітко визначені для розплавів $Al_{97}Sn_3$ і $Al_{92}Sn_8$ через низький внесок пар Sn–Sn в загальний структурний фактор. Загальне значення $S(Q)$ можна обчислити шляхом підсумовування парціальних структурних факторів, помножених на відповідні коефіцієнти, які залежать від концентрації та коефіцієнта атомного розсіювання компонента. Наприклад, коефіцієнти для $S_{AlAl}(Q)$, $S_{AlSn}(Q)$ і $S_{SnSn}(Q)$ дорівнюють 0,547; 0,169; 0,013 для розплаву $Al_{97}Sn_3$ і 0,297; 0,254; 0,054 для розплаву

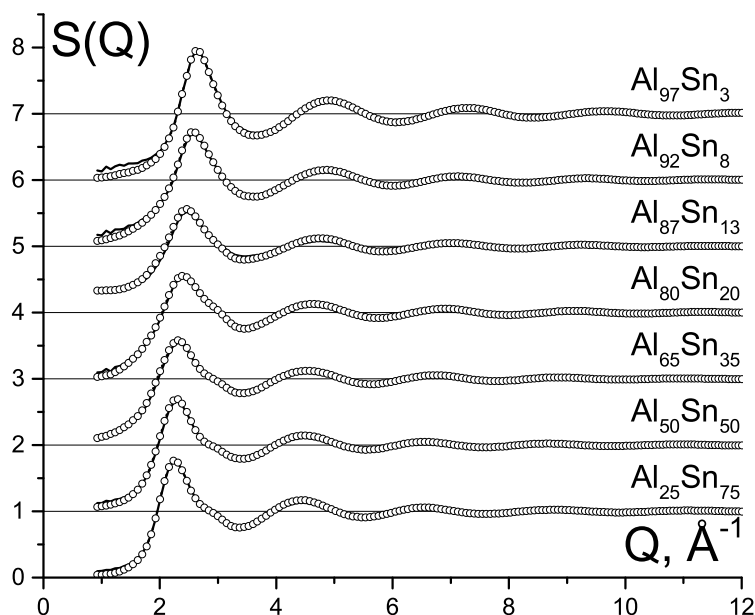


Рис. 4.5. Експериментальний (○) і модельний (—) структурний фактор розплавів Al–Sn, отриманих методом ОМК.

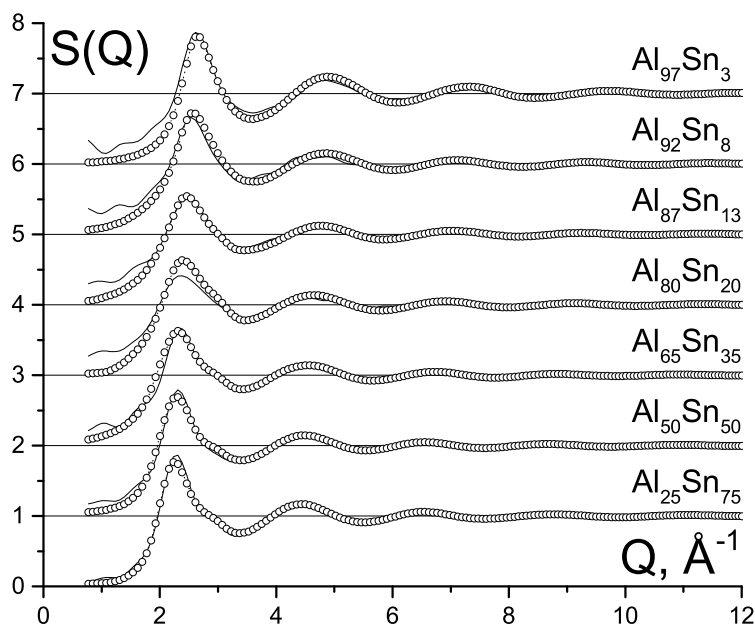


Рис. 4.6. Експериментальний (○) і модельний (—) СФ для всіх досліджених розплавів Al–Sn при 700 °С, отриманих методом *ab initio* МД.

$\text{Al}_{92}\text{Sn}_8$, відповідно. Стабілізація форми кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$ відбувається в діапазоні 20–35 ат.% Sn, стаючи практично ідентичною структурному фактору рідкого Sn для рідких сплавів Al–Sn з вищим вмістом Sn. Слід зазначити,

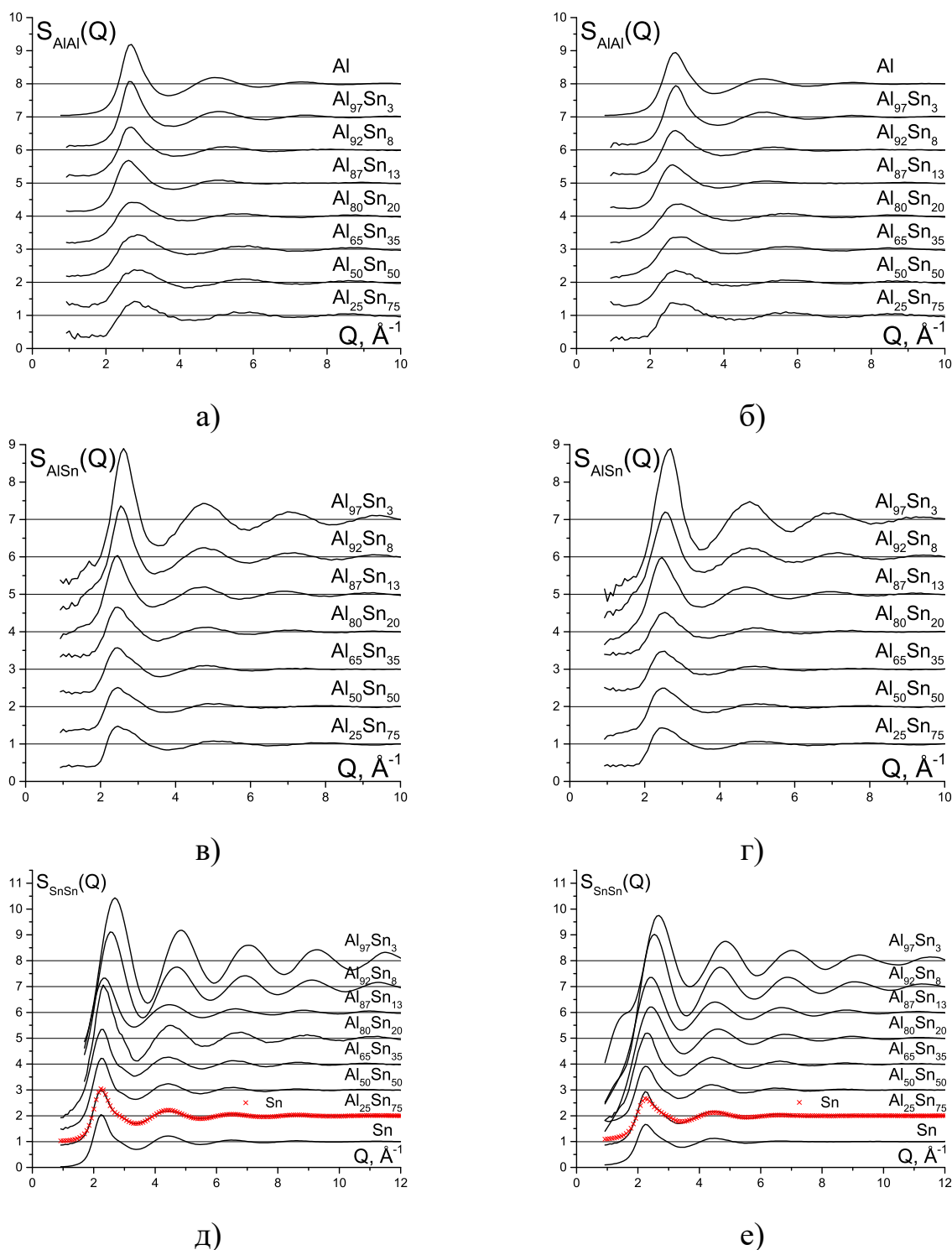


Рис. 4.7. Парціальні структурні фактори $S_{ij}(Q)$ для розплавів Al–Sn при 700 (а, в, д) і 1000 °С (б, г, е), отриманих методом ОМК. × — експериментальна крива чистого Sn.

що підвищення температури не впливає на положення піків на парціальному $S_{ij}(Q)$ і тільки зменшує їх висоту.

Парні кореляційні функції $g_{ij}(R)$, що відповідають парціальному структурному фактору $S_{ij}(Q)$ розплавів Al–Sn при 700 °С, показані на рис. 4.8. Основні зміни часткових парних кореляційних функцій відбуваються зі збільшенням вмісту Sn до 20 ат.%. Порівняння кривих $g_{AlAl}(R)$ підтверджує, що СП розплаву $Al_{97}Sn_3$ аналогічний до рідкого Al. З іншого боку, криві $g_{SnSn}(R)$ бінарних розплавів Al–Sn з вмістом Sn ≥ 35 ат.% мають багато спільного з $g(R)$ рідкого Sn.

Парціальні парні кореляційні функції використані для отримання парці-

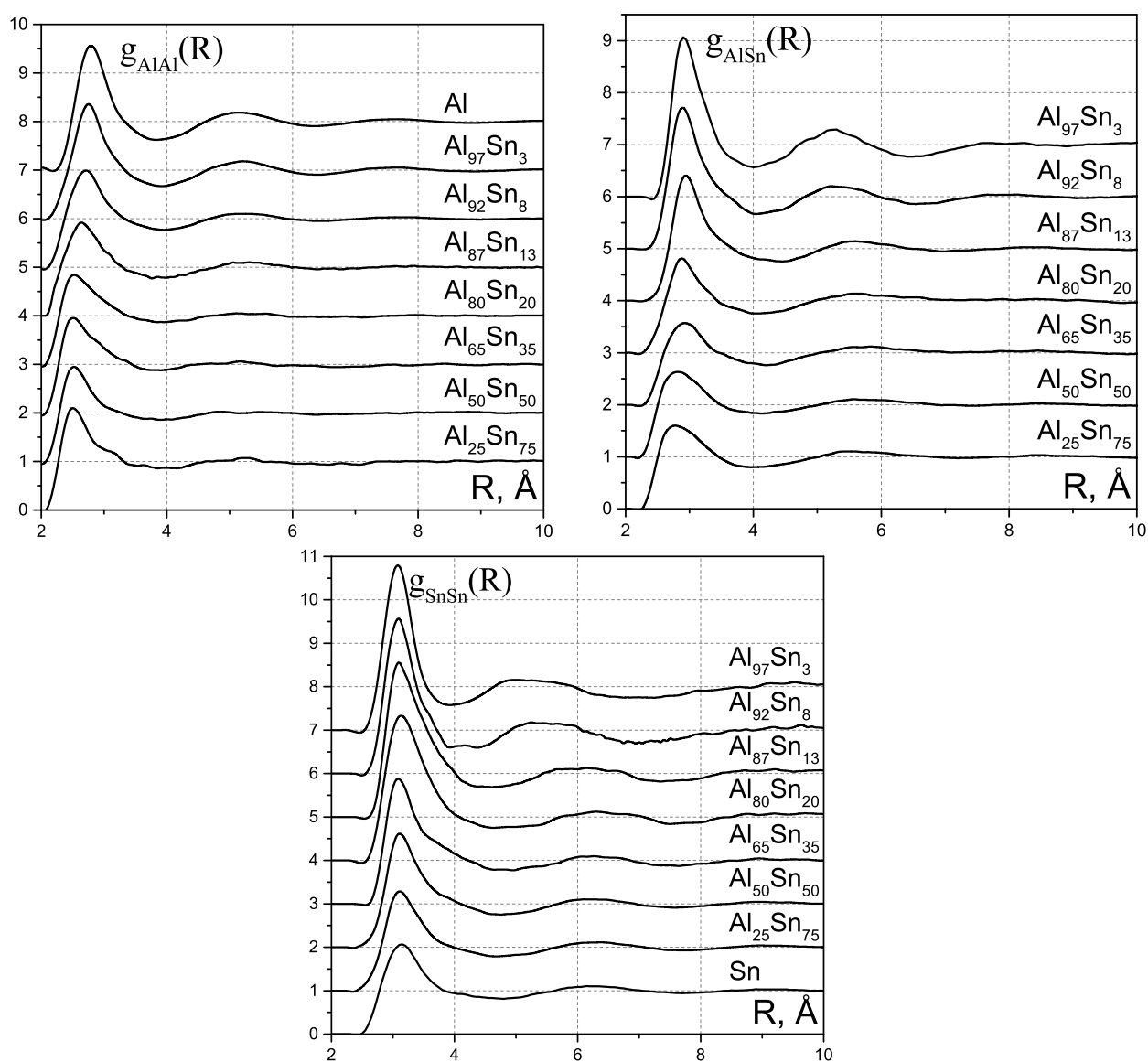


Рис. 4.8. Парціальні ФПРА $g_{ij}(R)$ для розплавів Al–Sn при температурі 700 °С, отриманих методом ОМК.

альних відстаней найближчих сусідів $R_1(ij)$ досліджених бінарних розплавів. Концентраційні залежності $R_1(ij)$ для рідких сплавів Al–Sn при 1000 °C показані на рис. 4.9а. Можна відзначити, що парціальна відстань $R_1(\text{AlAl})$ практично стала в межах експериментальних похибок для всіх досліджених бінарних розплавів. Відстань $R_1(\text{SnSn})$ збільшується з 2,90 до 3,09 Å зі збільшенням вмісту Sn в розплавах до 35 ат.%. Найбільш ймовірні відстані в парах Sn–Sn, а також в парах Al–Al і Al–Sn залишаються постійними в діапазоні концентрацій від 35 до 100 ат.% Sn. Значення $R_1(\text{AlSn})$ у зазначеній концентрації є середнім значенням між значеннями $R_1(\text{AlAl})$ і $R_1(\text{SnSn})$ в межах експериментальної похибки, що вказує на слабку взаємодію в парах Al–Sn. Встановлено, що температура не має суттєвого впливу на парціальні міжатомні відстані, подібно до поведінки загального R_1 (рис. 4.9). Особливий інтерес представляє вплив температури на величину $R_1(\text{SnSn})$, оскільки $R_1(\text{SnSn})$ збільшується в діапазоні концентрацій до 35 ат.% і зменшується в іншому діапазоні концентрацій з підвищенням температури (рис. 4.9б). Теплова поведінка відстаней найближчих сусідів в парах Sn–Sn розплавів Al–Sn типово в першому діапазоні концентрацій і незвично в іншому. Оскільки ці зміни в $R_1(\text{SnSn})$ знаходяться в межах похибки, необхідно провести додаткові дослідження для перевірки спостережуваних даних.

Отримані результати вказують на схожість СП рідкого Al і СП рідкого сплаву $\text{Al}_{97}\text{Sn}_3$. На це вказують майже ідентичні (в межах похибки) значення Q_1 і R_1 , а також схожість кривих $S_{\text{AlAl}}(Q)$, $g_{\text{AlAl}}(R)$, $S(Q)$ і $g(R)$ для рідкого сплаву $\text{Al}_{97}\text{Sn}_3$ з відповідними кривими для рідкого алюмінію. Відхилення структурних параметрів і кривих СФ та ФПРА від таких для рідкого Al більш значні для рідкого сплаву $\text{Al}_{92}\text{Sn}_8$. Отже, можна припустити, що в бінарних розплавах Al–Sn з вмістом Sn ≤ 3 ат.% при обох досліджених температурах утворюється структурно однорідний розчин з СП на основі рідкого алюмінію. У разі бінарних розплавів Al–Si та Al–Ge при 6 ат.% Si та 10 ат.% Ge, відповідно [153, 154], спостерігається гомогенний розчин з СП, аналогічний

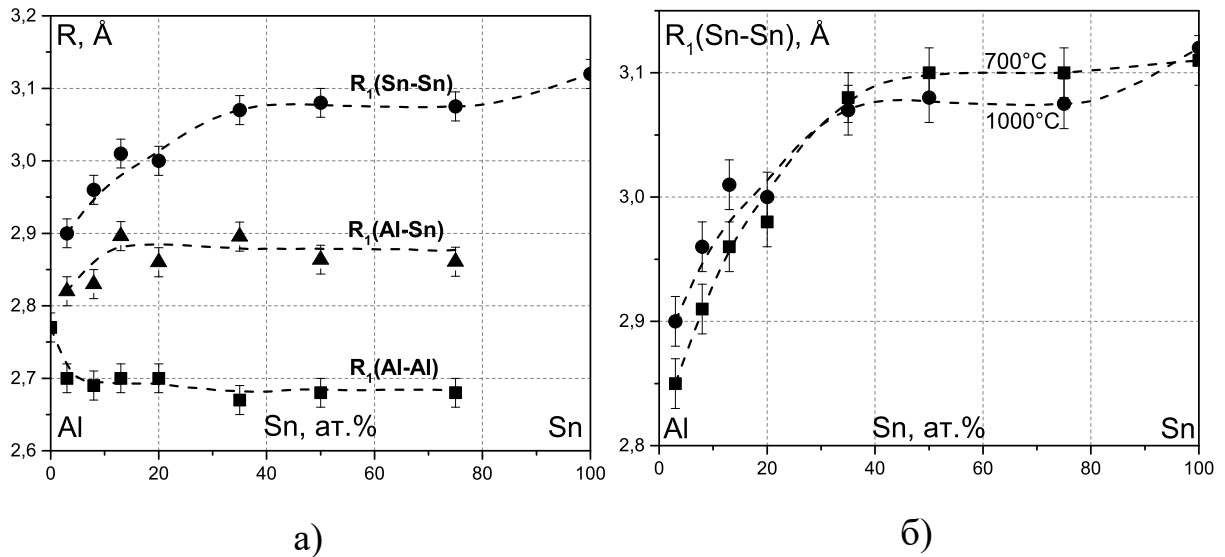


Рис. 4.9. Парціальні $R_1(\text{Al-Al})$ (■), $R_1(\text{Al-Sn})$ (▲), $R_1(\text{Sn-Sn})$ (●) в рідких сплавах Al–Sn при 1000°C (а) і парціальні $R_1(\text{Sn-Sn})$ в розплаві Al–Sn при 700°C (■) і 1000°C (●) (б).

рідкому алюмінію. Таким чином, існування однорідного розчину з СП, подібним до рідкого Al, є загальною особливістю рідких бінарних сплавів Al–X (X — Si, Ge, Sn) з низьким вмістом X. За нашими даними, перехід від однорідного розчину до розчину, в якому починають проявлятися структурні особливості Si (Ge, Sn), відбувається в діапазоні: від 6 до 10 ат.% Si для розплавів Al–Si, від 10 до 20 ат.% Ge для розплавів Al–Ge і від 3 до 8 ат.% Sn для розплавів Al–Sn. З погляду МД, цей діапазон ширший і може досягати 20 ат.% Sn, оскільки *ab initio* більш консервативний з погляду впливу концентрації мінорного компонента на структуру розплаву (рис. 4.10).

Помічено, що збільшення концентрації олова з 3 до 35 ат.% в рідких сплавах Al–Sn викликає безперервне перетворення сумарних значень $S(Q)$ і $g(R)$ (рис. 3.1, 3.2), які стають більш схожими на відповідні криві рідкого олова. На нашу думку, це вказує на утворення атомних кластерів зі структурою, подібною до структури рідкого олова в бінарних розплавах. Даний висновок також підтверджується парціальними кривими $S_{\text{SnSn}}(Q)$ і $g_{\text{SnSn}}(R)$, які набувають форму $S(Q)$ для рідкого олова зі збільшенням вмісту Sn до 35 ат.%

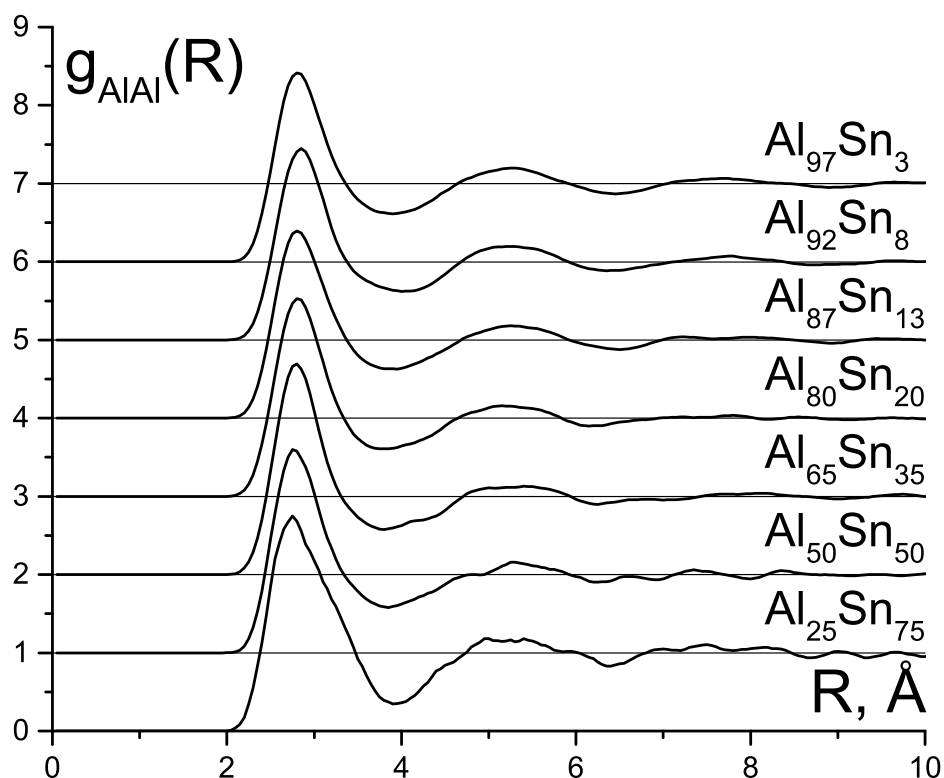


Рис. 4.10. Парціальне ФПРА $g_{\text{AlAl}}(R)$ для всіх досліджених розплавів при $700\text{ }^\circ\text{C}$, отриманих методом *ab initio* МД.

(рис. 4.7 і 4.8). Аналогічні зміни спостерігалися для рідких сплавів Al–Si й Al–Ge, структурні фактори яких демонструють появу асиметрії на висококутовій області і зменшення висоти першого піку зі зменшенням вмісту алюмінію. Це також призводить до поступового згасання всіх коливань, за винятком першого піку на відповідному $g(R)$. Значення СФ і ФПРА для рідких $\text{Al}_{40}\text{Si}_{60}$ і $\text{Al}_{50}\text{Ge}_{50}$ стають аналогічними значенням для рідких Si і Ge, відповідно. Отримані результати інтерпретовані як існування кластерів з СП у рідких Ge та Si [153, 154]. Слід зазначити, що діапазон концентрацій, протягом якого криві $S(Q)$ і $g(R)$ бінарних розплавів набувають характерні риси розплавів елементів IV групи (Si, Ge і Sn), зменшується в ряду Al–Si, Al–Ge, Al–Sn: до 60 ат.% Si, до 50 ат.% Ge і до 35 ат.% Sn, відповідно. Це може бути пояснено тим фактом, що інтенсивність взаємодії Al–X (X = Si, Ge, Sn) в рідких бінарних сплавах зменшується в ряду Al–Si, Al–Ge, Al–Sn згідно з

термодинамічними даними. Зменшення міжатомної взаємодії призводить до інтенсифікації процесу мікросегрегації, що веде до появи атомних кластерів з локальними структурами, подібними рідкому кремнію, германію або олову. Як експериментальні, так і теоретичні результати [155–157] демонструють, що рідкі Si та Ge є низькокоординованими металічними рідинами з вираженим спрямованим зв'язком. Вимірювання дифракції рентгенівських променів рідких Si, Ge при високому тиску [158] показали, що зі збільшенням тиску криві $S(Q)$ і $g(R)$ рідких напівпровідників стають схожими на криві рідкого олова. Це означає, що високий тиск викликає металізацію зв'язків як у рідкому германію, так і в кремнії. У результаті рідкі Si і Ge при високому тиску мають Sn-подібний СП, який характеризується невеликою часткою ковалентних зв'язків. Можна припустити, що структурні відмінності Al–Sn від розплавів Al–Si і Al–Ge також визначаються присутністю ковалентних компонентів у зв'язках Si–Si і Ge–Ge в бінарних розплавах, особливо при низькому вмісті Al.

Значення параметра Уоррена-Коулі для рідких сплавів при досліджуваних температурах показані на рис. 4.11а. Позитивні значення α_p в діапазоні концентрацій від 20 до 75 ат.% Sn вказують на те, що подібні атоми прагнуть бути найближчими сусідами (тобто Sn–Sn, Al–Al), що вказує на тенденцію до розділення компонентів у рідких сплавах. Це узгоджується з ендотермічними властивостями змішування рідких сплавів Al–Sn. Різні експериментальні дані показали ендотермічні інтегральні ентальпії змішування з максимумом ≈ 4 кДж/моль при 43 ат.% Sn [6]. Значення α_p для рідких сплавів $Al_{97}Sn_3$, $Al_{92}Sn_8$ і $Al_{87}Sn_{13}$ близьке до нуля (в межах похибки), що вказує на приблизно випадкове розчинення Al і Sn без будь-якої кластеризації. Слід зазначити, що значення α_p , розраховані для розплавів $Al_{92}Sn_8$ і $Al_{87}Sn_{13}$, погано узгоджуються з сумарним структурним фактором і функцією парної кореляції, які свідчать про наявність атомних кластерів з Sn-подібним СП. Розбіжність між експериментальними результатами та моделюванням може бути поясне-

на неточність методу ОМК при моделюванні бінарних розплавів з низьким вмістом Sn, що збільшує похибки при розрахунку параметра. Можна зазначити, що немає жодних доказів впливу температури на параметри Уоррена–Коулі. В той же час, в методі *ab initio* МД отримані величини α_p знаходяться в межах похибки визначення ($0,003 \pm 0,005$), тому з цього методу зробити висновок про пріоритетність впорядкування у розплавах Al–Sn не є можливим.

$S_{cc}(0)$ для рідких сплавів Al–Sn були розраховані на основі двох наборів експериментальних даних [159] за такими формулами [160]:

$$S_{cc}(0) = C_B a_A / (\partial a_A / \partial c_A)_{T,P,N} \quad (4.1)$$

$$S_{cc}(0) = C_A a_B / (\partial a_B / \partial c_B)_{T,P,N} \quad (4.2)$$

де N — густина частинок, c_A, c_B — атомна концентрація компонентів, a_A, a_B — активність компонентів в рідкому стані.

