

І. Штаблавий<sup>1</sup>, Н. Попільовський<sup>1</sup>, С. Мудрий<sup>1</sup>, О. Поплавський<sup>2</sup>

## Структура розплавів системи Zr-Cu-Al в інтервалі концентрацій схильних до аморфізації

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна, [ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

Методом молекулярної динаміки досліджено структуру ближнього порядку розплавів  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ . На основі отриманих результатів розраховано парціальні парні кореляційні функції та розподіли парціальних координаційних чисел. Основні структурні параметри визначені з вказаних функцій порівняли з аналогічними параметрами для аморфних сплавів. За результатами досліджень встановлено наявність в розплавах як гомокоординованих так і гетеро координованих кластерів, які формують кластерний розчин. Зроблено припущення про наявність гетерокоординованих ікосаедричних кластерів.

**Ключові слова:** металеві сплави, атомна структура, координаційні числа, кластерна будова.

Подано до редакції 18.03.2022; прийнято до друку 28 06 2022.

### Вступ

Сплави системи Zr-Cu відомі тим, що вони здатні формувати об'ємні аморфні сплави шляхом кристалізації з розплаву. Відповідно до літературних даних композиційний інтервал формування аморфних сплавів в таких системах відповідає інтервалу концентрацій від 25 ат% до 70 ат% міді [1, 2]. Зокрема, дослідження структури та властивостей аморфних сплавів системи Zr-Cu виконано для атомних складів  $Zr_{35}Cu_{65}$ ,  $Zr_{36}Cu_{64}$ ,  $Zr_{40}Cu_{60}$ ,  $Cu_{46}Zr_{54}$ ,  $Cu_{50}Zr_{50}$ ,  $Zr_{55}Cu_{45}$  [3-9]. У багатьох дослідженнях наведено інформацію про наявність в аморфній фазі певного набору поліедрів, значну частину яких складають ікосаедри характерною ознакою яких є наявність симетрії п'ятого порядку. Відповідно до цих робіт висока здатність до аморфізації зумовлена наявністю атомних кластерів сформованих ікосаедрами.

Структуру та властивості аморфних та рідких сплавів системи Zr-Cu було також досліджено методами комп'ютерного моделювання. Зокрема, авторами роботи [10] зроблено висновок про те, що як в аморфному так і в рідкому стані збільшення вмісту

міді зумовлює зростання ступеня ікосаедричності структури ближнього порядку. В роботі [11] наведено результати досліджень стосовно зв'язку між здатністю до аморфізації, ступенем ікосаедричності структури та величиною вільного об'єму для сплавів Cu-Zr. Показано, що вказані особливості структури зумовлюють уповільнення дифузійних процесів в аморфному стані. Цікаві результати було отримано в роботі [12], де проведено дослідження структури сплавів Zr-Cu та Zr-Ni в рідкому стані. Показано, що в цих розплавах формування різного типу ближнього порядку особливо зумовлене різницею електронегативностей компонент, та їхньою електронною структурою.

Як виявилось, додавання алюмінію до сплавів системи Zr-Cu покращує здатність до аморфізації, що дає змогу отримати об'ємні аморфні сплави діаметром до 20 мм [13, 14]. Встановлено, що здатність до аморфізації сплаву  $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$  порівняно зі сплавом  $Zr_{65}Cu_{35}$  є вищою і показано, що зростання здатності до аморфізації при додаванні алюмінію зумовлене зменшенням коефіцієнтів дифузії міді та алюмінію в розплаві та малою швидкістю зародкоутворення сполуки  $Zr_2(Cu, Al)$  [15]. В цій роботі також показано

, що підвищення здатності до аморфізації не зумовлене ускладненням кристалізації в результаті наявності атомів алюмінію на межі розділу рідкої та аморфної фаз. В іншому дослідженні вказується на те, що висока здатність до аморфізації сплавів системи Zr-(Cu,Ag)-Al зумовлена більш щільною локальною атомною упаковкою та меншою різницею вільних енергій Гіббса між аморфною та кристалічною фазами [13].

Сплави системи Zr-Cu-Al неодноразово досліджували на предмет атомної структури, та її впливу на здатність до аморфізації, а також властивостей сплавів в аморфному стані [16-19]. Зокрема, методом дифракції рентгенівських променів встановлено, що додавання 10% алюмінію до сплаву  $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$  не впливає на форму парних кореляційних функцій. Збільшення вмісту алюмінію веде до зменшення кількості атомних пар Zr-Zr і Zr-Cu та збільшення пар Zr-Al і Cu-Al [16]. Дослідження структури аморфного сплаву  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  до та після відпаду вказує на особливу роль атомів алюмінію в сплаві, які зв'язують атоми міді та цирконію ставши центрами кластерів [17]. Методом рентгенівської дифрактометрії також встановлено, що додавання алюмінію до сплавів Zr-Cu, веде до модифікації атомної структури таким чином, що в результаті переважаючої взаємодії між алюмінієм та цирконієм, спостерігається формування значної кількості атомних пар Zr-Al, яких є значно більше порівняно з розподілом атомів в ідеальному розчині [18]. Вивчення атомної структури аморфних сплавів Zr-Cu-Al методом EXAFS спектроскопії вказує на існування ікосаедричних кластерів як основних складових, які формують ці сплави [19].

Більш детально ікосаедричну структуру аморфних та рідких сплавів можна дослідити методами комп'ютерного моделювання. На даний час існує багато робіт в яких досліджено структуру рідких та аморфних сплавів методом молекулярної динаміки. В багатьох з них підтверджено експериментальні результати щодо існування ікосаедричних кластерів в аморфних сплавах системи Zr-Cu-Al. Крім того, вказується на наявність взаємопроникаючих ланцюжків на основі ікосаедричних кластерів [20-22]. Показано, що додавання алюмінію до базового сплаву Zr-Cu є особливо ефективним, що проявляється не тільки у значному збільшенні частки ікосаедричних кластерів, а й у їх покращеній симетрії, а також у їх розширеній просторовій зв'язності та появи проміжного порядку в структурі [20]. Існують також дослідження, в яких висвітлюють сам процес аморфізації, і методом молекулярної динаміки пояснено кращу здатність до аморфізації потрійного сплаву Zr-Cu-Al порівняно з подвійним базовим сплавом Zr-Cu.

Отже, як бачимо з попередніх досліджень, аморфні сплави системи Zr-Cu-Al, а також аналогічні розплави поблизу температури плавлення характеризуються переважаючою взаємодією атомів різного типу, що зумовлює формування ікосаедричних кластерів. Проте, завдяки значній інтенсивності зв'язків між атомами різного сорту, можна припустити наявність залишків ікосаедричних

кластерів та неоднорідного ближнього порядку в рідкому стані за температур набагато вищих за точку плавлення. Зважаючи на це, в даній роботі методом молекулярної динаміки досліджено структуру розплавів Zr-Cu-Al за температур вищих температури плавлення найбільш тугоплавкого компонента сплаву – цирконію. Моделювання проводили в інтервалі температур 2000K – 2500K.

## I. Методика молекулярно-динамічного моделювання

Дослідження структури розплавів Zr-Cu-Al методом молекулярної динаміки здійснювали за допомогою пакету LAMMPS [23]. Моделювання здійснювали за сталої температури та об'єму у NVT ансамблі. Початкове розміщення атомів у модельній комірці кубічної форми задавали випадковим чином з врахуванням експериментальної густини розплавів та радіусів атомів. Взаємодію між атомами