Розраховані за експериментальними даними значення $S_{cc}(0)$ рідких спла-

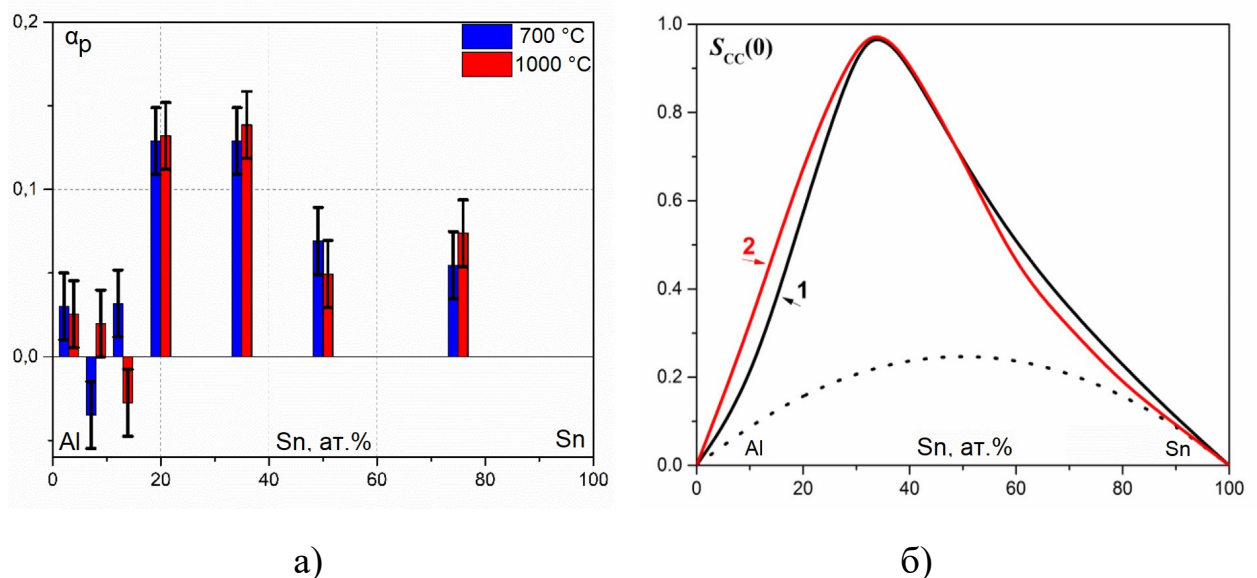
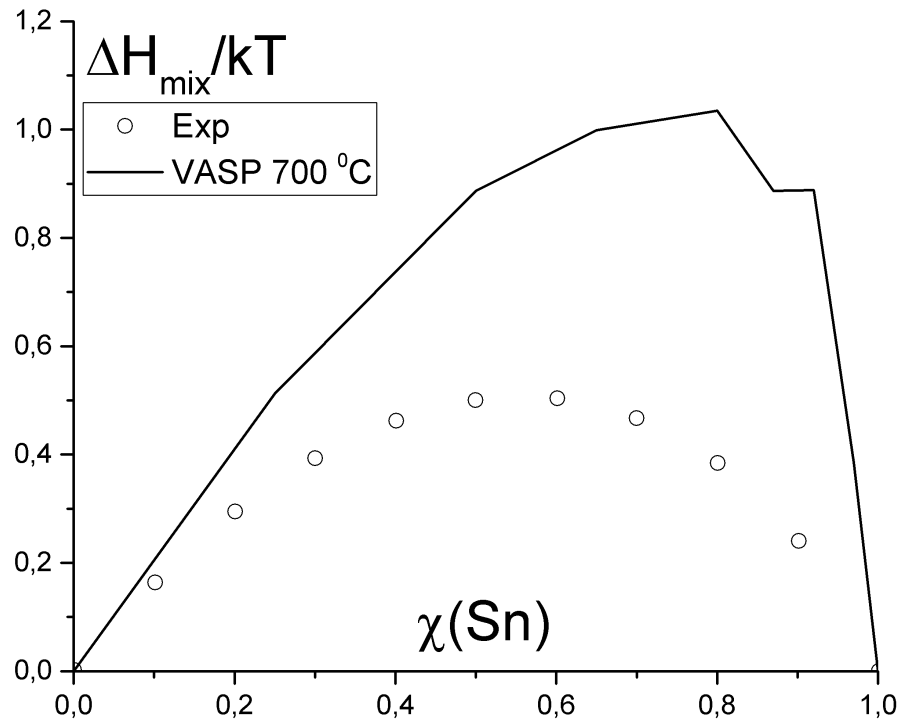


Рис. 4.11. Параметри Уоррена-Коулі α_p (а) при 700 і 1000 °С, та флуктуації концентрації в довгохвильових межах $S_{cc}(0)$ (б) при 700 °С для розплавів Al–Sn, обчислені з експериментальних даних [159] (1, 2). Точками позначені значення $S_{cc}(0)$ для ідеального розчину.

вів Al–Sn при 700 °C наведені на рис. 4.11б. Отримані криві $S_{cc}(0)$ досить схожі між собою, і відхилення можна пояснити помилками в термодинамічних вимірах. Розрахований за експериментальними даними $S_{cc}(0)$ більший порівняно з $S_{cc}(0)$ для ідеального розчину у всьому діапазоні концентрацій, за винятком концентрацій, близьких до чистих компонентів. Наприклад, експериментальний $S_{cc}(0)$ для розплаву $Al_{97}Sn_3$ близький до $S_{cc}(0)$ для ідеального розчину (пунктирна лінія). Це свідчить про те, що розплав $Al_{97}Sn_3$ структурно однорідний, що видно з сумарного структурного фактора і парної кореляційної функції цього розплаву (рис. 3.1 і 3.2). Більший експериментальний $S_{cc}(0)$ вказує на перевагу подібних атомів Al–Al, Sn–Sn для спарювання як найближчих сусідів, що в основному узгоджується з отриманими параметрами α_p Уоррена–Коулі (рис. 4.11а). Як концентраційні залежності α_p , так і $S_{cc}(0)$ вказують на процес сегрегації в бінарних розплавах (від 20 до 75 ат.% Sn) і мають максимум, зміщений в сторону, багату Al. Однак немає доказів випадкового розчинення Al і Sn в діапазоні до 13 ат.% на концентраційній залежності $S_{cc}(0)$.

Метод *ab initio* МД дозволяє крім структурних моделей отримувати термодинамічні властивості, наприклад, ентальпію змішування (ΔH_{mix}), криві якої наведено на рис. 4.12, звідки можна зробити висновок про переоцінку енергетичної взаємодії в розплаві, що приблизно в 2 рази перевищує експериментальні дані.

ОМК-моделі досліджених розплавів аналізували за допомогою діаграми Вороного. Розподіли K_{sph} поліедрів Вороного (ПВ), які містять різні типи атомів у центрі, були розраховані для аналізу щільності пакування атомів. Як згадувалося раніше, високе значення математичного очікування розподілів K_{sph} — $\overline{K_{sph}}$, обчислене з діаграми Вороного, вказує на високу щільність пакування атомів в аналізованій моделі структури. Значення $\overline{K_{sph}}$ для моделей ОМК з рідких сплавів Al–Sn наведені в табл. 4.2. Отримані результати вказують на те, що щільність пакування атомів зменшується зі збільшенням



б)

Рис. 4.12. Порівняння ентальпії змішування для всіх досліджених складів при температурі 700 °С, отриманих методом *ab initio* МД (—), з експериментальними даними [159] (○).

вмісту Sn. Основна зміна значення $[K_{sph}]$ відбувається в діапазоні концентрацій до 20 ат.% Sn, що збігається зі значною зміною форми кривих $S(Q)$, $g(R)$ і значень α_p . Можна зробити висновок, що утворення атомних кластерів зі структурою, подібною до рідкого олова, значно знижує щільність пакування атомів. Аналогічні результати були отримані для рідких сплавів Al–Ge, де основна зміна значення $\overline{K_{sph}}$ спостерігалася в діапазоні концентрацій до 30 ат.% Ge [161]. Отже, процес сегрегації в розплавах має значний вплив на щільність пакування атомів.

Таблиця 4.2

Значення \overline{K}_{sph} , розраховані з діаграми Вороного для моделей ОМК досліджуваних рідких сплавів.

| Склад | \overline{K}_{sph} при 700 °С | | \overline{K}_{sph} при 1000 °С | |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|
| | Al в ПВ | Sn в ПВ | Al в ПВ | Sn в ПВ |
| Al | 0,686 ± 0,003 | – | 0,679 ± 0,003 | – |
| Al ₉₇ Sn ₃ | 0,682 | 0,727 ± 0,003 | 0,669 | 0,725 ± 0,003 |
| Al ₉₂ Sn ₈ | 0,660 | 0,718 | 0,657 | 0,716 |
| Al ₈₇ Sn ₁₃ | 0,664 | 0,709 | 0,652 | 0,707 |
| Al ₈₀ Sn ₂₀ | 0,642 | 0,697 | 0,635 | 0,689 |
| Al ₆₅ Sn ₃₅ | 0,637 | 0,692 | 0,633 | 0,685 |
| Al ₅₀ Sn ₅₀ | 0,623 | 0,688 | 0,631 | 0,678 |
| Al ₂₅ Sn ₇₅ | 0,620 | 0,680 | 0,622 | 0,676 |
| Sn | – | 0,675 | – | 0,667 |

4.1.3. Co–Sn. *ab initio* МД моделювання проводили для складів Co_{100-x}Sn_x (де $x = 0, 8, 16, 24, 32, 40, 50, 67, 80, 90$ і 100 ат.%) в діапазоні температур 650-1600 °С. Порівняння кривих модельного структурного фактору з експериментальними даними, отриманого в нашій лабораторії раніше [37] (рис. 4.13), показало різну картину: для всіх зразків спостерігається співпадіння положень 1-го та 2-го максимумів в межах експериментальної похибки, проте тільки у складів, багатих Sn, спостерігається добре співпадіння по висоті цих максимумів. На нашу думку, це може пояснюватися тим, що ці склади мають високі коефіцієнти самодифузій внаслідок слабшої між-атомної взаємодії, і тому система досягає рівноваги за невелику кількість МД кроків (до 200). Аналогічна ситуація спостерігається і у випадку кривих функцій парного розподілу атомів (ФПРА) (рис. 4.14).

Особливо на кривих ФПРА слід зазначити наявність у складу Co₂₀Sn₈₀ розщеплення на першому максимумі, що, як буде показано далі, виявляється

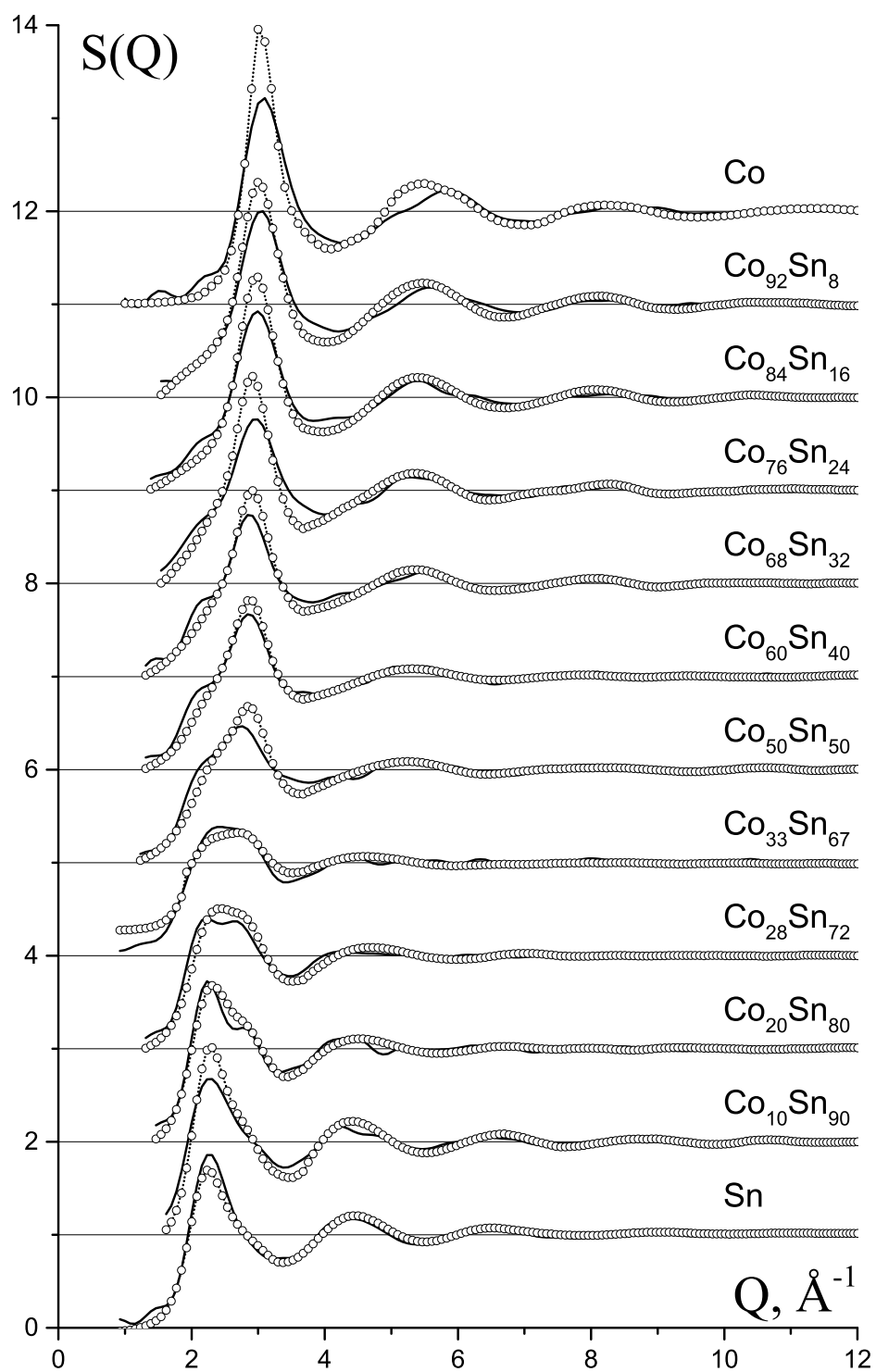


Рис. 4.13. Порівняння експериментальних (○) [37] та МД-моделних (—) кривих СФ для всіх досліджених складів та чистих металів.

через різницю в положенні парціальних кривих і вдалим співвідношенням між компонентами, проте не виявляється на експериментальній кривій: на

нашу думку, це пов'язано з недостатньою кількістю МД кроків і потребує подальшого моделювання.

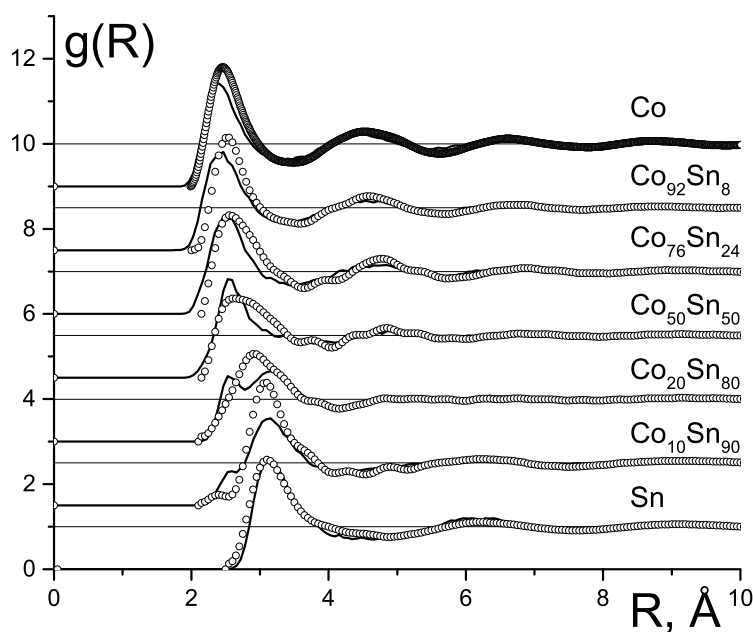


Рис. 4.14. Порівняння експериментальних (○) [37] та *ab initio* модельних (—) кривих ФПРА для деяких досліджених складів та чистих металів.

Аналіз парціальних кривих ФПРА (таб. 4.3) показав, що міжатомна відстань Co–Sn залишається незмінною в межах похибки, що свідчить про сильну міжатомну взаємодію між різними елементами. Так, у розплаві реалізується міжатомна відстань 2,7 Å, що характерна для майже всіх інтерметалідів в цій системі і, на відміну від результатів попередніх робіт, не можна надати перевагу будь-якому з них. Таким чином, можна стверджувати, що в розплавах реалізується певний найбільш вірогідний міжатомних зв'язок, що зберігається при переході в твердий стан і змінюється лише оточення, що визначається відносним співвідношенням елементів у розплаві, і, як наслідок, формує різну кристалічну структуру [162–164]. На модельній кривій для складу $\text{Co}_{20}\text{Sn}_{80}$ спостерігається розщеплення на першому максимумі, що не виявляється на експериментальній кривій. Аналіз парціальних ФПРА показав (рис. 4.15), що дві компоненти розщеплення обумовлені максимумами пар-

ціальних кривих $g_{\text{CoCo}}(R) + g_{\text{CoSn}}(R)$ та $g_{\text{SnSn}}(R)$, співвідношення між якими призвели до цього розщеплення. На нашу думку, збільшення розміру системи та довший час моделювання призведе до перерозподілу висот на парціальних ФПРА і загальна форма ФПРА буде ближчою до експериментальної, проте через брак часу і комп'ютерних можливостей це не вдалося зробити.

Аналіз парціального координаційного числа, параметра Уорена-Коулі (табл. 4.3) для всіх складів демонструє невелике додатне значення параметру майже у всьому концентраційному інтервалі, тобто системі притаманна незначна переважна координація атомів між атомами одного сорту, що узгоджується з $\Delta H_{mix} \approx 0$, всупереч стабільності довжини зв'язків Co-Sn (табл. 4.3), що можна пояснити особливістю квантово-хімічного опису взаємодії між атомами у формалізмі PAW. Ця поведінка цілком відрізняється від системи Al-Co, де спостерігається суттєвий екзотермічний ефект змішування (рис. 3.6), що складає -36 кДж/моль при $\chi_{(\text{Co})} \approx 44$ ат.% і 1670 °C.

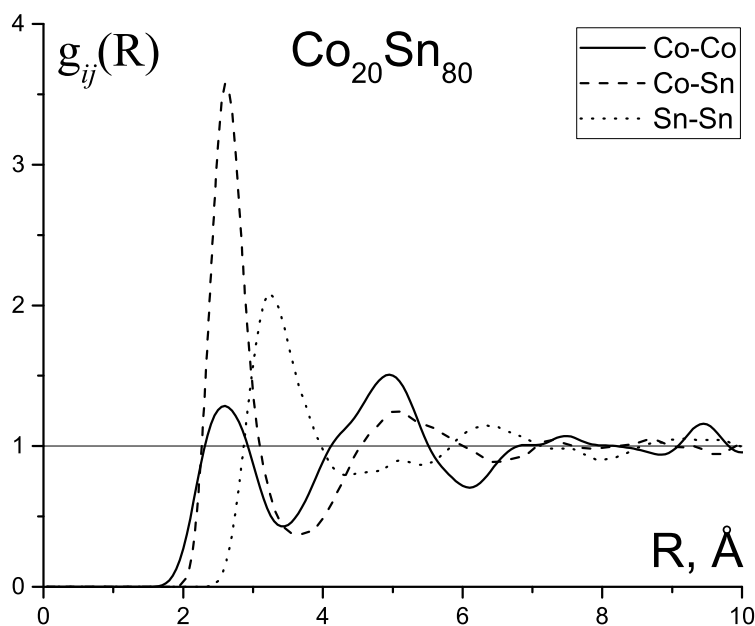


Рис. 4.15. Приклад парціальної ФПРА для розплаву $\text{Co}_{20}\text{Sn}_{80}$ при 900 °C, отриманих методом *ab initio* МД.

Таблиця 4.3

Наймовірніша міжатомна відстань (R_1), коефіцієнти самодифузії (D_{sd}) та параметр Уорена-Коулі (α_p) для всіх модельних розплавів.

| Sn, ат. % | T, °C | $R_{1(\text{CoCo})}$ | $R_{1(\text{CoSn})}$ | $R_{1(\text{SnSn})}$ | $D_{sd}(\text{Co}) \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с (Exp)}$ | $D_{sd}(\text{Sn}) \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с (Exp)}$ | α_p |
|-----------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|---|---|------------|
| 0 | 1530 | 2,46 | – | – | 8,3 (4,1 [165]) | – | – |
| 8 | 1500 | 2,40 | 2,65 | 3,35 | 9,0 | 6,0 | -0,001 |
| 16 | 1400 | 2,45 | 2,70 | 3,35 | 6,9 | 6,5 | 0,026 |
| 24 | 1300 | 2,40 | 2,70 | 3,30 | 7,4 | 5,0 | 0,043 |
| 32 | 1300 | 2,40 | 2,65 | 3,40 | 7,0 | 5,3 | 0,032 |
| 40 | 1300 | 2,45 | 2,65 | 3,45 | 5,7 | 5,0 | 0,037 |
| 50 | 1300 | 2,50 | 2,65 | 3,35 | 8,0 | 6,1 | 0,013 |
| 67 | 1100 | 2,45 | 2,60 | 3,25 | 5,5 | 4,7 | 0,033 |
| 72 | 1050 | 2,50 | 2,60 | 3,20 | 6,3 | 6,2 | 0,004 |
| 80 | 900 | 2,60 | 2,60 | 3,25 | 5,0 | 4,3 | -0,007 |
| 90 | 1000 | 2,50 | 2,60 | 3,20 | 7,0 | 6,2 | -0,012 |
| 100 | 700 | – | – | 3,10 | – | 4,3 (7,4 [166]) | – |

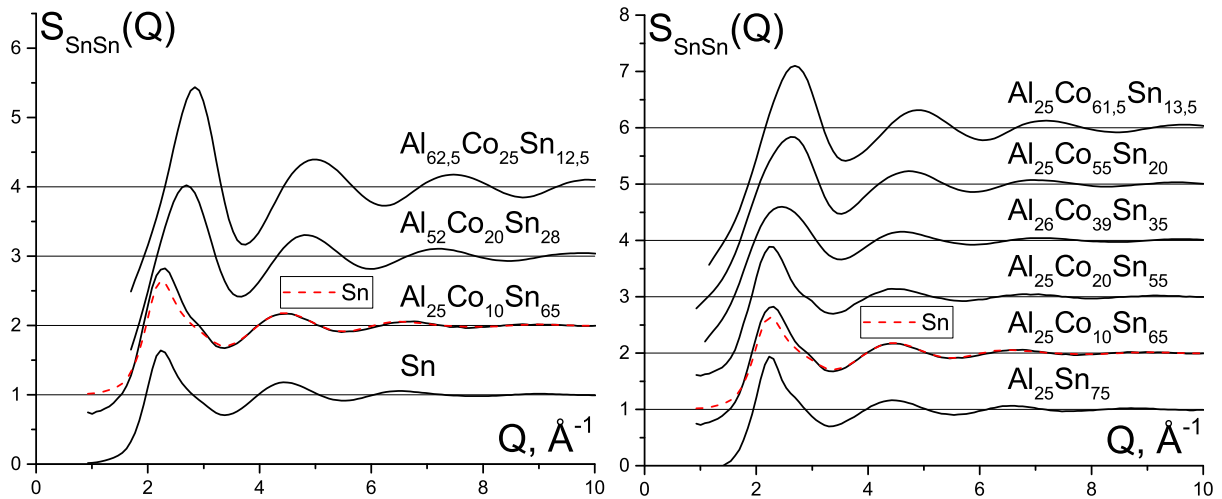


Рис. 4.16. Парціальні СФ $S_{\text{SnSn}}(Q)$ розплавів вздовж перерізів Sn–Al_{71,5}Co_{28,5} (а) та Al₂₅Co_{75-x}Sn_x (б) отриманих методом ОМК.

4.1.4. Al–Co–Sn. Аналіз результату моделювання методом ОМК показав, що структурний стан атомів Sn більш чітко виявляється на парціальних кривих СФ $S_{\text{SnSn}}(Q)$ (рис. 4.16). Аналіз кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$ показує, що при $\chi_{\text{Sn}} < 12$ ат.% атоми Sn рівномірно розподілені в об'ємі розплаву, структура якого визначається пріоритетним впливом гетероатомних взаємодій Al–Co, тобто задіяні у формуванні локального оточення атомів Кобальту. При збільшеному вмісту олова посилюється вплив конкуренції між атомами Al та Sn, що приводить до трансформації форми першого піку, обумовленого формуванням мікроугруповань із структурою рідкого олова в результаті чого при $\chi_{\text{Sn}} \geq 55$ ат.% криві $S_{\text{SnSn}}(Q)$ практично співпадають з СФ рідкого олова. На парціальних кривих парного розподілу атомів $g_{\text{CoSn}}(R)$ для перерізу Al₂₅Co_{75-x}Sn_x також виявляються особливості форми першого піку у вигляді напливу на правій гілці при $\chi_{\text{Sn}} \leq 35$ ат.% з подальшим виродженням в окремий пік ($\chi_{\text{Sn}} \geq 55$ ат.%), положення якого узгоджується з положенням першого піку кривої $g(R)$ рідкого олова (рис. 4.17а), що підтверджує результати отримані при аналізі кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$. Концентраційна залежність парціальних відстаней $R_1(\text{Co-Sn})$ для перерізу Al₂₅Co_{75-x}Sn_x (рис. 4.17б) узгоджується з відповідною залежністю R_1 розплавів з деяким відхиленням в середній

області складів обумовлених внеском в R_1 великих відстаней $R_1(\text{Sn-Sn})$, ініційованих ефектом конкуренції. Додавання олова до розплаву $\text{Al}_{30}\text{Co}_{70}$ приводить, зважаючи на значний вміст кобальту, до формування атомних пар Co-Sn та збільшення R_1 розплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$. Подальше збільшення вмісту олова ініціює ефект конкуренції, що приводить до зростання відмінності значень R_1 та $R_1(\text{Co-Sn})$, обумовленої існуванням мікрогруповань рідкого олова, яка поступово зменшується при $\chi_{\text{Sn}} > 55$ ат. %.

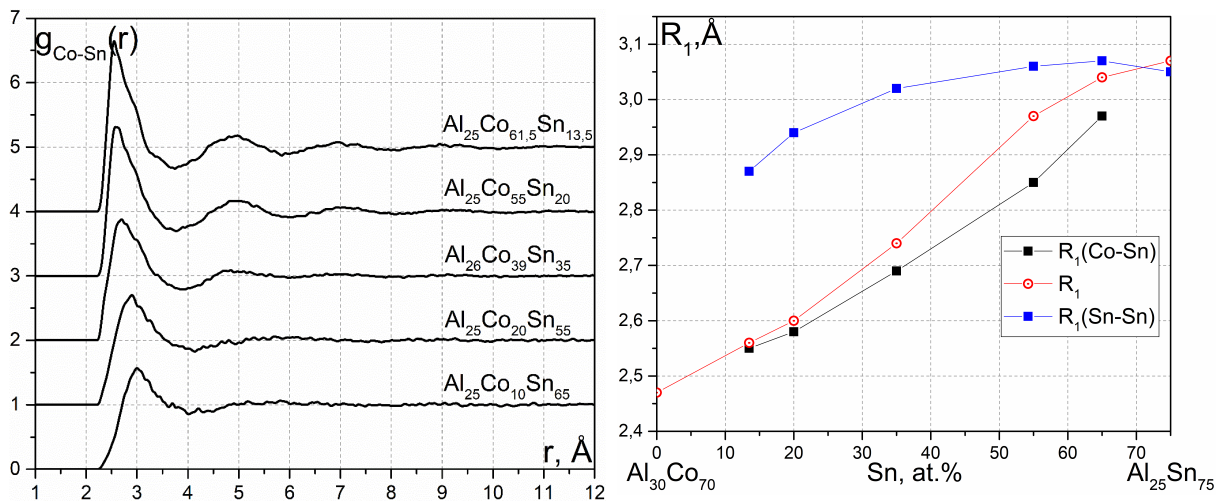


Рис. 4.17. Парціальні криві $g_{\text{Co-Sn}}(R)$ (а) та значення парціальних R_1 (б) розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$ отриманих методом ОМК.

Сумісний аналіз кривих $S_{\text{CoCo}}(Q)$, $S_{\text{AlCo}}(Q)$ та $S_{\text{CoSn}}(Q)$ показує, що в концентраційній області $\chi_{\text{Sn}} \geq 55$ ат. % атоми Co хаотично розподілені в об'ємі розплаву, а їх найближче оточення формується, в основному, атомами Sn , що ідентифікує існування структурно однорідного розчину на основі олова. У зв'язку з цим можна вважати, що структура досліджених розплавів в концентраційному інтервалі $\approx 12 - 55$ ат. % Sn є мікронеоднорідною, а атоми Sn знаходяться у двох структурних станах: «зв'язаному» — у складі локального оточення атомів кобальту та у «вільному» — у складі мікрогруповань із структурою рідкого олова. Результати структурних досліджень корелюють з ентальпією змішування розплавів Al-Co-Sn , розрахованою для всього концентраційного трикутника в рамках моделі регулярного розчину з викори-

станням формалізму Редліха-Кістера-Мугіану [148] (рис. 3.6). З рис. 3.6 видно, що максимальне (за абсолютною величиною), значення ΔH знаходиться поблизу бінарної системи Al–Co, підтверджуючи її значний вплив, і енергетичного фактора в цілому на формуванні структури потрійних розплавів в широкій концентраційній області. Малі екзотермічні значення ΔH при великому вмісті Sn передбачає суттєве зменшення впливу енергетичного фактора, що підтверджується існуванням структурно однорідного розчину на основі Sn, отриманого в наших дослідженнях.

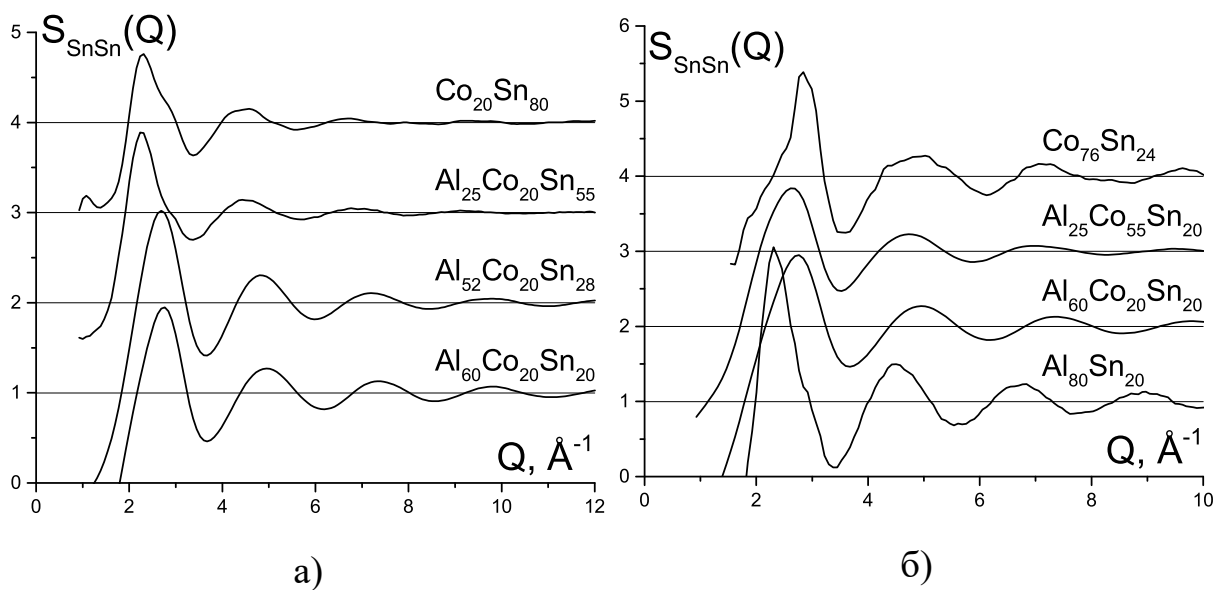


Рис. 4.18. Парціальні структурні фактори $S_{SnSn}(Q)$ розплавів вздовж перерізу $Al_{80-x}Co_{20}Sn_x$ (а) та $Al_{80-x}Sn_{20}Co_x$ (б) отриманих методом ОМК.

Отримані результати для систем складу $Al_{80-x}Co_{20}Sn_x$ підтверджуються особливістю форми першого піку кривих $S_{SnSn}(Q)$ (рис. 4.18а), криві $S_{SnSn}(Q)$ вздовж перерізу $Al_{80-x}Sn_{20}Co_x$ підтверджують мікронеоднорідну структуру потрійних розплавів (рис. 4.18б).

Проведене *ab initio* МД моделювання структури розплавів системи Al–Co–Sn показало хороше узгодження модельних та експериментальних кривих (рис. 4.19), яке чудово співвідноситься при вмісті Al ≥ 52 ат.% та поступово відхиляється у сторону більших значень міжатомних відстаней при збільшенні вмісту Co або Sn: в першому випадку, це можна пояснити, на на-

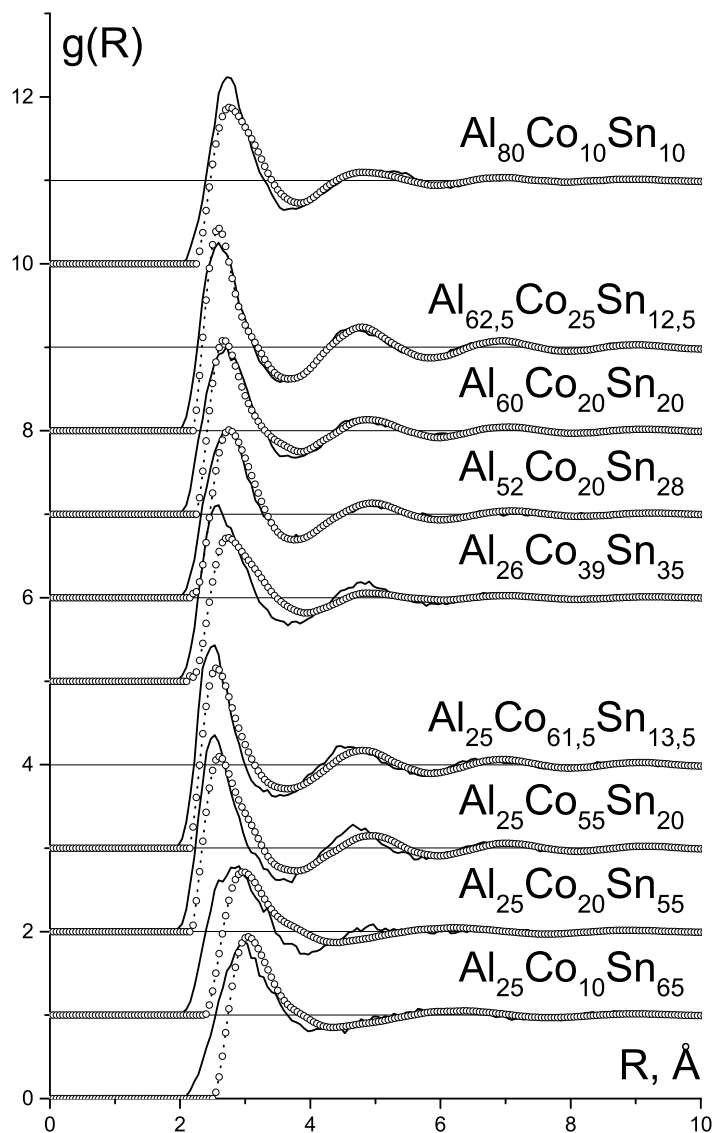


Рис. 4.19. Порівняння експериментальних (○) та модельних (—) кривих ФПРА, отриманих VASP для всіх досліджених розплавів.

шу думку, великою похибкою розрахунку електронної структури рідкого Co у методі *ab initio* МД, що виражається у відсутності будь-якого літературного джерела з вдалим описом експериментальних даних цим методом, проте рідкий кобальт добре описується методом ОМК; в другому — МД моделювання переоцінює енергетику міжатомної взаємодії Co-Sn, що заважає формуванню мікрогруповань чистого олова, і, як наслідок, приводить до появи напливу на менших відстанях на першому максимумі кривої ФПРА. Порівнюючи

парціальні криві $g_{\text{CoSn}}(R)$ методів ОМК (рис. 4.17) та *ab initio* МД (рис. 4.20), можна відмітити характерну „стінку“ в лівій частині першого максимуму, що притаманна багатьом моделюванням ОМК і пов’язана зі спробою максимального наближення атомів до радіусів заданих „жорстких сфер“ з метою кращого опису експериментальних даних, що може не відповідати дійсності, в той час, як у методі *ab initio* МД ці криві схожі одна на одну на всьому перерізі $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$, що свідчить про сталість локального оточення навколо атомів Co та Sn (рис. 4.20) у всьому концентраційному інтервалі.

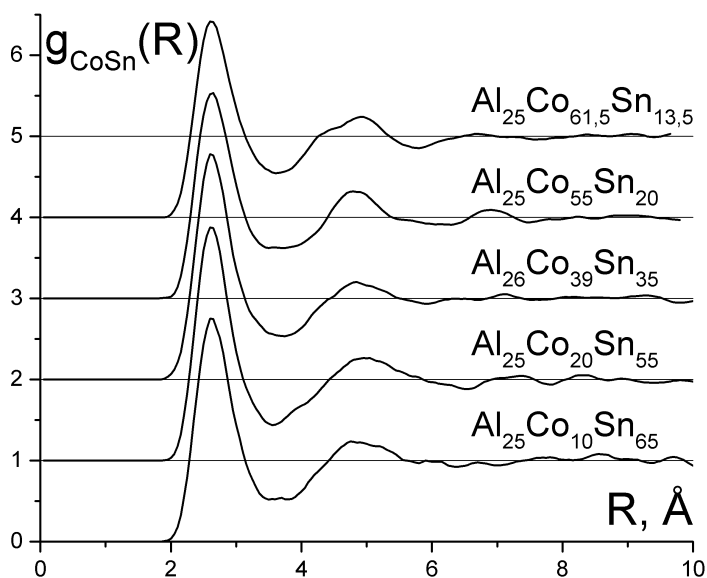


Рис. 4.20. Парціальні криві $g_{\text{CoSn}}(R)$ розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$ отриманих методом *ab initio* МД.

Порівняння парціальних кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$ для різних методів (рис. 4.18, 4.21, 4.22) показало їх подібність за формою, проте висота першого максимуму у *ab initio* МД є меншою, ніж в ОМК, що підтверджує загальну закономірність до формування мікрогрупувань олова, проте внесок від нього менший.

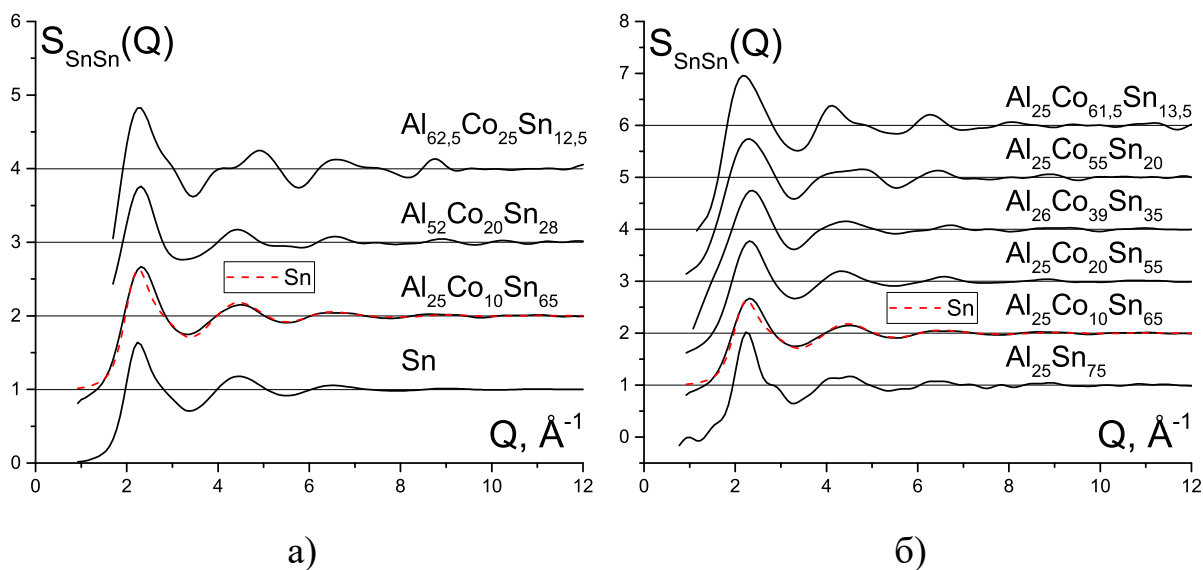


Рис. 4.21. Парціальні СФ $S_{\text{SnSn}}(Q)$ розплавів вздовж перерізів Sn– $\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{28.5}$ (а) та $\text{Al}_{25}\text{Co}_{75-x}\text{Sn}_x$ (б) отриманих *ab initio* МД.

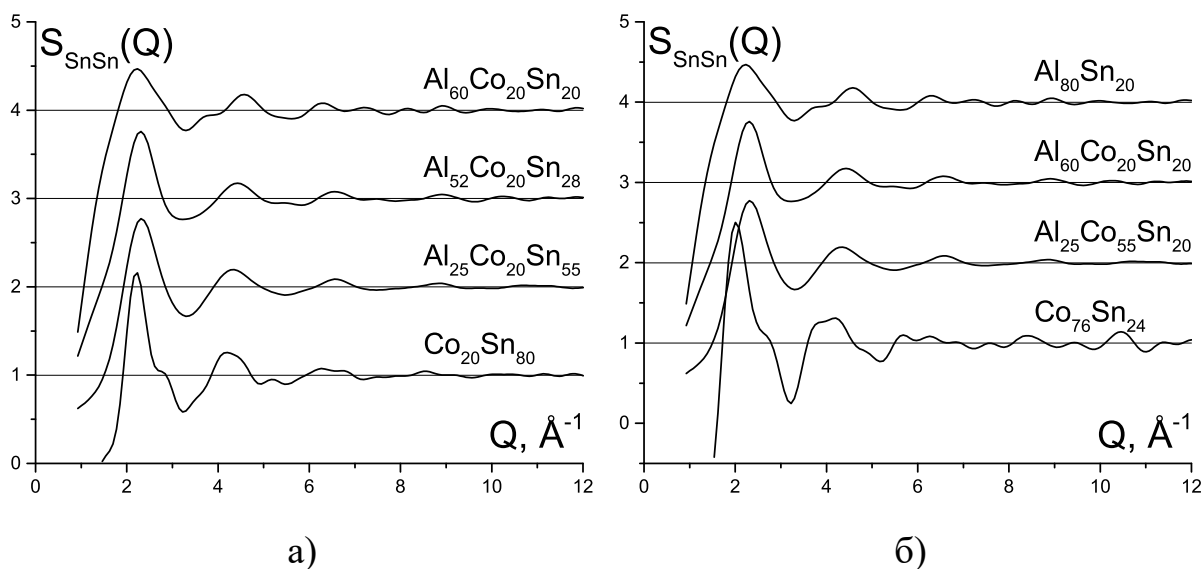


Рис. 4.22. Парціальні структурні фактори $S_{\text{SnSn}}(Q)$ розплавів вздовж перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Co}_{20}\text{Sn}_x$ (а) та $\text{Al}_{80-x}\text{Sn}_{20}\text{Co}_x$ (б) отриманих *ab initio* МД.

4.2. Потрійна система Al–Ni–Sn

4.2.1. Al–Ni. Попередньо система Al–Ni вже досліджувалася в нашій лабораторії і результати рентгенодифракційного дослідження та моделювання за методом ОМК наведено в роботах [79, 132, 137, 151, 167]. В нашій роботі продовжено дослідження цієї системи за допомогою методу *ab initio* МД для складів $\text{Al}_{100-x}\text{Ni}_x$, де x — 10, 18, 25, 32, 40, 75, 90 ат.% при температурі на 50 °С вище лінії ліквідус. Порівняння СФ для отриманих моделей з експериментальними даними наведено на рис. 4.23, що демонструє задовільне узгодження між ними, в тому числі і в області передпіку.

Отримуючи парціальні криві СФ, можна помітити, що передпік виявляється на $S_{\text{NiNi}}(Q)$ та $S_{\text{AlAl}}(Q)$ (рис. 4.24) за умови мінорності того компонента, парціал якого ми розглядаємо, а на $S_{\text{AlNi}}(Q)$ спостерігається премінімум, що є характерною ознакою сильної гетероатомної взаємодії, проте його глибини недостатньо для нівелювання передпіку і тому він залишається на загальній кривій СФ, але враховуючи те, що питома розсіюча здатність Ni більша ніж у Al, то і внесок $S_{\text{NiNi}}(Q)$ у загальний СФ більший і тому у кривих СФ для розплавів збіднених Ni передпік виявляється чіткіше. Параметри передпіку для всіх розплавів, де він чітко спостерігається, складають: положення $S_{pp} = 2,0 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ та напівширина передпіку $\Delta S = 0,3 \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, що відповідає відстані кореляції $R_{pp} = 3,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$ (що також помітно на парціальних кривих ФПРА Ni-Ni (рис. 4.24г) у вигляді наливу на другому максимумі в діапазоні $R = 3,9 - 4,2 \text{ \AA}$) та розміру області впорядкування $L = 25 \pm 5 \text{ \AA}$. Відповідно до роботи [79], поява такої відстані обумовлено утворенням щільного некристалічного пакування у розплаві у вигляді політетраедричних кластерів, проте, на відміну від вищезгаданої роботи, ця властивість характерна не лише для атомів Ni, а й для атомів Al. Аналізуючи парціальні ФПРА, можна помітити, що на відміну від методу ОМК, *ab initio* МД дає сталі в межах похибки ($\pm 0,2 \text{ \AA}$) значення для першого максимуму, що складають 2,8; 2,5 та 2,6 \AA для

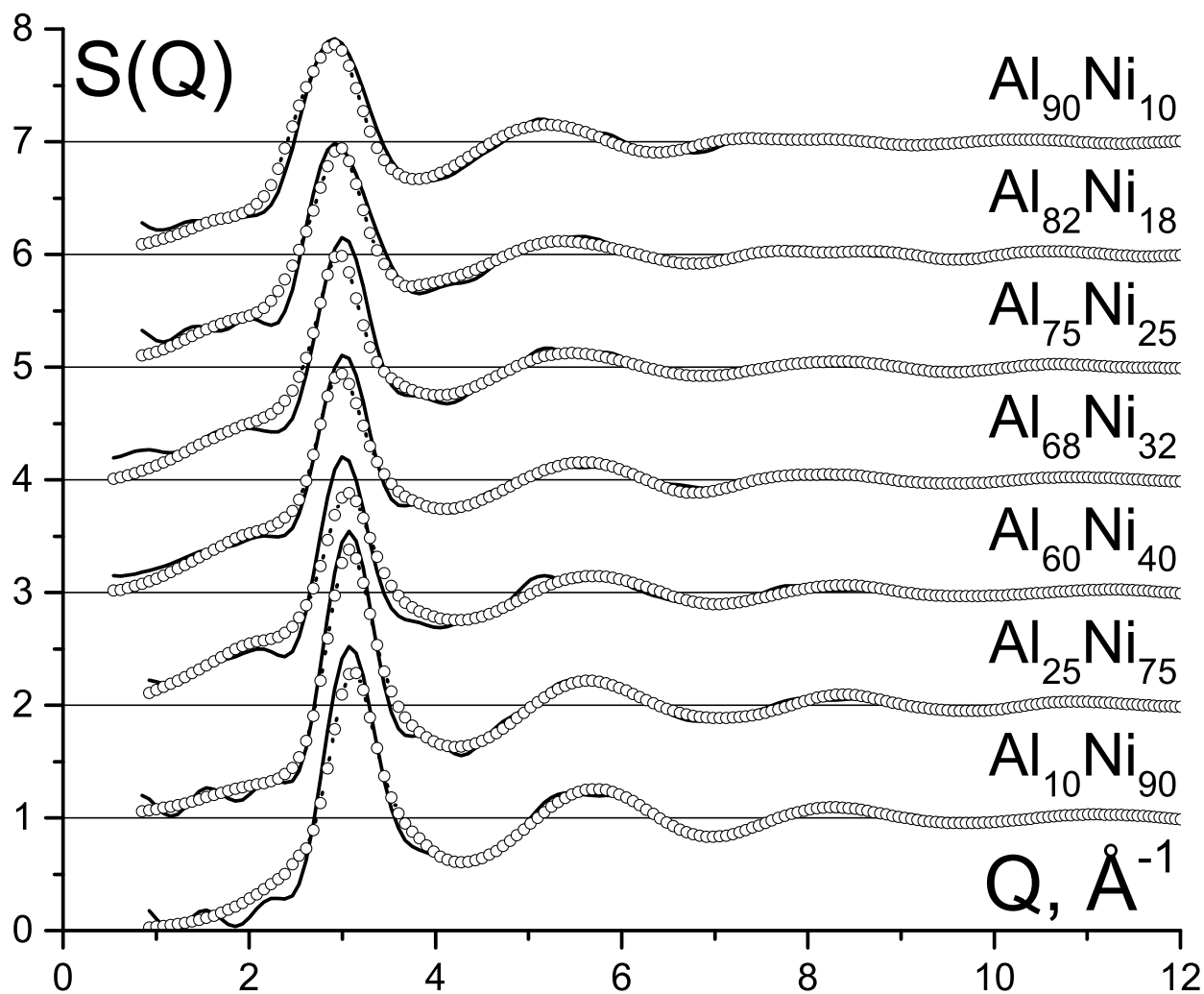


Рис. 4.23. Порівняння експериментальних (○) та *ab initio* МД-модельних (—) кривих СФ для всіх досліджених розплавів системи Al–Ni.

парціалів Al-Al, Al-Ni та Ni-Ni, відповідно. З іншого боку, положення першого мінімуму, що необхідно для розрахунку координаційного числа, для всіх складів складає 3,8; 3,4 та 3,4 Å, відповідно.

Аналізуючи параметр Уоррена-Коулі (табл. 4.4), можна помітити, що його значення від'ємне на всьому концентраційному інтервалі бінарної системи, що також підтверджує сильну гетероатомну взаємодію у розплаві, причому мінімум на цій залежності відповідає складу AlNi_3 , що є однією з фаз з найвищою температурою плавлення [168]. Логічно припустити, що найменше значення α_p буде спостерігатися для складу AlNi , якому відповідає самий ви-

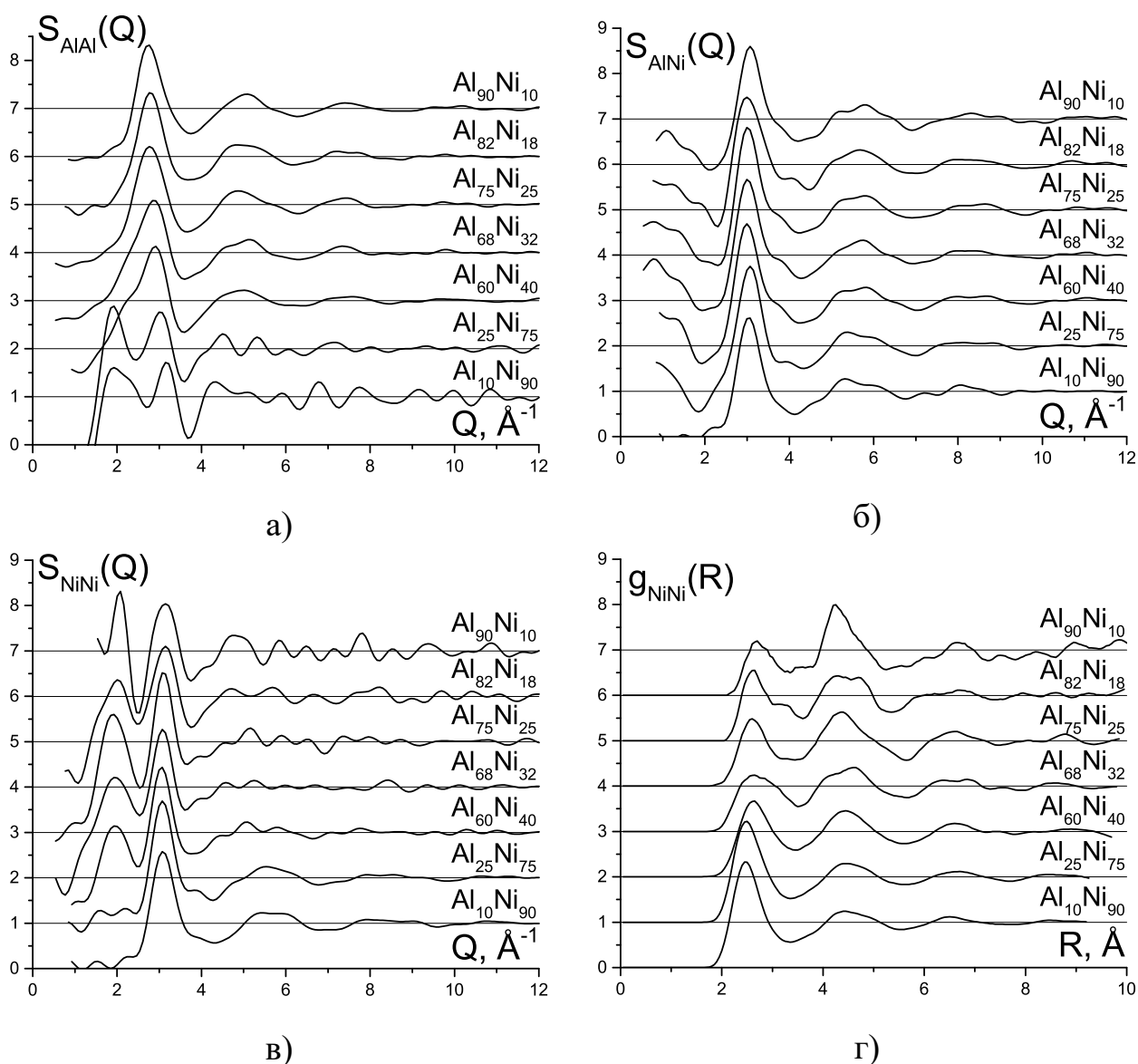


Рис. 4.24. Парціальні СФ для пар Al-Al (а), Al-Ni (б), Ni-Ni (в) та парціальні ФПРА Ni-Ni (г) для всіх досліджених розплавів, отриманих методом *ab initio* МД.

сокоплавкий інтерметалід, проте із-за цієї особливості у розплаві він не досліджувався (т.я. його температура плавлення $1638\text{ }^\circ\text{C}$ вище максимальної температури дослідження приладу у $1500\text{ }^\circ\text{C}$) і тому не моделювався. В той же час, середнє значення коефіцієнту сферичності $\overline{K_{sph}}$ для атомів Ni монотонно збільшується зі збільшенням вмісту Ni, що можна пояснити збільшенням координаційного числа і тому у полієдрів Вороного збільшується кількість граней, а їх площа, відповідно, зменшується, що робить їх більш кулеподі-

бними.

4.2.2. Ni–Sn. Експериментальне дослідження структури розплавів системи Ni–Sn у всьому концентраційному інтервалі при температурі від $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідус разом з моделюванням за методом ОМК проведено в роботі [76]. У нашій роботі ми продовжили дослідження шляхом моделювання структури розплавів складу $\text{Ni}_{100-x}\text{Sn}_x$, де $x = 10; 19,3; 30; 40; 50; 57; 70; 80,5$ та 90 ат.% тільки при температурі на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вище лінії ліквідус методом *ab initio* МД. Порівняння експериментальних та модельних кривих СФ наведено на рис. 4.25. Як видно з наведеного рисунку, криві СФ в цілому добре узгоджуються з експериментальними даними щодо положення максимумів та особливостей першого максимуму, проте недостатньо відображає його висоту, що свідчить тільки про якісне узгодження моделі.

Аналізуючи парціальні ФПРА можна помітити, що починаючи з 30 ат.% Sn крива $g_{\text{SnSn}}(R)$ все більш подібна до кривої рідкого олова (рис. 4.25б), що свідчить про утворення його мікрогруп у розплаві. Крім того, положе-

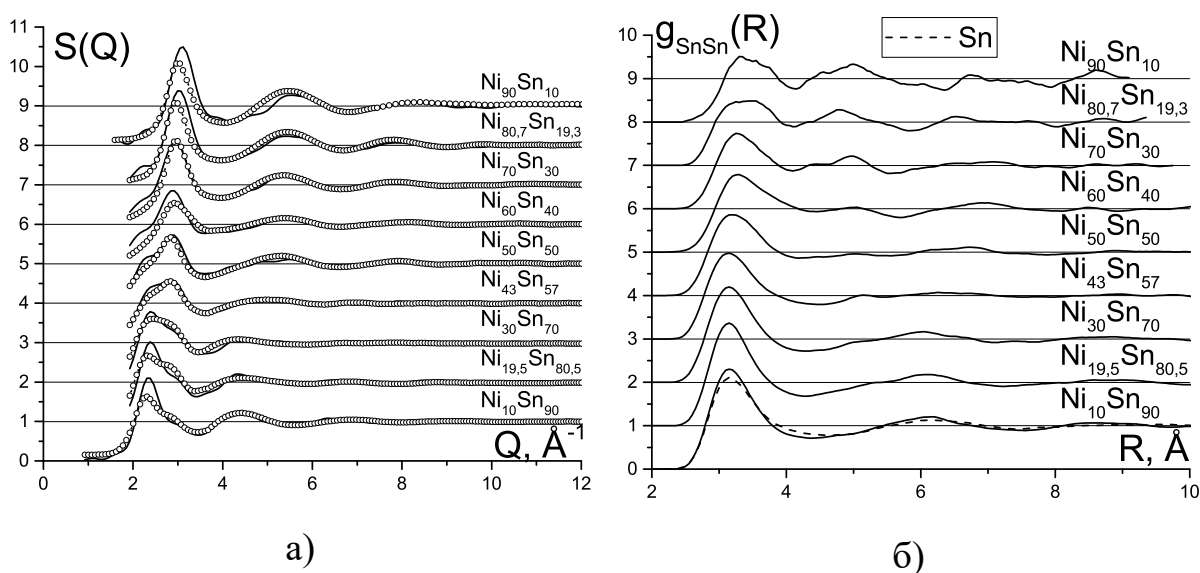


Рис. 4.25. Порівняння експериментальних (○) та отриманих методом *ab initio* МД модельних кривих СФ (а) та парціальні криві ФПРА $g_{\text{SnSn}}(R)$ (б) для всіх досліджених розплавів системи Ni–Sn.

Таблиця 4.4

Параметри локального впорядкування для розплавів $\text{Al}_{100-x}\text{Ni}_x$ при температурі на 50°C вище лінії ліквідус.

| x , ат.% | α_p | Тетраедричні | | | Квартоктаєдричні | | | $\overline{K}_{sph}(\text{Ni})$ |
|------------|------------|--------------|-------|---------------|------------------|-------|---------------|---------------------------------|
| | | N(Al) | N(Ni) | χ , ат.% | N(Al) | N(Ni) | χ , ат.% | |
| 0 | 0 | 140 | 0 | 28 | 64 | 0 | 12,8 | – |
| 10 | -0,025 | 47 | 3 | 10 | 36 | 3 | 7,8 | 0,65 |
| 18 | -0,025 | 56 | 7 | 12,6 | 21 | 2 | 4,6 | 0,65 |
| 25 | -0,029 | 45 | 16 | 12,2 | 23 | 3 | 5,2 | 0,66 |
| 32 | -0,027 | 30 | 17 | 9,4 | 9 | 3 | 2,4 | 0,66 |
| 40 | -0,025 | 14 | 8 | 4,4 | 0 | 0 | 0 | 0,67 |
| 75 | -0,036 | 27 | 77 | 20,8 | 11 | 26 | 7,4 | 0,70 |
| 90 | -0,017 | 9 | 92 | 20,2 | 3 | 32 | 7 | 0,70 |
| 100 | 0 | 0 | 40 | 8 | 0 | 23 | 4,6 | 0,70 |

ння першого максимуму на парціальному ФПРА постійна в межах похибки у всьому концентраційному інтервалі, і складає 2,5; 2,6 та 3,2 Å для пар Ni-Ni, Ni-Sn та Sn-Sn, відповідно. Необхідно відмітити, що ця найбільш ймовірна відстань у інтерметалідах реалізується лише для пари Ni-Sn [76], а для пар Al-Al та Sn-Sn у розплаві ця відстань менша, особливо для останньої, що може свідчити про руйнування направлених ковалентних зв'язків мікрогруповань рідкого олова і формування щільного пакування.

Цікавим є те, що параметр Уоррена-Коулі (табл. 4.5) майже на всьому концентраційному інтервалі має додатне значення, що свідчить про сильну го-моатомну взаємодію, незважаючи на велике значення ентальпії змішування (що досягає -20 кДж/моль при 1277°C і $\chi_{\text{Sn}} = 42$ ат.% [169]), що, на нашу думку, можна пояснити недоліком методу *ab initio* МД, що недостатньо точно описує міжатомну взаємодію з участю атомів Co. Крім того, спостерегається суттєве збільшення вмісту атомів Ni у кластерах щільного пакува-

ння у порівнянні з чистим нікелем, що можна пояснити суттєвим зменшенням температури розплаву навіть при малому додаванні олова, що зменшує теплове розупорядкування атомів і формування ними більш щільного пакування, що нівелюється подальшим збільшенням вмісту Sn, де формуються стабільні високотемпературні інтерметаліди, і тепловий рух руйнує навіть частково-ковалентні зв'язки Sn-Sn. Крім того, спостерігається суттєве зменшення коефіцієнту сферичності для атомів Ni, що можна пояснити зменшенням координаційного числа внаслідок оточення мінорного елемента (Ni, $r_{Ni} = 1,05 \text{ \AA}$ [76]) з меншим атомним радіусом більшим мажорним елементом (Sn, $r_{Sn} = 1,3 \text{ \AA}$ [76]) при збільшенні вмісту останнього.

Таблиця 4.5

Параметри Уоррена-Коулі (α_p), кількість атомів у складі кластерів (N), їх частка у всьому розплаві (χ_T, χ_O) та математичне сподівання коефіцієнту сферичності ($\overline{K_{sph}}$) для модельних структур, отриманих за допомогою *ab initio* МД.

| χ_{Sn} $\pm 0,5$ | $t \pm 5,$ $^{\circ}C$ | $\alpha_p \pm$ $0,005$ | Тетраедричні | | | Квартоктаедричні | | | $\overline{K_{sph}} \pm 0,02$ | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|----------|--------------|------------------|----------|--------------|-------------------------------|------|
| | | | N_{Ni} | N_{Sn} | $\chi_T, \%$ | N_{Ni} | N_{Sn} | $\chi_O, \%$ | Ni | Sn |
| 0 | 1550 | – | 40 | 0 | 8 | 23 | 0 | 5 | 0,70 | – |
| 10 | 1300 | 0,012 | 77 | 4 | 16 | 44 | 5 | 10 | 0,70 | 0,74 |
| 19,3 | 1150 | 0,041 | 95 | 14 | 22 | 58 | 13 | 14 | 0,70 | 0,73 |
| 30 | 1200 | 0,035 | 39 | 11 | 10 | 39 | 17 | 11 | 0,68 | 0,73 |
| 40 | 1300 | 0,047 | 16 | 12 | 6 | 7 | 6 | 3 | 0,66 | 0,72 |
| 50 | 1300 | 0,038 | 11 | 11 | 4 | 13 | 15 | 6 | 0,65 | 0,71 |
| 57 | 1050 | 0,050 | 4 | 3 | 1 | 9 | 7 | 3 | 0,64 | 0,71 |
| 70 | 1000 | 0,015 | 0 | 7 | 1 | 3 | 8 | 2 | 0,62 | 0,71 |
| 80,5 | 800 | -0,014 | 0 | 12 | 2 | 2 | 14 | 3 | 0,61 | 0,70 |
| 90 | 750 | –* | 0 | 13 | 3 | 0 | 16 | 3 | 0,59 | 0,69 |
| 100 | 700 | – | 0 | 20 | 4 | 0 | 28 | 6 | – | 0,69 |

4.2.3. Al–Ni–Sn. Для всіх досліджених розплавів проведено моделювання структури методами ОМК та *ab initio* МД, результати у вигляді модельного СФ яких порівнюються з експериментальними даними на рис. 4.26 та 4.27, відповідно. Порівнюючи ступінь узгодженості між результатами методу ОМК та МД, можна зробити висновок, що метод ОМК краще описує експериментальні дані, проте результат МД є більш фізично обґрунтований внаслідок коректного опису енергетики міжатомної взаємодії, тому, в подальшому, ми зробимо акцент на результати методу ОМК, згадуючи про МД тільки коли він дає суттєво відмінний результат.

Результати моделювання структури досліджених розплавів вздовж перерізів $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$, $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$ та $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ методом Оберненого Монте Карло у вигляді парціальних структурних факторів $S_{\text{AlAl}}(Q)$, $S_{\text{SnSn}}(Q)$ наведені на рис. 4.28-4.30. Очевидним є факт формування мікрогруповань рідкого олова при його вмісті більше 50 ат.%, а також відносна стабільність просторової кореляції між атомами алюмінію при $\chi_{\text{Sn}} < 43$ ат.% , що може бути пов'язана з високою енергетикою міжатомних взаємодій в парах Ni–Al. При $\chi_{\text{Sn}} > 50$ ат.% просторове розташування атомів Al визначається характером розподілу атомів Sn, що ідентифікує існування структурно однорідного розчину на основі олова. Очевидним є і той факт, що при малому вмісті просторове розташування атомів олова визначається енергетикою взаємодій Ni–Sn, тобто атоми олова перебувають у „зв'язаному“ стані, що найбільш чітко виявляється у формі та положенні першого піку кривої $S_{\text{SnSn}}(Q)$ розплаву $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$ (рис. 4.30). Складна форма першого піку кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$ підтверджує мікронеоднорідну структуру розплавів $\text{Al}_{52}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_{28}$ та $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{32}\text{Sn}_{43}$ (рис. 4.29-4.30).

Метод МД дає майже подібні форми кривих, проте на парціальних $S_{\text{SnSn}}(Q)$ висота першого максимуму тим більша, чим більший вміст Sn у розплаві (рис. 4.31а), що можна пояснити більшою здатністю до структуроутворення атомів Sn без формування окремих мікрогруповань чистого олова, не

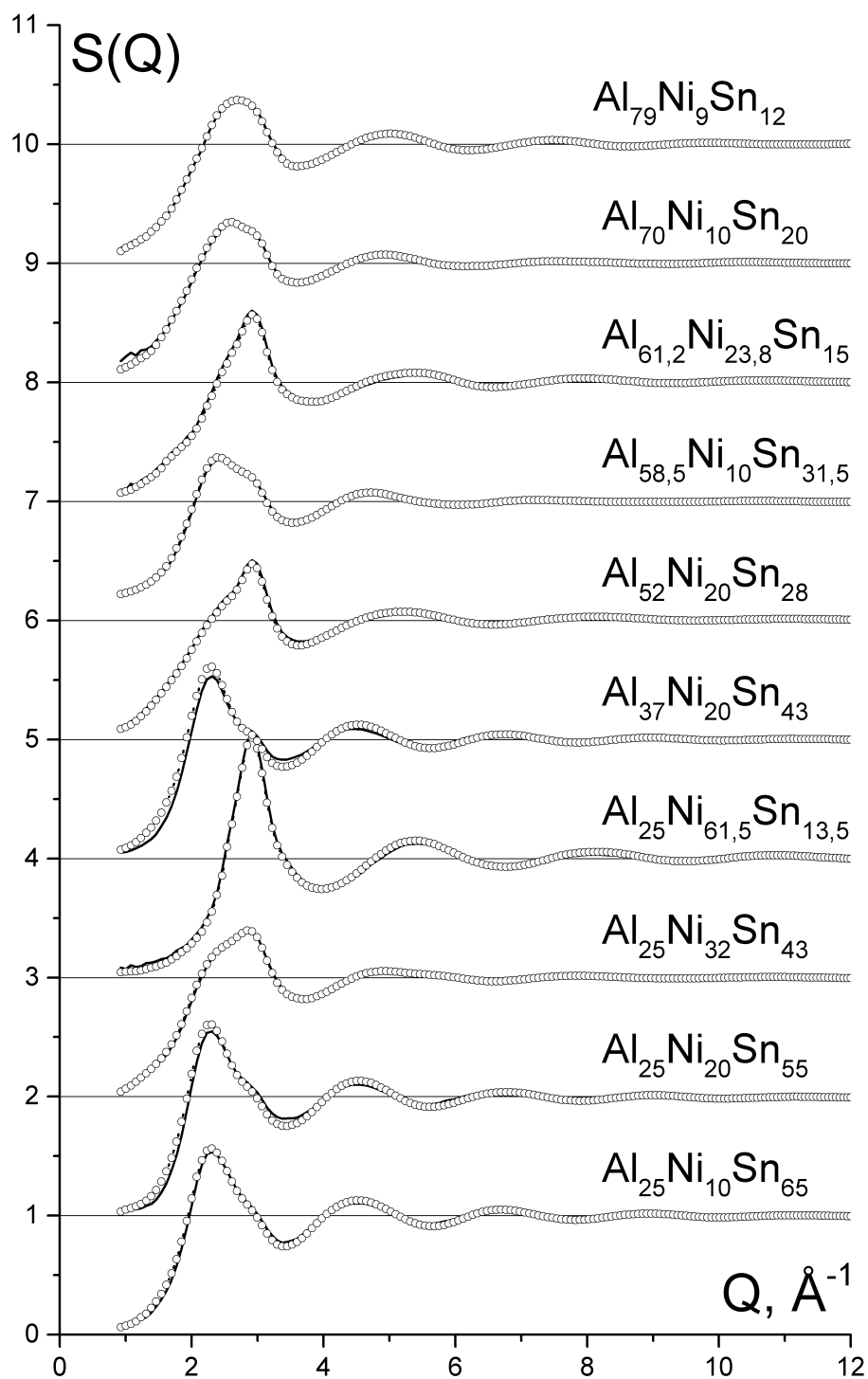


Рис. 4.26. Порівняння експериментальних (○) та модельних СФ (—), отриманих методом ОМК.

виключаючи вплив атомів Al та Ni між ними, проте, на $S_{AlAl}(Q)$ можна спостерігати розщеплення першого максимуму (рис. 4.31б), що, на нашу думку,

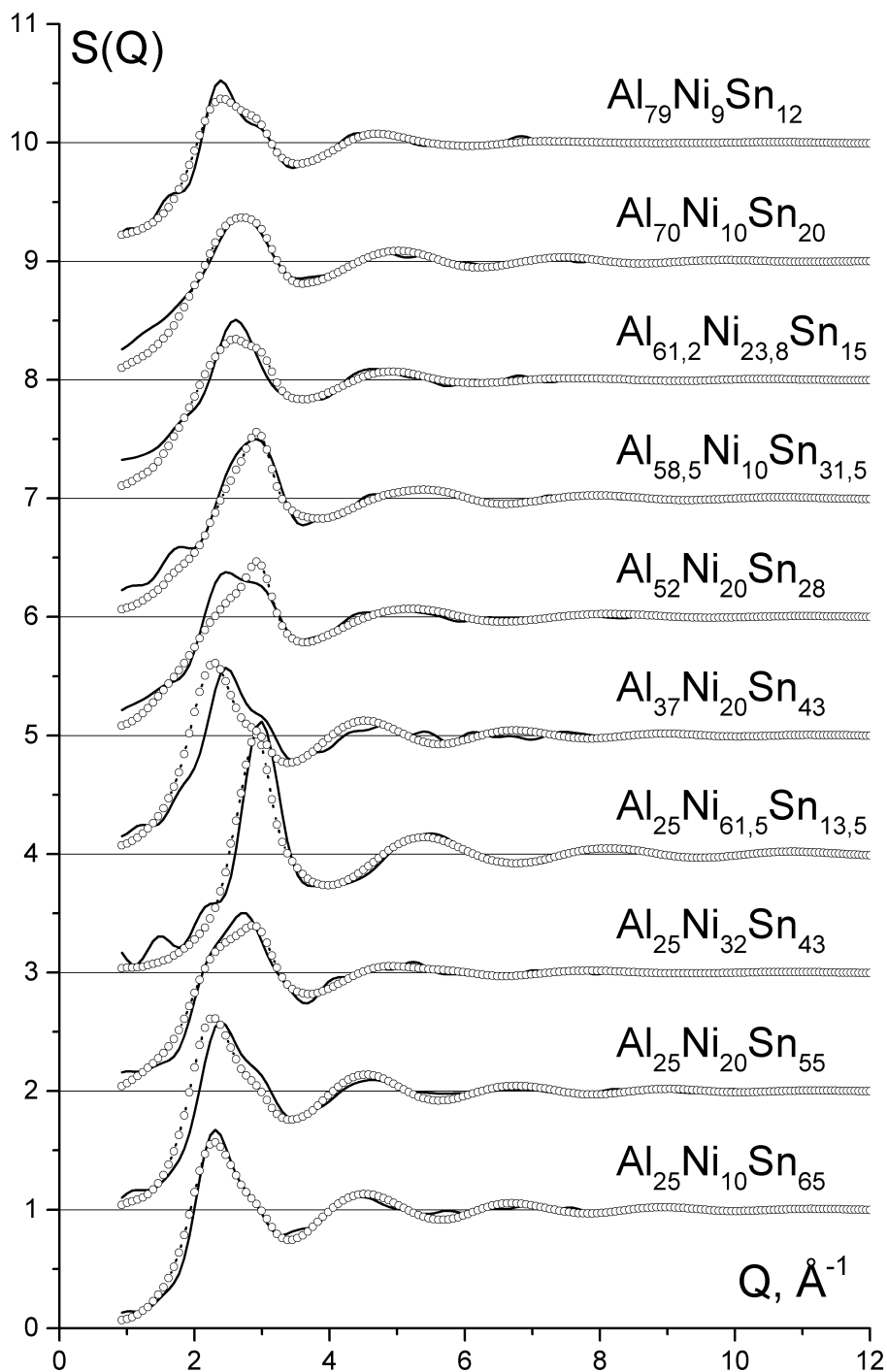


Рис. 4.27. Порівняння експериментальних (○) та модельних СФ (—), отриманих методом МД.

може пояснюватися накладанням фактору низького вмісту у розплаві на малу кількість атомів (500) в самій модельній комірниці. Треба відмітити, що опис експериментальних кривих СФ для системи Al–Ni–Sn відбувається краще,

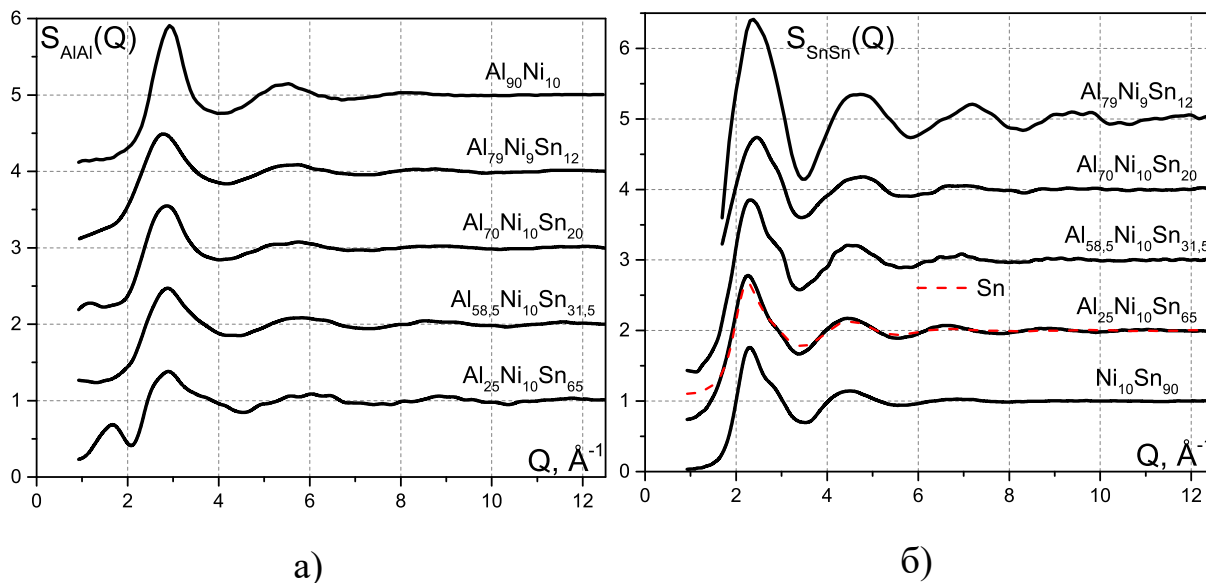


Рис. 4.28. Парціальні криві структурного фактору Al-Al (а) та Sn-Sn (б) для перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ отриманих методом ОМК.

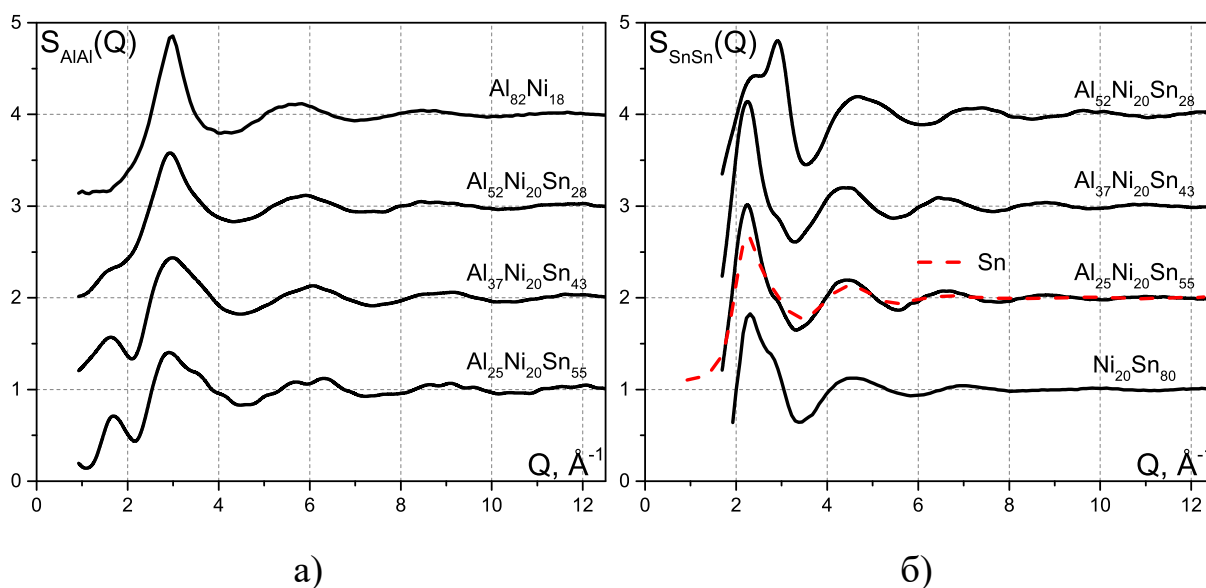


Рис. 4.29. Парціальні криві структурного фактору Al-Al (а) та Sn-Sn (б) для перерізу $\text{Al}_{80-x}\text{Ni}_{20}\text{Sn}_x$ отриманих методом ОМК.

ніж для Al-Co-Sn, що, на нашу думку, можна пояснити кращим описом розплаву чистого Ni [170] у порівнянні з розплавом чистого кобальту, для якого немає літературних даних.

Складна форма першого піку кривих $S_{\text{SnSn}}(Q)$ (рис. 4.32а) та її залежність від концентрації вказує на мікронеоднорідну структуру розплавів вздовж пе-

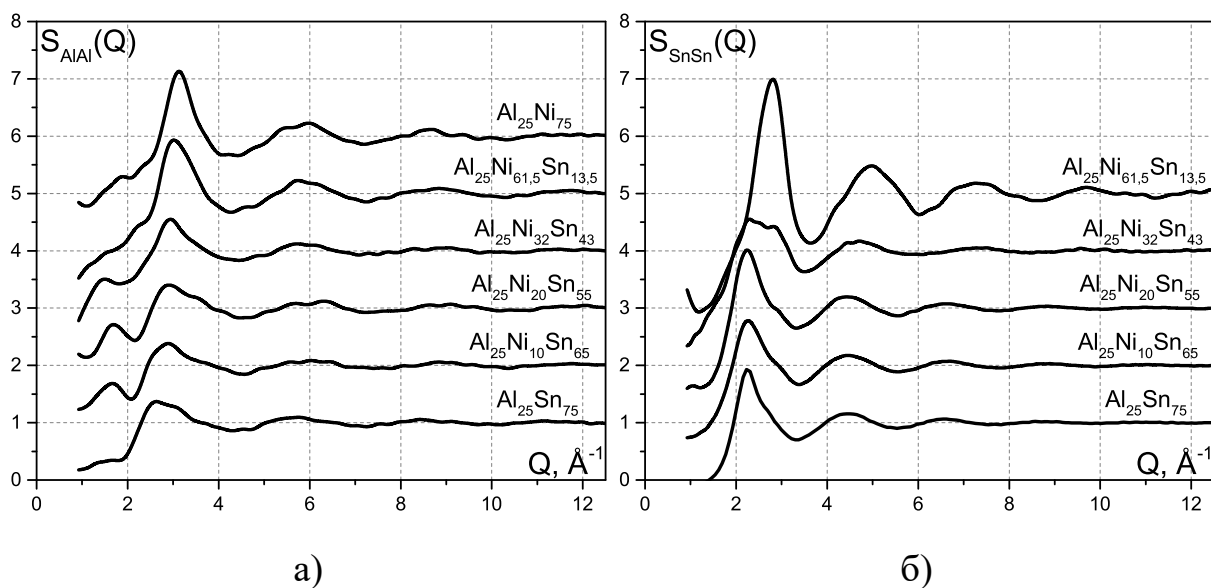


Рис. 4.30. Парціальні криві структурного фактору Al-Al (а) та Sn-Sn (б) для перерізу $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ отриманих методом ОМК.

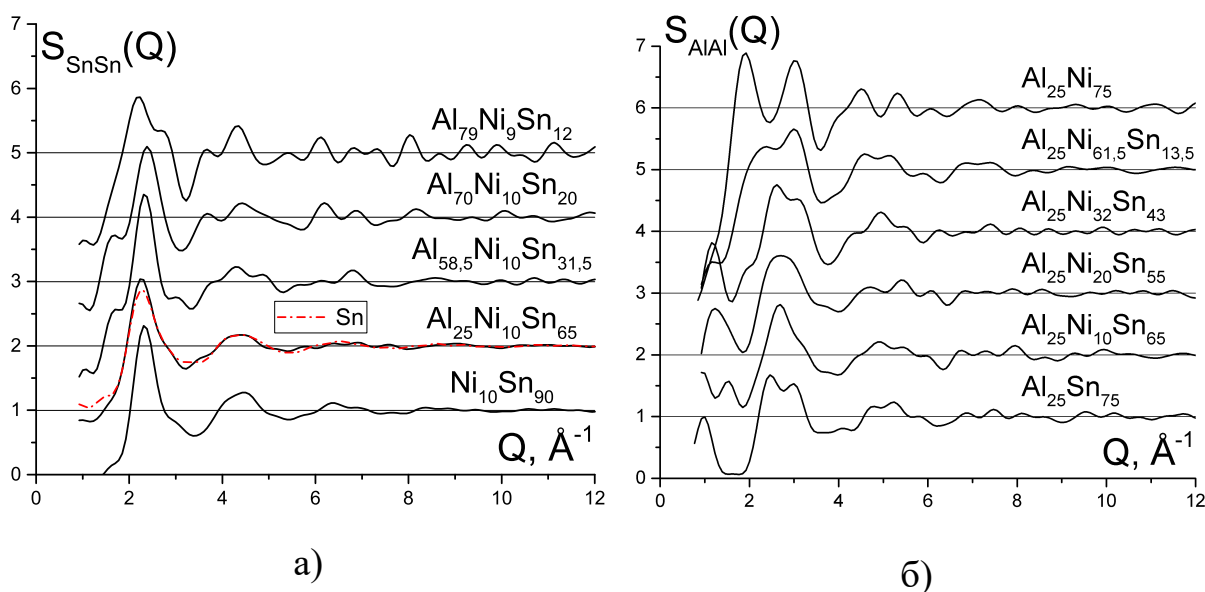


Рис. 4.31. Парціальні СФ S_{SnSn} для складів $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ (а) та S_{AlAl} для складів $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ (б) отриманих методом *ab initio* МД.

перізу $\text{Ni}-\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ в інтервалі $10 \leq \chi_{\text{Ni}} < 61,5$ ат.% обумовлену двофазним структурним станом атомів олова — у складі локального оточення атомів Ni та у складі мікрогруповань із структурою рідкого олова. У випадку *ab initio* МД ідентифікація мікрогруповань рідкого олова ускладнена малими розмірами модельної системи, обмежуючись лише структуроутворенням між рі-

зносортними атомами, що виявляється за висотою першого максимуму у потрійних системах, що суттєво вищій ніж у розплаві $\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ (рис. 4.32б).

Розраховані із структурних моделей парціальні криві СФ $S_{\text{SnSn}}(Q)$ для перерізів $\text{Al}-\text{Ni}_{43}\text{Sn}_{57}$ та $\text{Sn}-\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ (рис. 4.33) чітко ідентифікують ефект конкуренції, обумовлений помітною відмінністю в енергетиці гетероатомних взаємодій $\text{Ni}-\text{Al}$ та $\text{Ni}-\text{Sn}$, результатом якої є двохструктурний стан атомів олова та мікронеоднорідна структура досліджених потрійних розплавів в області середніх концентрацій.

Отримані результати дають можливість говорити про складний характер процесу структуроутворення в розплавах $\text{Al}-\text{Ni}-\text{Sn}$, який визначається помітним впливом енергетичного фактора зв'язаного з енергетичною нееквівалентністю міжатомних взаємодій в парах $\text{Ni}-\text{Al}$ та $\text{Ni}-\text{Sn}$, і розмірного фактора, обумовленого відмінністю атомних радіусів Al (1,43 Å) та Sn (1,58 Å). Результатом дії зазначених факторів є конкуренція між атомами Al та Sn при формуванні локальної структури атомів Ni , що приводить до витіснення атомів олова за її межі з подальшим формуванням мікрогруповань із структурою рідкого олова при збільшенні його вмісту в розплавах.

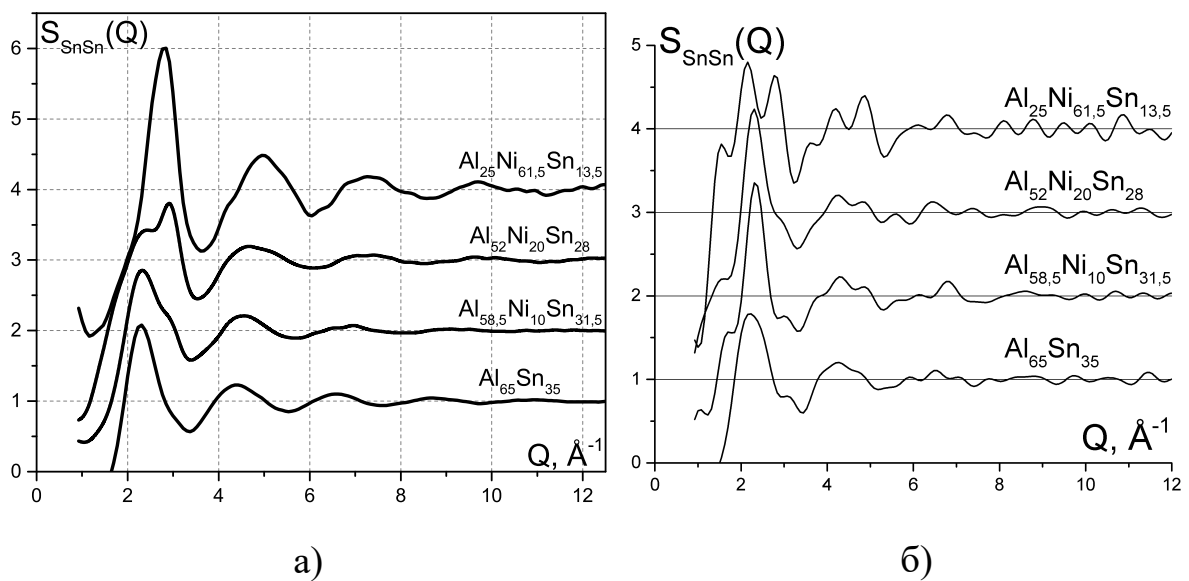


Рис. 4.32. Криві парціального структурного фактору $S_{\text{SnSn}}(Q)$ для перерізу $\text{Ni}-\text{Al}_{65}\text{Sn}_{35}$ отриманих методами ОМК (а) та МД (б).

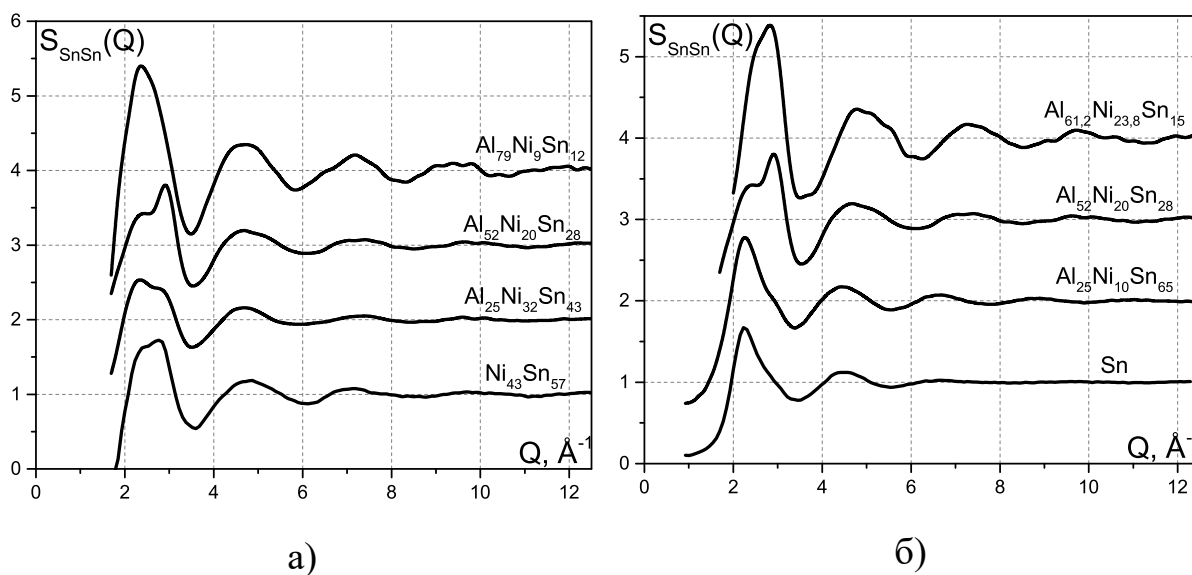


Рис. 4.33. Криві парціального структурного фактору $S_{\text{SnSn}}(Q)$ для перерізу $\text{Al-Ni}_{43}\text{Sn}_{57}$ (а) та $\text{Sn-Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ (б) отриманих методом ОМК.

Для більш повного розуміння процесів сплавоутворення було проведено моделювання концентраційної залежності ентальпії змішування потрійних розплавів Al-Ni-Sn за моделлю Редліха-Кістера-Муггіану [148]. Потрійний внесок не був визначений, оскільки експериментальних досліджень сплавоутворення в цих системах на даний час не проводилось.

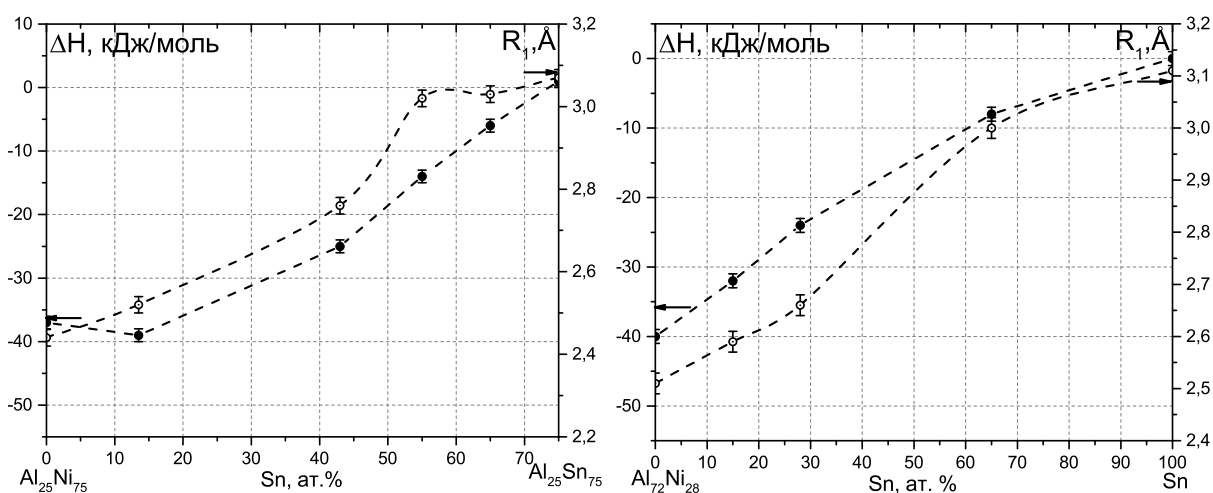


Рис. 4.34. Концентраційні залежності ентальпії змішування ΔH (●) та положення першого максимуму експериментально ФПРА R_1 (⊙) для перерізів $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ (а) та $\text{Sn-Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ (б).

Аналіз топології ізоентальпії змішування (рис. 3.20) дозволяє зробити висновок про значний внесок подвійної системи Al–Ni у енергетику сплавоутворення потрійних розплавів Al–Ni–Sn в широкій концентраційній області, що узгоджується з результатами структурних досліджень. Сумісний аналіз результатів моделювання та отриманих експериментальних даних, з використанням кривих концентраційної залежності зміни ентальпії змішування ΔH та положення першого максимуму R_1 , дозволяє більш наглядно оцінити (візуалізувати) вплив енергетичного фактора на структуру розплавів вздовж досліджених перерізів. Відповідні криві для перерізів $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75-x}\text{Sn}_x$ та $\text{Sn}-\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$ наведені на рис. 4.34. Як видно, для обох перерізів має місце узгодженість форми кривих, що виявляється у поступовому збільшенні R_1 з ростом концентрації Sn та стабілізації оловоподібної форми кривих СФ потрійних розплавів при $\chi_{\text{Sn}} \geq 55$ ат.%, обумовленого ослабленням впливу енергетичного фактора. Існування глибокого мінімуму на кривій $R_1(\chi_{\text{Al}})$ (рис. 3.28) для перерізу Al–Ni₄₃Sn₅₇ узгоджується з положенням мінімуму (–25 кДж/моль) на кривій $\Delta H(\chi_{\text{Al}})$ при $\chi_{\text{Al}} = 40$ ат.% (рис. 3.20). Найменше значення R_1 (2,53 Å) серед досліджених потрійних розплавів реалізується для складу $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{61,5}\text{Sn}_{13,5}$ (рис. 3.24), якому відповідає найбільш екзотермічне значення $\Delta H = -40$ кДж/моль (рис. 3.20). Ослаблення енергетичного фактору ($\Delta H = -32$ кДж/моль) приводить до збільшення R_1 (2,59 Å) для розплаву $\text{Al}_{61,2}\text{Ni}_{23,8}\text{Sn}_{15}$.

Значне ослаблення енергетичного фактора вздовж перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ приводить до помітної відмінності форми кривих в інтервалі 12–90 ат.% Sn, та збереженні їх подібності при $\chi_{\text{Sn}} \leq 12$ ат.%, що відповідає зміні ΔH від –16 до –12 кДж/моль (рис. 4.35). Це пояснює ідентичність форми кривих $R_1(\chi_{\text{Sn}})$ для перерізу $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Sn}_x$ та розплавів Al–Sn (рис. 3.19) підтверджуючи домінуючий вплив характеру міжатомних взаємодій в розплавах Al–Sn на формування структури потрійних розплавів при вмісті 10 ат.% Ni. В цілому ж, ефективність впливу енергетичного фактора на формування структури дослі-

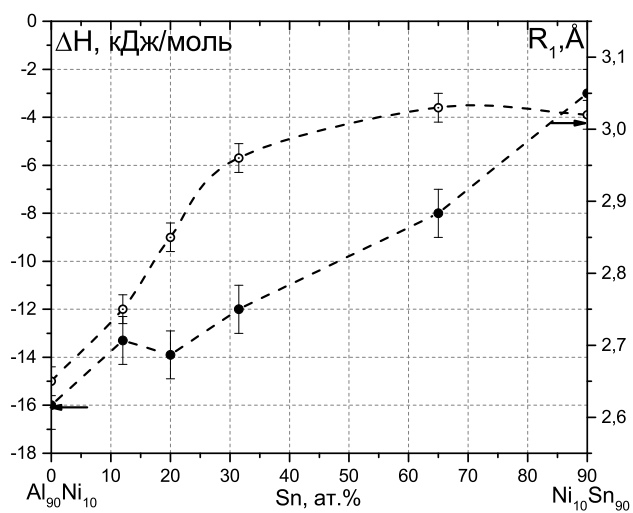


Рис. 4.35. Концентраційні залежності ентальпії змішування ΔH (●) та положення першого максимуму експериментально ФПРА R_1 (○) для перерізу $Al_{90-x}Ni_{10}Sn_x$.

джених розплавів виявляється при $\Delta H < -14$ кДж/моль.

4.3. Потрійна система Al–Fe–Sn

Для всіх досліджених розплавів проведено моделювання методом ОМК, де спостерігається чудове узгодження між експериментальними та модельними кривими СФ 4.36. Для подолання впливу випадковості вихідної модельної комірки на результат, для кожного складу/температури проведено 5 розрахунків, потім відповідні величини/криві усереднені.

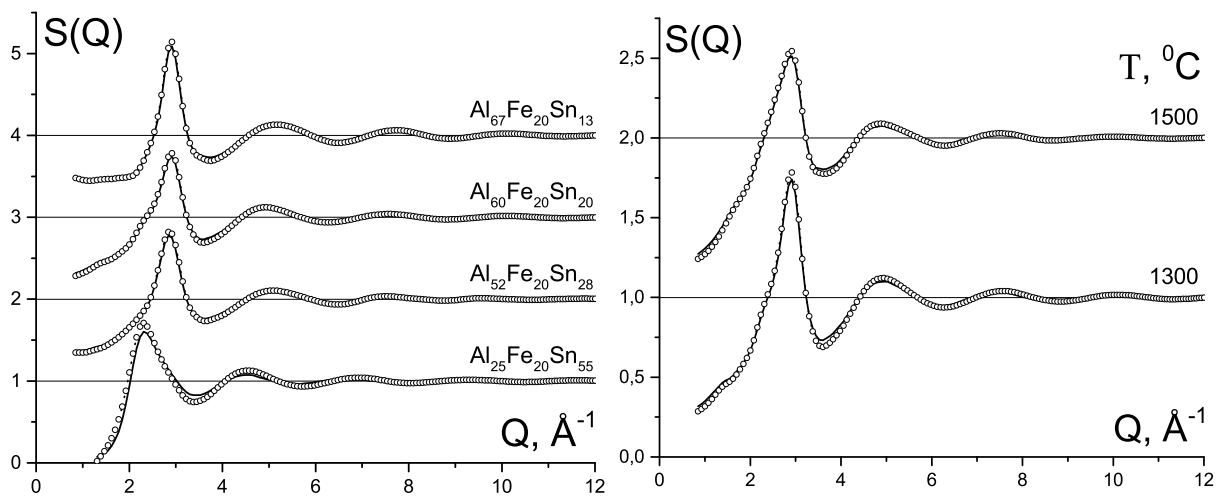


Рис. 4.36. Порівняння експериментальних (○) та ОМК модельних (—) СФ для всіх досліджених розплавів Al–Fe–Sn при температурі 1300 °C (а) та $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ при різних температурах (б).

Порівнюючи парціальні криві S_{SnSn} для всіх складів (рис. 4.37), можна помітити, що утворення мікрогруповань зі структурою рідкого олова відбувається лише при вмісті 55 ат.%, в той час як при нижчому вмісті Sn воно розподіляється в матриці Al-Fe, що виражається в зсуві першого максимуму кривих у область більших векторів дифракції.

Таким чином, для всіх досліджених розплавів побудовані модельні комірки з виділеними в них елементами щільного пакування у вигляді політедрадричних та поліквартоктаєдричних кластерів (рис. 4.38), кількість атомів в яких наведено в табл. 4.6. З таблиці видно, що найбільша частка атомів утворює щільне некристалічне пакування у розплаві складу $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$,

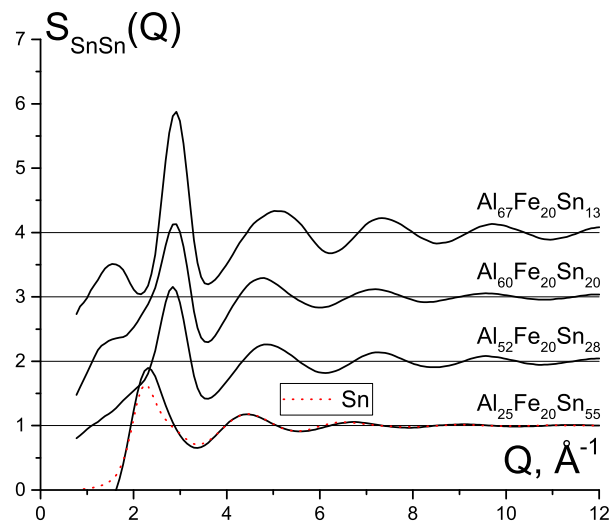


Рис. 4.37. Парціальна крива СФ $S_{\text{SnSn}}(Q)$ для всіх досліджених розплавів Al–Fe–Sn при температурі $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ отриманих методом ОМК. ● — крива СФ рідкого олова.

причому навіть атоми Sn беруть участь у їх утворенні, що свідчить про розчинення Sn в Al-Fe-матриці, тим самим перешкоджаючи утворенню мікрогруповань. При збільшенні вмісту Sn, явища конкуренції та формування мікрогруповань перешкоджає формуванню кластерів щільного пакування, що може вплинути на формування міцних інтерметалічних фаз в твердому стані.

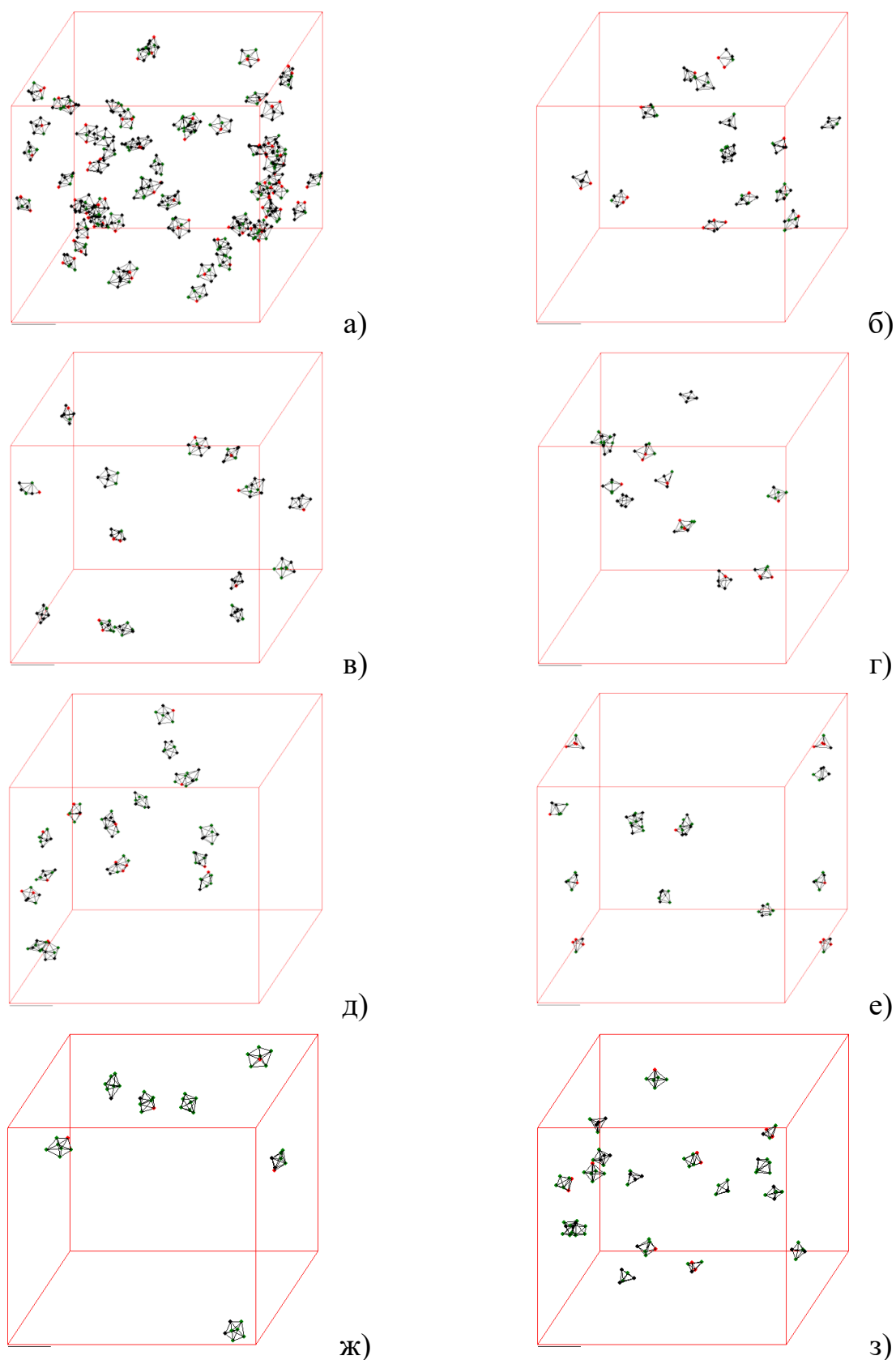


Рис. 4.38. Модельні комірки з виділеними у них атомами, що утворюють політетраєдричні (ліворуч) та поліквартоктаєдричні кластери (праворуч) для розплавів $\text{Al}_{80-x}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_x$, де $x = 13$ (а, б); 20 (в, г); 28 (д, е) та 55 (ж, з) при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ отриманих методом ОМК.

Таблиця 4.6

**Частка (χ) та кількість (N_{atoms}) атомів в тетраедричних та
квартоктаедричних кластерах розплавів $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$.**

| x , ат.% | t , °C | χ_T , % | N_T | | | χ_O , % | N_O | | |
|------------|----------|--------------|----------|----------|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | | | Al | Fe | Sn | | Al | Fe | Sn |
| 13 | 1300 | 4,0 | 210 | 80 | 110 | 1,4 | 80 | 20 | 20 |
| | ± 5 | $\pm 0,1$ | ± 10 | ± 10 | ± 10 | $\pm 0,1$ | ± 10 | ± 10 | ± 10 |
| 20 | 1300 | 1,0 | 60 | 10 | 30 | 0,8 | 50 | 10 | 20 |
| | 1500 | 0,4 | 20 | 10 | 10 | 0,7 | 40 | 10 | 20 |
| 28 | 1300 | 0,7 | 30 | 10 | 30 | 0,9 | 40 | 10 | 40 |
| 55 | 1300 | 0,2 | 0 | 0 | 20 | 0,7 | 20 | 10 | 40 |

4.4. Потрійна система Al–Cu–Sn

4.4.1. Al–Cu. Молекулярно-динамічне моделювання рідких розплавів Cu, Al та Al_xCu_{100-x} ($x = 25, 40, 60, 70, 75, 86$) проводилося при температурах на 50 °C вище лінії ліквідусу. Розплави $Al_{25}Cu_{75}$ і $Al_{40}Cu_{60}$ додатково змодельовані при температурах на 350 °C вище ліквідусу. Моделювання МД проводили з використанням 7 різних потенціалів — чотирьох різних EAM (embedded-atom method — метод зануреного атому), MEAM (modified embedded-atom method — модифікований метод зануреного атому), ADP (angular-dependent potential — кут-залежний потенціал) та BOP (bond-order potential) [82, 85, 89, 91, 93, 97, 98, 108, 171].

Однією з цілей нашої роботи була перевірка коректності потенціалів парної взаємодії розплавів Al–Cu, представлених в літературі. Коефіцієнти дифузії, розраховані за МД моделями розплавів Al–Cu і рідких Al, Cu, порівнювалися з даними *ab initio* МД [130, 172–178] (табл. 4.7). У разі рідкої міді та алюмінію всі потенціали, за винятком MEAM, дають гарну відповідність коефіцієнтам самодифузії. Однак використання потенціалів ADP, EAM_Liu1999

і MEAM для моделювання розплавів $Al_{70}Cu_{30}$, $Al_{60}Cu_{40}$ забезпечують нефізичні значення транспортних властивостей. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що потенціали ADP, EAM_Liu1999 і MEAM не підходять для моделювання систем Al-Cu в рідкому стані.

Коректність потенціалів EAM.alloy, EAM_Cheng2009, VOR, EAM_Cai1996 була проаналізована шляхом порівняння загальних СФ, розрахованих за відповідними моделями МД з використанням експериментальних даних, отриманих в цій роботі і представлених в [135]. Отримані структурні дані були усереднені за трьома незалежними моделями (з різними початковими випадковими положеннями атомів). Загалом, структурні моделі, отримані за допомогою потенціалів EAM (EAM_Zhou2004, EAM_Cheng2009, EAM_Cai1996) і VOR дають задовільну згоду з даними дифракції. Однак VOR дає найкращу відповідність в області передпіку (рис. 4.39), а також добре узгоджується з динамічними властивостями розплавів Al-Cu. Наявність передпіку зазвичай асоціюється із середнім порядком (СП) та ближнім хімічним порядком (chemical short-range order — ХБП). Отже, можна припустити, що VOR є більш придатним для відтворення ХБП в розплавах Al-Cu, оскільки VOR здатний описувати кілька різних станів зв'язку атома. Також важливо, що відсічення VOR відбувається при 12,6 Å, що також допомагає відтворити СП в розплавах Al-Cu.

Однак виявлено, що VOR не можна використовувати для моделювання розплавів Al-Cu з вмістом Cu більше 50 ат.%. Функції парціальної ФПРА (рис. 4.41), розраховані за МД моделями з цим потенціалом розплавів $Al_{25}Cu_{75}$ і $Al_{40}Cu_{60}$, не коливаються близько 1. Для МД-моделей бінарних розплавів, багатих Al, такої проблеми немає. Ми припускаємо, що автори роботи [108] розглядали тільки область, багату Al, при побудові потенціалу. Отже, потенціал EAM [85] використаний для моделювання бінарних розплавів, багатих Cu. Слід зазначити, що недоліком використовуваного потенціалу EAM є велика різниця між модельним і експериментальним сумарним зна-

Таблиця 4.7

Коефіцієнти самодифузії Al і Cu ($\text{\AA}^2/\text{пс}$), розраховані з МД моделей розплавів Al–Cu з використанням різних потенціалів парної взаємодії, в порівнянні з експериментальними і *ab initio* МД даними.

| Метод | Cu (1120 °C) | | Al ₁₀ Cu ₄₀ (810 °C) | | Al ₇₀ Cu ₃₀ (710 °C) | | Al ₇₅ Cu ₂₅ (670 °C) | | Al ₈₀ Cu ₂₀ (670 °C) | | Al ₈₃ Cu ₁₇ (670 °C) | | Al ₈₆ Cu ₁₄ (670 °C) | | Al ₉₀ Cu ₁₀ (670 °C) | | Al (700 °C) | |
|-----------------------------------|-----------------|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|------|---|----|---|--------|---|----|----------------|---|
| | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al | Cu | Al |
| <i>ab initio</i> ¹ | 0,32 | | 0,31 | 0,36 | 0,33 | | | | | | | | | | 0,61 | | | |
| PAW <i>ab initio</i> ² | 0,26 | | | | | | 0,33 | 0,32 | | | | | | | | | | |
| US <i>ab initio</i> ² | | | | | | | 0,4 | 0,43 | | | | | | | | | | |
| QNS ³ | 0,35 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| INS ⁴ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| QNS ⁵ | | | | | | | | | | 0,18 | | | | | | | | |
| SE ⁶ | | | | 0,19 | | | | | | 0,44 | | | | | | | | |
| QNS ⁷ | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,72 |
| Demmel2011 ⁸ | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,705 ⁹ ; 0,57 ¹⁰ |
| EAM_Zhou2004 ¹¹ | 0,4226 | 0,574 | 0,5957 | 0,5331 | 0,5732 | 0,4918 | 0,479 | 0,479 | | | | | 0,736 | 0,607 | | | 1,0561 | |
| EAM_Cheng2009 ¹² | 0,4545 | 0,617 | 0,3365 | 0,2945 | 0,2446 | 0,2037 | 0,1627 | 0,1627 | | | | | 0,1887 | 0,1657 | | | 0,6176 | |
| ADP ¹³ | 0,355 | 0,00068 | 0,00207 | 0,00162 | 0,00185 | 0,00094 | 0,00188 | 0,00188 | | | | | 0,1084 | 0,0282 | | | 0,3183 | |
| MEAM ¹⁴ | 0,5238 | 0,1047 | 0,0438 | 0,0718 | 0,00102 | 0,00226 | 0,0039 | 0,0039 | | | | | 0,00609 | 0,0201 | | | 0,00574 | |
| BOP ¹⁵ | 0,345 | 0,355 | 0,21989 | 0,2287 | 0,174 | 0,18 | 0,142 | 0,142 | | | | | 0,2482 | 0,188 | 0,406 | | | 0,8092 |
| EAM_Cai1996 ¹⁶ | 0,4437 | 0,4837 | 0,4275 | 0,4143 | 0,3787 | 0,3688 | 0,3916 | 0,3916 | | | | | 0,5289 | 0,471 | | | | |
| EAM_Liu1999 ¹⁷ | 0,4463 | 0,1949 | 0,0898 | 0,0901 | 0,05419 | 0,0497 | 0,0425 | 0,0425 | | | | | 0,3207 | 0,2267 | | | | 0,406 |

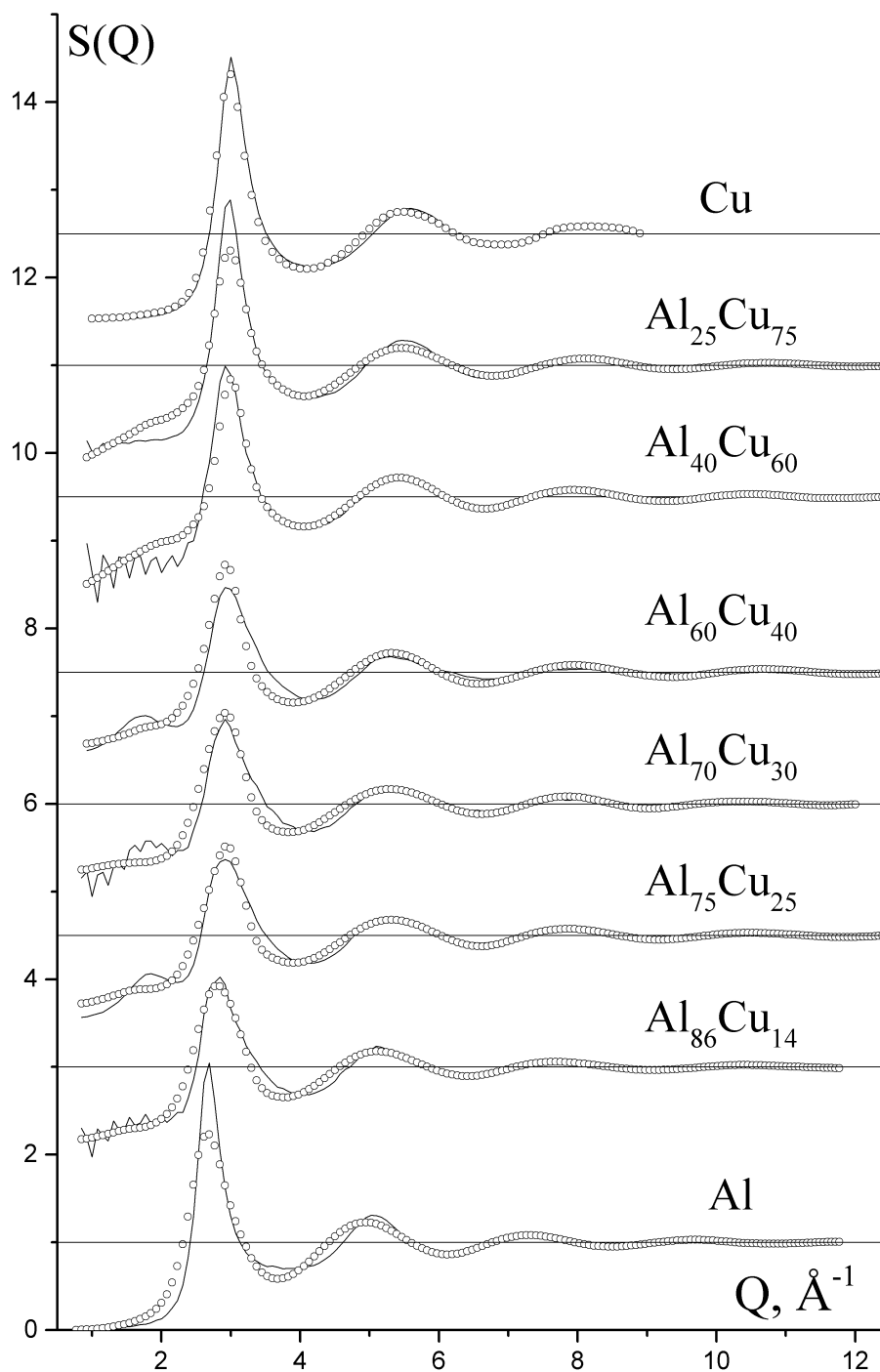


Рис. 4.39. Загальний структурний фактор $S(Q)$ (—) для МД моделей розплавів Al_xCu_{100-x} і рідких Al, Cu з використанням потенціалу ВОР [108] в порівнянні з експериментальними даними (\circ).

ченням $S(Q)$ в області передпіку (рис. 4.40).

Парціальні структурні фактори (СФ) і функція парного розподілу атомів

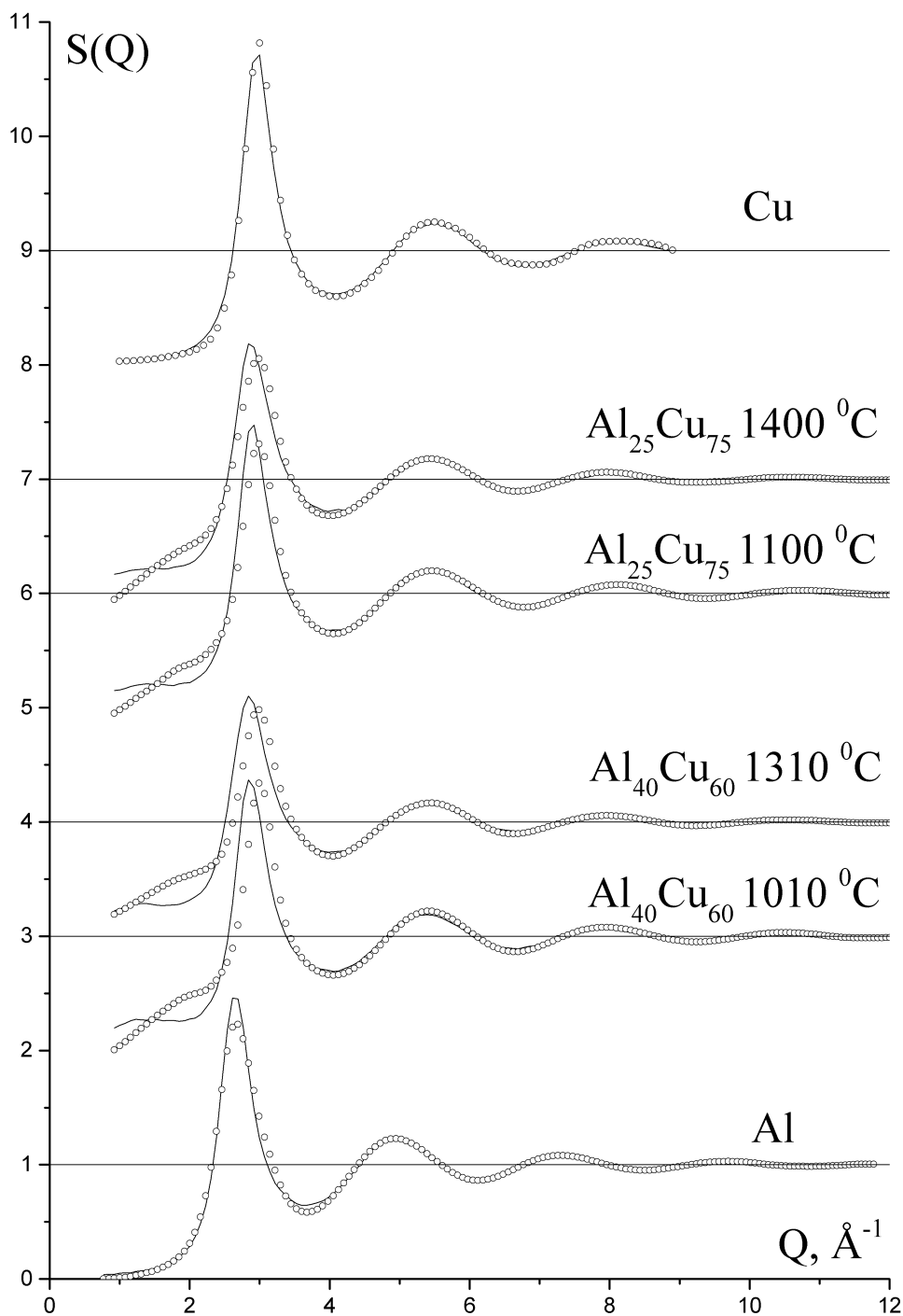


Рис. 4.40. Загальний структурний фактор $S(Q)$ (—) для МД моделей розплавів Al_xCu_{100-x} і рідких Al, Cu з використанням потенціалу ЕАМ [85] в порівнянні з експериментальними даними (\circ).

(ФПРА) рідких сплавів Al–Cu показані на рис. 4.42 і 4.43. Часткові значення найближчих міжатомних відстаней ($R_1(i - j)$) і параметрів Уоррена-Коулі

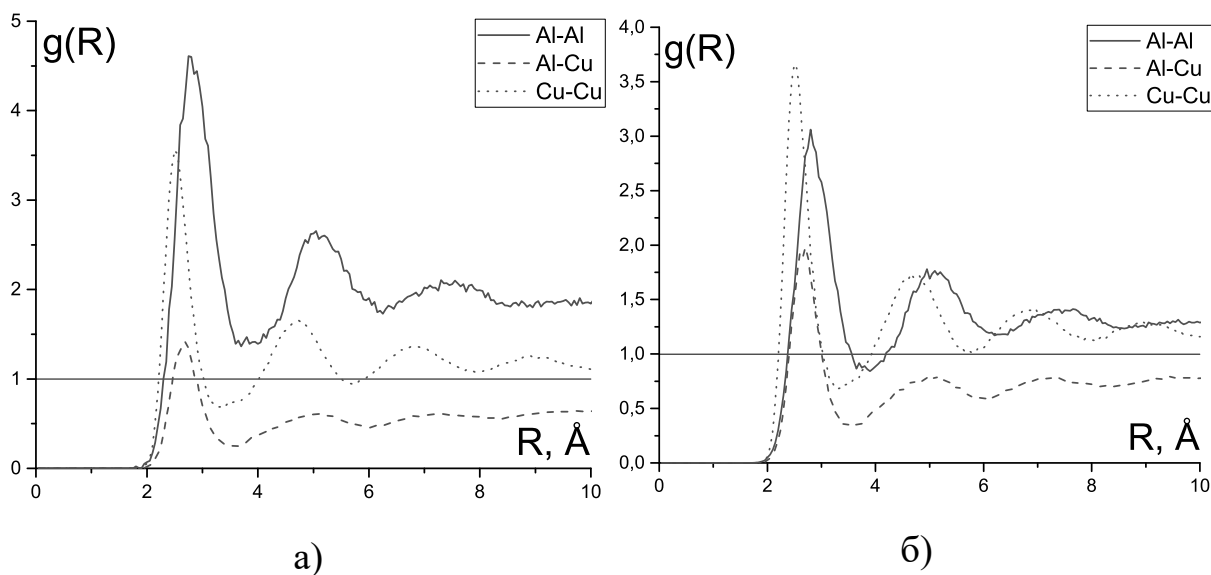


Рис. 4.41. Парціальні ФПРА, розраховані за МД моделями (БОР) розплавів $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{75}$ (а) і $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ (б) при температурі $50\text{ }^\circ\text{C}$ вище ліквідусу.

[133], розраховані за парціальними координаційними числами для моделей МД, наведені в табл. 4.8.

Парціальні структурні фактори $S_{\text{CuCu}}(Q)$ і $S_{\text{AlAl}}(Q)$ (рис. 4.42а, б) для розплавів $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{75}$ та $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{60}$ мають передпік з подібною інтенсивністю. З іншого боку, передпік на парціальному $S_{\text{CuCu}}(Q)$ для бінарних розплавів з високим вмістом Al значно вищий порівняно з піком на $S_{\text{AlAl}}(Q)$ (рис. 4.42в, г). Наявність інтенсивного передпіку на $S_{\text{CuCu}}(Q)$ відповідає помітному зменшенню інтенсивності першого максимуму на відповідному $g_{\text{CuCu}}(R)$ (рис. 4.43). Таким чином, реалізація СП в бінарних розплавах Al–Cu супроводжується ХБП, який зменшує контакти між атомами Cu. Аналогічний хімічний ближній і середній порядок спостерігався з використанням експериментальних досліджень розсіювання нейтронів розплавів на основі Al з перехідними металами [59, 180] та комп’ютерного моделювання рідких сплавів Al–Cu ($\chi_{\text{Al}} > 50$ ат.%) [138, 140, 147, 172, 181–183].

Всі досліджені розплави Al–Cu характеризуються наявністю передмінімуму на парціальних кривих $S_{\text{AlCu}}(Q)$ при малих значеннях вектора дифракції. Наявність цього попереднього мінімуму зазвичай пов’язують з існу-

Таблиця 4.8

Парціальні відстані між сусідами та параметр Уоррена-Коулі для досліджених розплавів Al–Cu

| χ_{Al} , ат.% | T, °C | $R_1(Al-Al)$, Å | $R_1(Al-Cu)$, Å | $R_1(Cu-Cu)$, Å | Експ. ρ , г/см ³ | Модел. ρ , г/см ³ | α_p |
|--------------------|----------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| 0 [108] | 1120 ± 5 | – | – | 2,46 ± 0,02 | 7,9 ± 0,1 | 8,2 ± 0,1 | – |
| | | 2,70 ± 0,02 | 2,58 ± 0,02 | 2,52 | 6,4 | 5,9 | –0,07 ± 0,01 |
| 25 [85] | 1400 | 2,75 | 2,61 | 2,50 | 6,1 | 5,7 | –0,06 |
| | 1010 | 2,69 | 2,61 | 2,48 | 5,5 | 5,1 | –0,08 |
| 40 [85] | 1310 | 2,71 | 2,59 | 2,46 | 5,3 | 4,9 | –0,09 |
| | 810 | 2,79 | 2,60 | 2,37 | 4,3 | 4,6 | –0,14 |
| 70 [108] | 710 | 2,78 | 2,55 | 2,44 | 3,7 | 4,1 | –0,16 |
| 75 [108] | 670 | 2,80 | 2,57 | 2,49 | 3,5 | 3,9 | –0,16 |
| 86 [108] | 670 | 2,75 | 2,55 | невизнач. | 2,9 | 3,3 | –0,10 |
| 100 [108] | 700 | 2,78 | – | – | 2,3 | 2,6 | – |

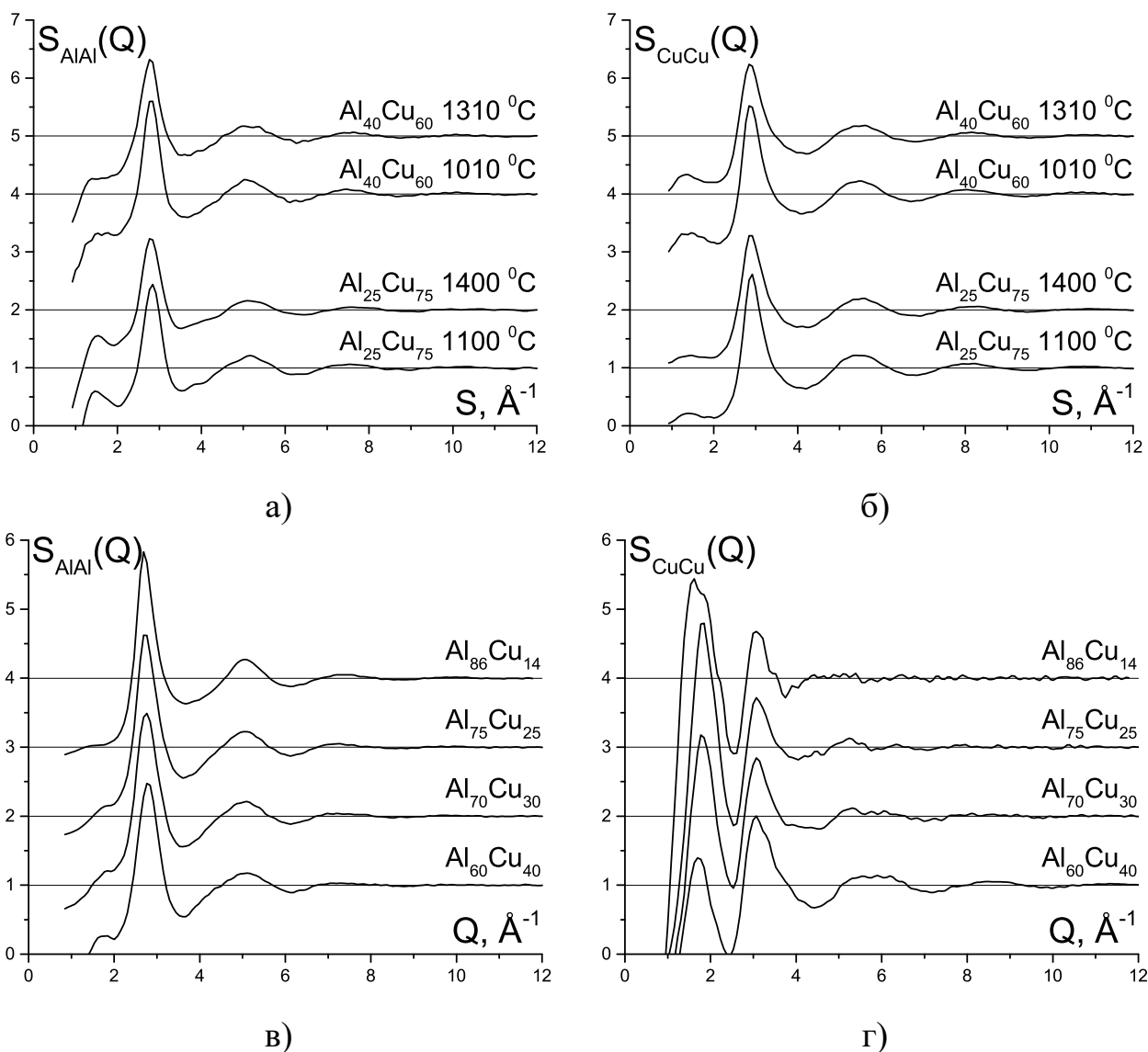


Рис. 4.42. Парціальні СФ S_{AlAl} та S_{CuCu} , отримані методом класичного МД з використанням потенціалу EAM [85] (а, б) та VOR [108] (в, г).

ванням ХБП, який характеризується малою спорідненістю [180]. Цей ХБП також підтверджується негативними значеннями параметра Уоррена-Коулі (табл. 4.8) і негативними значеннями ентальпії змішування у всьому діапазоні концентрацій [184]. Можна відзначити, що отримані результати відрізняються від даних, отриманих за допомогою методу ОМК [137], згідно з якими параметри α_p рідких сплавів Al–Cu мають позитивні значення.

Це можна пояснити тим фактом, що основним критерієм моделювання ОМК є відповідність експериментальним даним, тоді як потенціал міжатом-

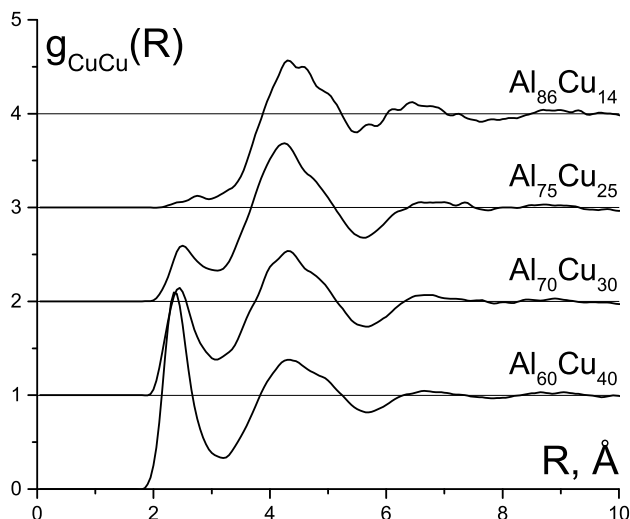


Рис. 4.43. Модельні криві $g_{\text{CuCu}}(R)$, отримані класичним МД з використанням потенціалу ВОР.

ної взаємодії не враховується. Оскільки попередній пік загального експериментального структурного фактору має низьку інтенсивність, моделювання ОМК не може адекватно відтворити ХБП в рідких розплавах Al–Cu. З іншого боку, вираженого передпіку за сумарними структурними факторами рідких сплавів Al–TM (TM — Ni, Co, Fe і Mn) [137] достатньо для моделювання ХБП методом ОМК.

Виконане МД моделювання розплавів Al–Cu правильно визначає знак α_p , тобто гетероатомна взаємодія переважає в рідких бінарних сплавах, хоча отримані значення менше значень α_p , отриманих за допомогою *ab initio* МД [183]. В *ab initio* МД замість використання заданого потенціалу сили між атомами розраховуються виходячи з енергії електронної густини методом теорії функціоналу густини (DFT) і, припускаючи, що ядро нерухоме, обчислює градієнти енергії DFT на кожному кроці, отримують сили, і ядра переміщуються відповідним чином, щоб перейти до наступного кроку по часу. Отриманий параметр α_p має екстремум при складах, близьких до $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$, що добре узгоджується з результатами *ab initio* МД [185]. Така поведінка параметра Уоррена-Коулі була пояснена аномальною структурною особли-

вістю майже евтектичного розплаву ($\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$), в якому метастабільний ікосаедричний ближній порядок (ІБП) або структура інтерметалічної сполуки Al_2Cu утворюється при зниженні температури.

Найкоротші найближчі відстані реалізовані в парах Cu-Cu , що узгоджується з результатами МД моделювання бінарних розплавів [140, 172, 181–183]. Можна також відзначити, що інтерметалічні сполуки для бінарної системи Al-Cu мають найближчі сусідні відстані в парі Cu-Cu . Наприклад, СП інтерметалічної сполуки Al_2Cu характеризується наступними відстанями найближчих сусідів: 2,585 Å (Al-Cu), 2,745 Å (Al-Al) і 2,44 Å (Cu-Cu) [186].

СП в МД моделях рідких сплавів Al-Cu досліджували за допомогою методу Вороного та Делоне. Характеристики розподілів K_{sph} , а саме середнє значення $\overline{K_{sph}}$ і стандартне відхилення σ , отриманих з моделей МД для розплавів Al-Cu , наведені в табл. 4.9. Як видно з цієї таблиці, локальне середовище Cu більш чутливе до змін концентрації. Отримані результати узгоджуються з парціальними СФ і ФПРА, які вказують на те, що СП і ХБП в розплавах Al-Cu у основному пов'язані з атомами Cu . Відповідно до значень параметра Уоррена-Коулі, ХБП є максимальним для моделей МД розплавів $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$ і $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$, що відповідає малим значенням $\overline{K_{sph}}$ і великі значення σ для ПВ, побудованих навколо атомів Cu . Ці дані вказують на те, що реалізація ХБП в бінарних розплавах з переважаючим вмістом алюмінію (особливо в області з вмістом міді 25-30 ат.%) перешкоджає реалізації щільної атомної упаковки. При збільшенні вмісту міді зменшення ХБП супроводжується збільшенням щільності упаковки.

Невпорядкована щільна упаковка досліджених розплавів вивчена шляхом відбору та аналізу політетраедричних кластерів з використанням тесселяції Делоне для МД моделей. Ці атомні кластери складаються з трьох або більше суміжних гранями квазіідеальних тетраедрів, об'єднаних різними способами, утворюючи п'ятичленні кільця, лінійні і розгалужені агрегати. Найцікавішою базовою одиницею цих кластерів є кільце з п'яти елементів, що від-

Таблиця 4.9

Параметри полідрів Вороного (ПВ) в розплавах Al–Cu.

| χ_{Al} , ат. % | T, °C | N_T , % | Al | | Cu | |
|---------------------|----------|------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
| | | | $\overline{K_{sph}}$ | σ | $\overline{K_{sph}}$ | σ |
| 0 [108] | 1120 ± 5 | 10.3 ± 0.3 | – | – | 0.700 ± 0.005 | 3.15 ± 0.05 |
| 25 [85] | 1100 | 10.0 | 0.715 ± 0.005 | 3.15 ± 0.05 | 0.690 | 3.55 |
| | 1400 | 5.5 | 0.705 | 3.35 | 0.685 | 3.85 |
| 40 [85] | 1010 | 11.5 | 0.710 | 3.10 | 0.690 | 3.55 |
| | 1310 | 4.9 | 0.700 | 3.45 | 0.680 | 3.95 |
| 60 [108] | 810 | 6 | 0.715 | 3.30 | 0.670 | 3.95 |
| 70 [108] | 710 | 6.1 | 0.710 | 3.20 | 0.665 | 4.05 |
| 75 [108] | 670 | 5.4 | 0.710 | 3.15 | 0.660 | 4.00 |
| 86 [108] | 670 | 3.8 | 0.705 | 3.10 | 0.660 | 3.60 |
| 100 [108] | 700 | 2.9 | 0.700 | 3.00 | – | – |

повідляє п'ятикутній біпіраміді (декаедру), яка є частиною ікосаедра. Отже, щільно упаковані політетраедричні кластери з п'ятикутною симетрією можна класифікувати як ікосаедричний ближній порядок (ІБП).

Відсоток атомів (N_T), що беруть участь в утворенні політетраедричних агрегатів ікосаедричної симетрії, був розрахований для оцінки ступеня ІБП в рідких сплавах Al–Cu (табл. 4.9). Максимальне значення N_T спостерігається для рідкого сплаву $Al_{40}Cu_{60}$, що вказує на максимальний ступінь ІБП. Потім значення N_T зменшується зі збільшенням вмісту Al. Температура сильно впливає на кількість політетраедричних кластерів. Згідно з отриманими результатами для розплавів $Al_{25}Cu_{75}$ і $Al_{40}Cu_{60}$ число атомів, що беруть участь в утворенні політетраедричних кластерів, зменшується приблизно в два рази з підвищенням температури.

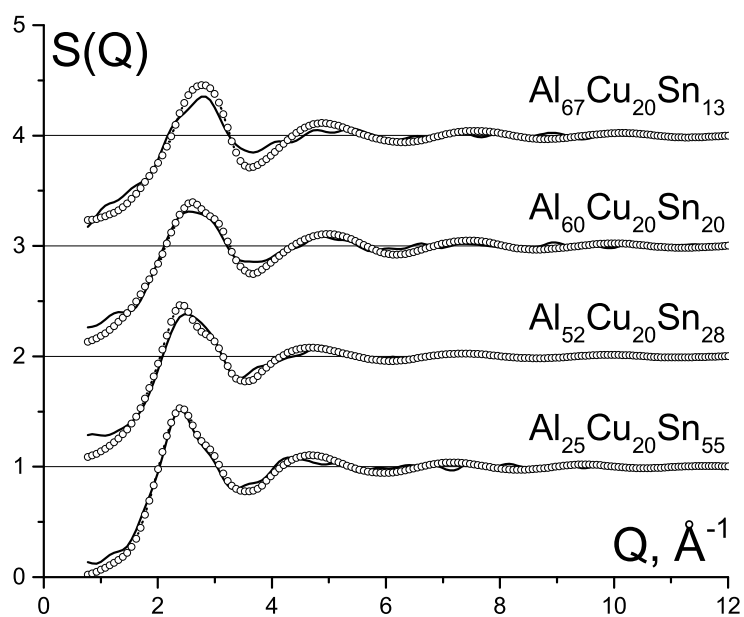
Можна відзначити, що тверді інтерметалічні сполуки Cu і $AlCu_3$, Al_4Cu_9 характеризуються щільною структурою упаковки з високим координаційним числом (КЧ) 12 для атомів Cu [144, 145, 187]. У випадку твердого AlCu КЧ падає до 6-11 [146]. Більше того, КЧ атомів Cu падає до 8 для твердого Al_2Cu [186]. Відповідно до кількості політетраедричних кластерів з ікосаедричною симетрією, можна припустити, що реалізація структури щільної упаковки в МД-моделях розплавів Al–Cu корелює з відповідними кристалічними фазами.

4.4.2. Al–Cu–Sn. В нашій роботі проведено *ab initio* МД моделювання розплавів складу $Al_{80-x}Cu_{20}Sn_x$ при 1300 °С, криві СФ та ФПРА наведено на рис. 4.44. На кривих СФ необхідно відмітити уширення або появу особливостей на першому максимумі СФ внаслідок накладання парціальних СФ від різних пар взаємодій, проте яка нечітко спостерігається на ФПРА, що можна пояснити суттєвим внеском від $S_{XSn}(Q)$ (де X — Al, Cu, Sn) 4.45 внаслідок високої розсіюваної здатності атомів Sn. Крім того, на парціальних кривих Al-Cu та Cu-Sn спостерігається премінімум, що є ознакою силь-

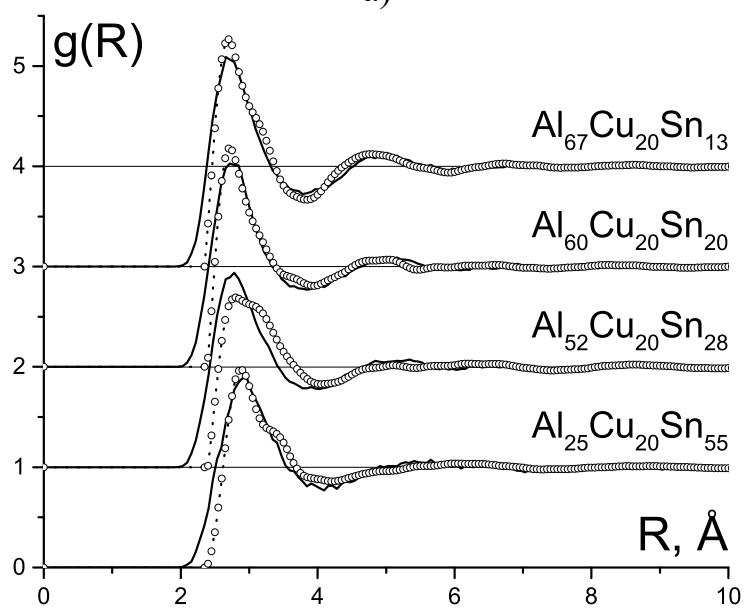
ної гетероатомної взаємодії у цих парах, що підтверджується від'ємним значенням ентальпії змішування ΔH_{mix} для розплавів Al–Cu ($-17,9$ кДж/моль при 1194 °C і $\chi_{Cu} = 63$ ат.% [188]) та Cu–Sn ($-6,0$ кДж/моль при 1220 °C і $\chi_{Cu} = 80$ ат.% [189]). Аналізуючи $S_{SnSn}(Q)$, можна помітити, що при вмісті 55 ат.% ця крива майже повністю повторює СФ для чистого олова при цій температурі, що може свідчити про формування мікроугруповань олова у розплаві, проте при зменшенні його вмісту починає виявляти ефект конкуренції, що призводить до поступового збільшення висоти першого максимуму парціального СФ.

Аналогічне моделювання методом ОМК підтвердило висновок методу МД щодо наявності премінімуму на парціальному $S_{AlCu}(Q)$ та наближення $S_{SnSn}(Q)$ до $S(Q)$ рідкого олова, проте на $S_{CuSn}(Q)$ не спостерігається премінімуму 4.45.

Аналізуючи результати методу Вороного-Делоне, можна відмітити, що атоми в межах похибки не утворюють щільне пакування атомів, а також непомітна зміна структурних особливостей поліедрів Вороного (наприклад, $\overline{K_{sph}}$), що, на нашу думку, пояснюється високою температурою дослідження, яка перешкоджає пакуванню атомів і нівелюванню залежності структурних параметрів від складу розплаву.



a)



б)

Рис. 4.44. Модельні СФ (а) та ФПРА (б) (—) і експериментальні криві (○) для розплавів складу $\text{Al}_{80-x}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_x$ при 1300°C , отриманих методом *ab initio* МД.

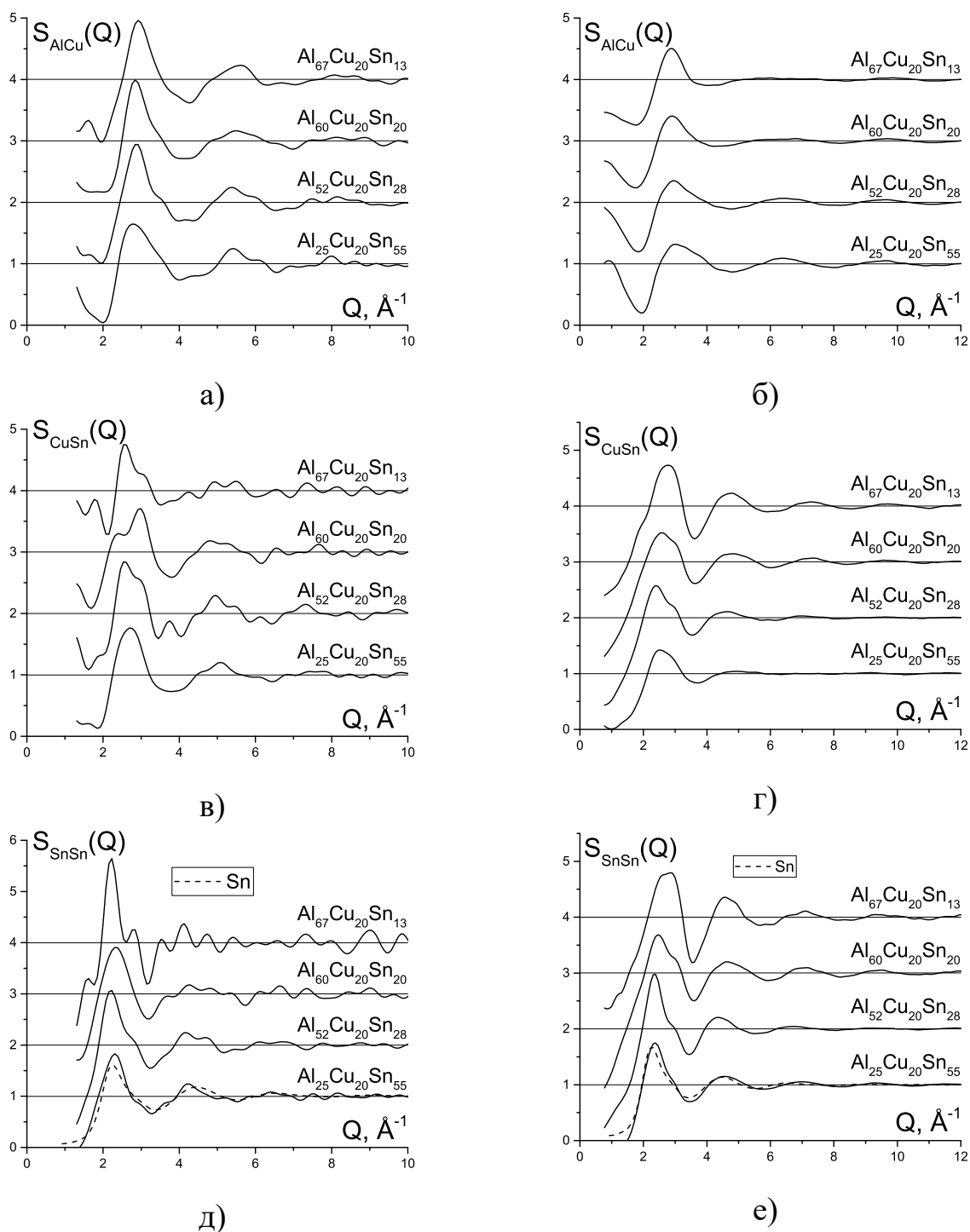


Рис. 4.45. Парціальні СФ для деяких пар атомів у всіх модельних розплавах Al–Cu–Sn при 1300 °С, отриманим методом *ab initio* МД (а, в, д) та ОМК (б, г, е). Пунктиром позначено СФ рідкого олова.

4.5. Вплив природи перехідного металу на структуру розплавів Al–TM–Sn

При плануванні складу зразків потрійних систем ми брали до уваги не тільки склади граничних бінарних систем, які доступні для порівняння, але й намагалися отримати склади, в яких зберігається співвідношення між атомами алюмінію, олова і перехідного металу для всіх 4 досліджених потрійних систем. Порівнюючи криві СФ (рис. 4.46), ми спостерігаємо певну еволюцію форми першого максимуму СФ, а саме у випадку $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ асиметрія на лівій гілці СФ відсутня, а у випадку $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ слабо виражена, то при переході до потрійних розплавів із кобальтом чи нікелем ми спостерігаємо посилення даної асиметрії, яка у випадку потрійних розплавів із міддю проявляється максимально з перетворенням в окремий підмаксимум для розплавів $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{20}$. Отриманий результат вказує на посилення тенденції формування кластерів зі структурою рідкого олова у потрійних розплавах Al–TM–Sn у ряді Fe–Co–Ni–Cu. Подібна поведінка зміни форми першого максимуму експериментального СФ спостерігається для розплавів $\text{Al}_{52}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{28}$. При високому вмісті олова ($\text{Al}_{25}\text{TM}_{20}\text{Sn}_{55}$) локальна атомна структура розплавів формується на основі кластерів зі структурою по типу рідкого олова. На нашу думку, причина цього полягає в особливості взаємодії атомів міді з атомами алюмінію та олова, що, наприклад виявляється в бінарних розплавах, а саме найбільший екзотермічний ефект змішування міді з алюмінієм та оловом спостерігається в області багатих міддю (таб. 4.10), тобто координаційного насичення атоми міді досягають при меншому вмісті алюмінію та олова, що змушує залишкові атоми формуватися окремо, що, як ми переконалися в розд. 3.1, здатно формувати мікрогрупування рідкого олова, які проявляються в зсуві першого максимуму розплавів $\text{Al}_{52}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{28}$ в область, де знаходиться перший максимум СФ чистого олова. Таким чином, природа перехідного металу має незначний вплив на структуру потрійних розплавів,

і як результат криві СФ практично співпадають один з одним.

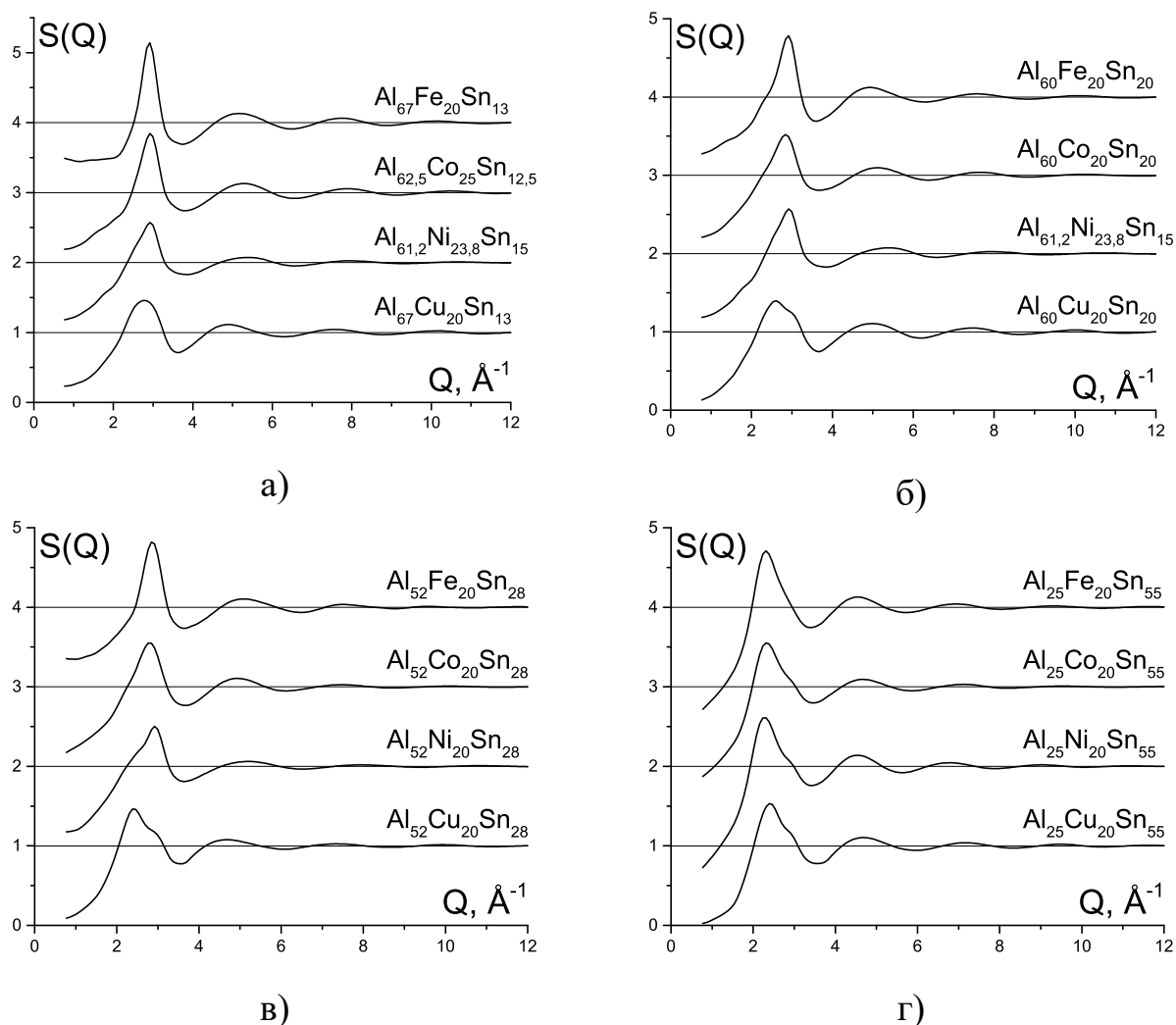


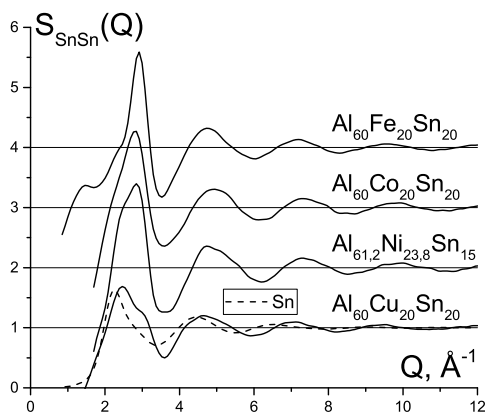
Рис. 4.46. Порівняння СФ для розплавів з різним перехідним металом у складі.

Порівнюючи парціальні криві СФ (рис. 4.47), отриманих методом ОМК, можна помітити, що, як було вже сказано, для всіх складів з $\chi_{\text{Sn}} = 55$ ат.% криві $S_{\text{SnSn}}(Q)$ (рис. 4.47б) подібні до СФ рідкого олова, проте при меншому вмісті олова ця подібність зникає, а у випадку $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{20}$ (рис. 4.47а) зберігається тільки зовнішня подібність, що свідчить про недостатність атомів для формування окремого мікрогрупування рідкого олова, а реалізується вже структура з впливом перехідного металу і $S_{\text{SnSn}}(Q)$ стає схожою на S_{CuSn} (рис. 4.47а, в).

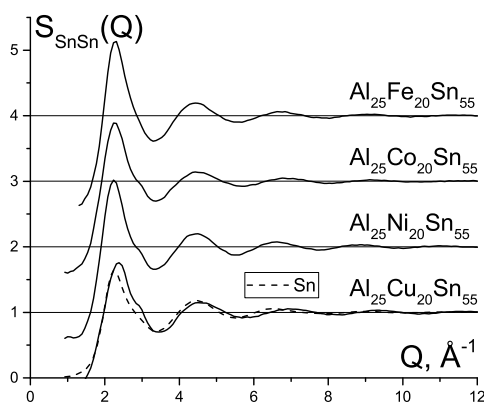
Таблиця 4.10

Склади (χ , ат.%), температури (t , °C) та значення ентальпії змішування (ΔH_{max} , кДж/моль) бінарних розплавів з різними перехідними металами.

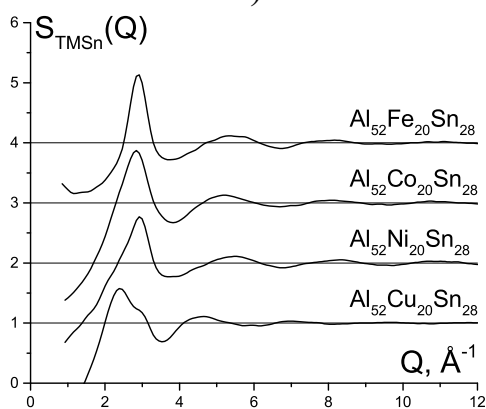
| TM | Al-TM | | | Sn-TM | | |
|----|------------------|-------------|------|------------------|-------------|------|
| | ΔH_{max} | χ_{TM} | t | ΔH_{max} | χ_{TM} | t |
| Fe | -21 [137] | 43 | 1600 | 7 [190] | 60 | 1547 |
| Co | -36 [137] | 44 | 1670 | -2 [35] | 67 | 1400 |
| Ni | -50 [137] | 50 | 1650 | -20 [78] | 60 | 1500 |
| Cu | -17 [137] | 67 | 1317 | -4 [189] | 78 | 1123 |



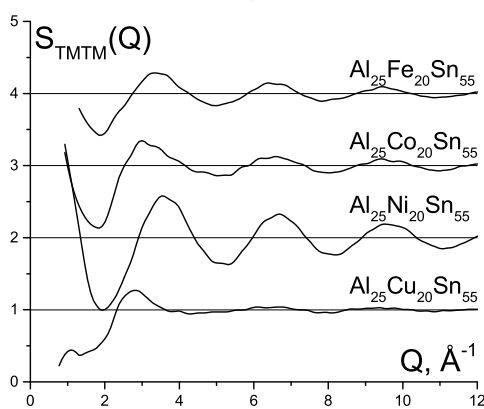
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.47. Порівняння деяких парціальних СФ для досліджених перерізів з різними перехідними металами при 1300 °C, отриманих методом ОМК.

ВИСНОВКИ

- Проведено рентгенодифракційне дослідження структури бінарних Al–Cu, Al–Sn та потрійних Al–Co–Sn, Al–Ni–Sn, Al–Fe–Sn та Al–Cu–Sn розплавів. На основі дифракційних даних отримано та проаналізовано концентраційні залежності параметрів локального атомного впорядкування розплавів досліджених систем.
- Здійснено моделювання структури розплавів системи Al–Cu методом класичної молекулярної динаміки з використанням семи різних потенціалів наявних у літературі. Встановлено, що отримані структурні моделі металічних розплавів значною мірою залежать від вибору потенціалу моделювання. Тому було вирішено здійснювати моделювання досліджених металічних розплавів методом *ab initio* МД, де розрахунок потенціалу здійснюється за допомогою квантово-механічних розрахунків протягом моделювання.
- Проведено моделювання структури бінарних Al–Cu, Al–Sn, Co–Sn, Ni–Sn та потрійних Al–Co–Sn, Al–Ni–Sn, Al–Fe–Sn та Al–Cu–Sn розплавів методами Оберненого Монте-Карло та *ab initio* молекулярної динаміки. Отримані структурні моделі розплавів використано для детального порівняльного аналізу парціальних характеристик локального атомного впорядкування.
- Встановлено існування структурно-однорідного розчину із ближнім порядком по типу рідкого алюмінію в бінарних розплавах Al–Sn з вмістом Sn \leq 3 ат.%. Показано що в області концентрацій олова від 3 до 35 ат.% бінарні розплави мають мікронеоднорідну структуру внаслідок існування кластерів із локальною атомною структурою по типу рідкого олова та структурно-однорідного розчину алюмінію. При

більшому вмісті олова локальне впорядкування по типу рідкого олова є переважаючим.

- Отримані результати дозволяють зробити висновок, що локальна атомна структура потрійних сплавів Al–TM–Sn (TM — Fe, Co, Ni, Cu) в основному визначається енергетичним фактором. Різниця в енергії зв'язку в парах TM–Al і TM–Sn призводить до конкуренції між атомами Al і Sn у формуванні локального атомного оточення перехідних металів. В результаті цієї конкуренції атоми витісняються з локального оточення перехідних металів та формують кластери зі структурою, подібною до рідкого олова. Ця конкуренція посилюється розмірним фактором, згідно з яким включення атомів олова в локальне оточення атомів алюмінію і перехідного металу ускладнюється через великий розмір атомів олова.
- Здійснено аналіз впливу природи перехідного елемента на формування структури потрійних Al–Co–Sn, Al–Ni–Sn, Al–Fe–Sn та Al–Cu–Sn розплавів на основі експериментальних дифракційних даних. Показано, що при високому вмісті олова (55 ат.%) природа перехідного металу має незначний вплив на структуру потрійних розплавів, де переважну роль відіграють кластери зі структурою по типу рідкого олова. Встановлено, що при низькому вмісті олова (13 та 28 ат.%) формування даних атомних кластерів у розплавах Al–TM–Sn посилюється у ряді Fe–Co–Ni–Cu.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] N. D. S. A. Santos, V. R. Roso, and M. T. C. Faria, *Engineering Failure Analysis* **108**, 104344 (2020).
- [2] T. Rameshkumar and I. Rajendran, *Tribology Transactions* **56**, 268 (2013).
- [3] R. Schouwenaars, V. H. Jacobo, and A. Ortiz, *Wear* **263**, 727 (2007).
- [4] T. Tamura, M. Li, K. Takahashi, and E. Inoue, *Materials Science and Engineering: A* **862**, 144416 (2023).
- [5] X. J. Liu et al., *J. Phase Equilib. Diffus.* **40**, 176 (2019).
- [6] B. Predel, Al-Sn (Aluminum-Tin), in *Ac-Au – Au-Zr*, edited by O. Madelung, volume a, pages 1–3, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1991.
- [7] R. H. Kane, B. C. Giessen, and N. J. Grant, *Acta Metallurgica* **14**, 605 (1966).
- [8] C. Confalonieri, M. Perrin, and E. Gariboldi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **30**, 3226 (2020).
- [9] C. Confalonieri and E. Gariboldi, *Journal of Alloys and Compounds* **881**, 160596 (2021).
- [10] N. Yan, Z. Y. Hong, D. L. Geng, W. L. Wang, and B. Wei, *Journal of Alloys and Compounds* **544**, 6 (2012).
- [11] E. J. Abed, page 53 (2015).
- [12] M. C. Lucchetta, F. Saporiti, and F. Audebert, *Journal of Alloys and Compounds* **805**, 709 (2019).
- [13] K. H. Kim, M. A. Slazhniev, S. W. Kim, H. S. Sim, and K. Euh, Study on controlled segregation of Al-Sn alloys for bearings, in *8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials*, 2015.
- [14] W. Zhai, B. J. Wang, H. M. Liu, L. Hu, and B. Wei, *Sci Rep* **6**, 36718 (2016).

- [15] D. Geng, N. Yan, W. Xie, Y. Lü, and B. Wei, *Advanced Materials* , 2206464 (2022).
- [16] N. Yan, Z. Y. Hong, D. L. Geng, and B. Wei, *Appl. Phys. A* **120**, 207 (2015).
- [17] T. Cheng, Y. Tang, and L. Zhang, *Calphad* **64**, 354 (2019).
- [18] Y. A. Odusote, A. I. Popoola, and S. S. Oluyamo, *Appl. Phys. A* **122**, 80 (2016).
- [19] G. K. Shrestha, B. K. Singh, I. S. Jha, B. P. Singh, and D. Adhikari, *Physica B: Condensed Matter* **514**, 1 (2017).
- [20] L. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, D. Minić, and B. Marjanović, *J Therm Anal Calorim* **111**, 1431 (2013).
- [21] F. I. Abbas, G. M. Bhuiyan, and Md. Riad Kasem, *Journal of Non-Crystalline Solids* **481**, 391 (2018).
- [22] L. Pilote, A. E. Gheribi, and P. Chartrand, *Calphad* **61**, 275 (2018).
- [23] Y.-B. Kang and A. D. Pelton, *Calphad* **34**, 180 (2010).
- [24] W. Wang, W. Li, and A. Wang, *Metals* **13**, 1046 (2023).
- [25] H. Dai and D. P. Tao, *Fluid Phase Equilibria* **473**, 154 (2018).
- [26] R. Hezel and S. Steeb, *Zeitschrift für Naturforschung A* **25**, 1085 (1970).
- [27] R. Hezel and S. Steeb, *Phys kondens Materie* **14**, 314 (1972).
- [28] J.-Z. Zhao, T. Ahmed, H.-X. Jiang, J. He, and Q. Sun, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **30**, 1 (2017).
- [29] C. Confalonieri, A. T. Grimaldi, and E. Gariboldi, *Materials Today Energy* **17**, 100456 (2020).
- [30] S. C. Costa and M. Kenisarin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **154**, 111812 (2022).
- [31] H. Sugo, E. Kisi, and D. Cuskelly, *Applied Thermal Engineering* **51**, 1345 (2013).
- [32] A. Post et al., *Renew. Energy Environ. Sustain.* **2**, 32 (2017).
- [33] Z. Li, C. Confalonieri, and E. Gariboldi, *Metals* **11**, 650 (2021).

- [34] M. Bulanova, N. Kolchugina, T. Zienert and Nadine Heiden, M. Materials Science International Team, and G. Effenberg, Co-Sn Binary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_016656_01), MSI Materials Science International Services GmbH, 2015.
- [35] A. Yakymovych, S. Fürtauer, A. Elmahfoudi, H. Ipser, and H. Flandorfer, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **74**, 269 (2014).
- [36] V. Jedličková, A. Zemanová, and A. Kroupa, *J. Phase Equilib. Diffus.* **40**, 21 (2019).
- [37] V. P. Kazimirov, A. S. Roik, and V. E. Sokol'skii, *Russ. Metall.* **2010**, 77 (2010).
- [38] T. Massalski and H. Okamoto, editors, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1990.
- [39] M. S. Komarnytsky, S. I. Mudry, and V. P. Halchak, *J. Phys. Stud.* **2**, 54 (1998).
- [40] J. Sun, H. Zheng, X. Shi, and X. Tian, *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.* **52**, 3674 (2009).
- [41] A. Yakymovych, I. Shtablavyi, and S. Mudry, *Journal of Alloys and Compounds* **610**, 438 (2014).
- [42] E. L. Lee, Y. Goh, and A. S. M. A. Haseeb, *J Mater Sci: Mater Electron* **31**, 4554 (2020).
- [43] M. Khushaim, F. Alahmari, N. Kattan, D. Chassaing, and T. Boll, *Mater. Res. Express* **7**, 086508 (2020).
- [44] M. Khushaim, *Phase Transitions* **95**, 143 (2022).
- [45] T. Wang, H. Li, X. Zhang, and X. Li, *J. Electron. Mater.* **50**, 2813 (2021).
- [46] J. Yue et al., *Journal of Materials Research and Technology* **10**, 895 (2021).
- [47] P. Peng, J.-m. Yue, A.-q. Zhang, J.-t. Wang, and J.-l. Fan, *China Foundry* **19**, 411 (2022).

- [48] N. Odashima, M. O, and M. Kajihara, *J. Electron. Mater.* **49**, 1568 (2020).
- [49] A. Leineweber et al., *Intermetallics* **160**, 107957 (2023).
- [50] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and M. Ni, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 845 (2009).
- [51] F. Xiao, Y. Guo, J. Li, and R. Yang, *Energy* **157**, 608 (2018).
- [52] C. Wang et al., *Sci Rep* **5**, 17428 (2015).
- [53] X. Chen et al., *Materials Today Energy* **19**, 100602 (2021).
- [54] Y. Liu, X. Liu, X. Chen, S. Yang, and C. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 10943 (2017).
- [55] A. J. McAlister and D. J. Kahan, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4**, 410 (1983).
- [56] B. Predel, Al-Co (Aluminum - Cobalt): Supplement, in *Ac-Ag ... Au-Zr*, edited by W. Martienssen and B. Predel, volume 12A, pages 1–2, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [57] A. S. Roik, A. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov, and V. é. Sokolskii, *J. Struct. Chem.* **47**, S167 (2006).
- [58] M. A. Shevchenko, V. V. Berezutskii, M. I. Ivanov, V. G. Kudin, and V. S. Sudavtsova, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **88**, 729 (2014).
- [59] T. Schenk et al., *Europhys. Lett.* **65**, 34 (2004).
- [60] M. Boström, H. Rosner, Y. Prots, U. Burkhardt, and Y. Grin, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **631**, 534 (2005).
- [61] A. J. Bradley and C. S. Cheng, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **99**, 480 (1938).
- [62] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, and K. Peters, *Journal of Alloys and Compounds* **206**, 243 (1994).
- [63] B. K. Vainshtein and V. M. Fridkin, *Modern Crystallography 2: Structure of crystals. Vol. 2*, Springer Science & Business Media, 2000.
- [64] D. Mirković, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, *Materials Science and Engineering: A* **487**, 456 (2008).

- [65] S. Huang et al., *Metals* **12**, 1552 (2022).
- [66] J. S. Souza, C. R. Martins, L. S. Silva, and R. A. G. Silva, *Materials Chemistry and Physics* **282**, 125945 (2022).
- [67] J. Sarango de Souza, M. Cristina Lopes de Oliveira, R. Altobelli Antunes, and R. Alexandre Galdino da Silva, *Applied Surface Science* **573**, 151488 (2022).
- [68] C. A. Canbay, O. Karaduman, N. Ünlü, İ. Özkul, and M. A. Çiçek, *Trans Indian Inst Met* **74**, 2447 (2021).
- [69] G. Reinhart et al., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **1274**, 012054 (2023).
- [70] M. Xu, Y.-g. Yin, C.-m. Li, and C.-c. Duan, *China Foundry* **20**, 63 (2023).
- [71] Y.-x. Liu, F.-c. Yin, J.-x. Hu, Z. Li, and S.-h. Cheng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **28**, 282 (2018).
- [72] A. Wederni et al., *Materials Characterization* **148**, 272 (2019).
- [73] Z. Hamlati, F. Otmane, H. Mechri, W. Laslouni, and M. Azzaz, *Materials Science Forum* **1005**, 3 (2020).
- [74] I. Fartushna et al., *Materials Characterization* **186**, 111812 (2022).
- [75] H. Tu et al., *J. Phase Equilib. Diffus.* **41**, 56 (2020).
- [76] B. П. Казіміров et al., *Укр. Хім. Журн.* **84**, 45 (2018).
- [77] B. K. Vañnshteĭn, editor, *Modern crystallography*, Springer, Berlin ; New York, 3rd, rev. ed edition, 2000.
- [78] H. Flandorfer, C. Luef, and U. Saeed, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 2953 (2008).
- [79] A. S. Roik, A. V. Samsonnikov, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokol'skii, *Russ. Metall.* **2006**, 206 (2006).
- [80] V. T. Witusiewicz, I. Arpshofen, H. J. Seifert, F. Sommer, and F. Aldinger, *J. Alloys Compd.* **305**, 157 (2000).
- [81] I. Shabanova, N. Terebova, and Y. Mitrokhin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **137–140**, 565 (2004).

- [82] В. П. Казіміров, В. Е. Сокольський, О. С. Роїк, and О. В. Самсонніков, *Структура неупорядкованих систем. Теорія та моделювання. (Монографія.)*, Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, Київ, 2009.
- [83] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **50**, 1285 (1983).
- [84] M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [85] J. Cai and Y. Y. Ye, Phys. Rev. B **54**, 8398 (1996).
- [86] X. Y. Liu, C. L. Liu, and L. J. Borucki, Acta Materialia **47**, 3227 (1999).
- [87] F. Ercolessi and J. B. Adams, EPL **26**, 583 (1994).
- [88] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [89] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- [90] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [91] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, Phys. Rev. B **69**, 144113 (2004).
- [92] R. A. Johnson, Phys. Rev. B **39**, 12554 (1989).
- [93] Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, Phys. Rev. Lett. **102**, 245501 (2009).
- [94] P. Brommer and F. Gähler, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **15**, 295 (2007).
- [95] EAM potentials, <https://sites.google.com/site/eampotentials/table>.
- [96] C. Becker, Z. Trautt, and L. Hale, NIST Interatomic Potentials Repository, 2010.
- [97] B. Jelinek et al., Phys. Rev. B **85**, 245102 (2012).
- [98] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **68**, 144112 (2003).
- [99] M. I. Baskes, J. E. Angelo, and C. L. Bisson, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **2**, 505 (1994).
- [100] K. Gall, M. Horstemeyer, M. Van Schilfgaarde, and M. Baskes, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **48**, 2183 (2000).
- [101] M. I. Baskes, Phys. Rev. B **46**, 2727 (1992).
- [102] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

- [103] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **59**, 3393 (1999).
- [104] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, and J. D. Kress, *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (2001).
- [105] C. Wolverton and V. Ozoliņš, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5518 (2001).
- [106] OpenKIM · Models - by Type · Interatomic Potentials and Force Fields, <https://openkim.org/browse/models/by-type>.
- [107] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [108] X. W. Zhou, D. K. Ward, and M. E. Foster, *Journal of Alloys and Compounds* **680**, 752 (2016).
- [109] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2009.
- [110] J. Grotendorst, editor, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry. proc,2: Proceedings*, Number 3 in NIC series, NIC, Jülich, 2. ed edition, 2000.
- [111] B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, *Classical And Quantum Dynamics In Condensed Phase Simulations: Proceedings Of The International School Of Physics*, World Scientific, 1998.
- [112] J. P. Perdew et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [113] C. Filippi, C. J. Umrigar, and M. Taut, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 1290 (1994).
- [114] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [115] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [116] G. Kresse, *Journal of Non-Crystalline Solids* **312–314**, 52 (2002).
- [117] P. E. Blöchl, C. J. Först, and J. Schimpl, *Bull Mater Sci* **26**, 33 (2003).
- [118] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

- [119] Projector-augmented-wave formalism - VASP Wiki, https://www.vasp.at/wiki/index.php/Projector-augmented-wave_formalism.
- [120] D. T. Cromer and J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- [121] D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **50**, 4857 (1969).
- [122] N. Taranets, *Acta Materialia* **50**, 5147 (2002).
- [123] Y. Plevachuk, I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, and I. Kaban, *Int. J. Mater. Res.* **98**, 107 (2007).
- [124] I. Egry and J. Brillo, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 2347 (2009).
- [125] <http://www.rmc-forum.org/Downloads/RMCA>.
- [126] I. Egry, J. Brillo, D. Holland-Moritz, and Yu. Plevachuk, *Materials Science and Engineering: A* **495**, 14 (2008).
- [127] S. Gruner, J. Marczinke, L. Henet, W. Hoyer, and G. J. Cuello, *IJMR* **101**, 741 (2010).
- [128] W. M. Brown, P. Wang, S. J. Plimpton, and A. N. Tharrington, *Comp. Phys. Comm.* **182**, 898 (2011).
- [129] Y. M. W. M. Brown, *Comp. Phys. Comm.* **184**, 2785 (2013).
- [130] N. Jakse and A. Pasturel, *AIP Advances* **7**, 105212 (2017).
- [131] A. S. Roik, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokolskii, *J Struct Chem* **45**, 648 (2004).
- [132] V. P. Kazimirov et al., *J. Superhard Mater.* **31**, 241 (2009).
- [133] D. Gazzillo, G. Pastore, and S. Enzo, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3469 (1989).
- [134] A. Vaitkus et al., *J Cheminform* **15**, 123 (2023).
- [135] O. Roik, O. Samsonnikov, V. Kazimirov, V. Sokolskii, and S. Galushko, *Journal of Molecular Liquids* **151**, 42 (2010).
- [136] O. S. Roik, V. P. Kazimirov, V. E. Sokolskii, and S. M. Galushko, *Journal of Non-Crystalline Solids* **364**, 34 (2013).
- [137] N. V. Golovataya et al., *Physics and Chemistry of Liquids* **56**, 43 (2017).

- [138] J. Brillo et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 4008 (2006).
- [139] I. Shtablavyi, S. Mudry, V. Mykhaylyuk, and J. Rybicki, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 4469 (2008).
- [140] S. Y. Wang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 144205 (2009).
- [141] L. H. Xiong et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 035101 (2017).
- [142] B. Xiufang and Q. Jingyu, Medium and Short Range Order Structures in Al Based Alloy Melts, in *9th International Conference on Aluminium Alloys*, page 6, 2004.
- [143] B. Predel, Al-Cu (Aluminum-Copper), in *Ac-Au – Au-Zr*, edited by O. Madelung, volume a, pages 1–9, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1991.
- [144] Al₄Cu₉, Materials Data on Al₄Cu₉ by Materials Project, 2020.
- [145] Cu₃Al, Materials Data on AlCu₃ by Materials Project, 2020.
- [146] CuAl, Materials Data on AlCu by Materials Project, 2020.
- [147] L. H. Xiong et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **459**, 160 (2017).
- [148] M. Hillert, *Calphad* **4**, 1 (1980).
- [149] O. S. Roik et al., *Journal of Molecular Liquids* **330**, 115570 (2021).
- [150] H. Fjellvåg et al., *Acta Chem. Scand.* **40a**, 23 (1986).
- [151] O. Roik, O. Samsonnikov, V. Kazimirov, and V. Sokolskii, *Journal of Molecular Liquids* **145**, 129 (2009).
- [152] Collaboration: Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Al-Co, in *Binary Systems. Part 1 – Elements and Binary Systems from Ag-Al to Au-Tl*, edited by Lehrstuhl für Theoretische Hüttenkunde and Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, volume 19B1, pages 129–133, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002.
- [153] V. P. Kazimirov, A. M. Yakovenko, A. S. Muratov, A. S. Roik, and V. È. Sokol'skii, *J Struct Chem* **54**, 355 (2013).
- [154] O. M. Yakovenko et al., *J Struct Chem* **57**, 112 (2016).
- [155] N. Jakse et al., *Applied Physics Letters* **83**, 4734 (2003).

- [156] C. Li, K. Lu, K. Tamura, S. Hosokawa, and M. Inui, *Journal of Synchrotron Radiation* **6**, 540 (1999).
- [157] Y. Wang, G. Zhao, C. Liu, and Z. Zhu, *Physica B: Condensed Matter* **406**, 3991 (2011).
- [158] K. Tsuji et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S989 (2004).
- [159] R. R. Hultgren and American Society for Metals, *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, American Society for Metals, 1973.
- [160] L. C. Prasad and A. Mikula, *Physica B: Condensed Matter* **373**, 64 (2006).
- [161] O. S. Roik et al., *Journal of Molecular Liquids* **220**, 155 (2016).
- [162] Materials Data on CoSn by Materials Project, 2020.
- [163] Materials Data on CoSn₃ by Materials Project, 2020.
- [164] Materials Data on CoSn₂ by Materials Project, 2020.
- [165] X. J. Han, N. Wang, and B. Wei, *Philosophical Magazine Letters* **82**, 451 (2002).
- [166] T. Itami et al., *Phys. Rev. B* **67**, 064201 (2003).
- [167] A. S. Roik, V. P. Kazimirov, and V. E. Sokol'skii, *Russ. Metall.* **2014**, 23 (2014).
- [168] B. Predel, Al-Ni (Aluminum-Nickel), in *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*, edited by O. Madelung, volume 5a of *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*, SpringerMaterials, 1991.
- [169] J. Liu, C. Guo, C. Li, and Z. Du, *International Journal of Materials Research* **104**, 51 (2013).
- [170] C. Woodward, M. Asta, D. R. Trinkle, J. Lill, and S. Angioletti-Uberti, *Journal of Applied Physics* **107**, 113522 (2010).
- [171] F. Apostol and Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **83**, 054116 (2011).
- [172] Y. Wang, *Structure evolution, diffusivity and viscosity of binary Al-based and Ni-based metal melts: ab initio molecular dynamics study*, PhD thesis, The Pennsylvania State University, 2012.

- [173] A. Meyer, *Phys. Rev. B* **81**, 012102 (2010).
- [174] U. Dahlborg et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 3295 (2007).
- [175] J. Brillo, S. M. Chathoth, M. M. Koza, and A. Meyer, *Applied Physics Letters* **93**, 121905 (2008).
- [176] L. Wang, X. Bian, and J. Liu, *Physics Letters A* **326**, 429 (2004).
- [177] F. Kargl, H. Weis, T. Unruh, and A. Meyer, *J. Phys.: Conf. Ser.* **340**, 012077 (2012).
- [178] F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim, and C. Morkel, *Phys. Rev. B* **84**, 014307 (2011).
- [179] F. Apostol and Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **83**, 054116 (2011).
- [180] M. Maret, P. Chieux, J. M. Dubois, and A. Pasturel, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2801 (1991).
- [181] A. Pasturel and N. Jakse, *Journal of Applied Physics* **123**, 145103 (2018).
- [182] M. E. Trybula, *Computational Materials Science* **122**, 341 (2016).
- [183] N. Jakse and A. Pasturel, *The Journal of Chemical Physics* **144**, 244502 (2016).
- [184] D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, and V. V. Lisnyak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **70**, 975 (2002).
- [185] W. Y. Wang et al., *Acta Materialia* **97**, 75 (2015).
- [186] Al₂Cu, *Materials Data on Al₂Cu by Materials Project*, 2020.
- [187] Cu, *Materials Data on Cu by Materials Project*, 2020.
- [188] U. K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer, and B. Predel, *JPE* **14**, 473 (1993).
- [189] D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, and H. Flandorfer, *Intermetallics* **34**, 148 (2013).
- [190] K. C. H. Kumar, P. Wollants, and L. Delaey, *Calphad* **20**, 139 (1996).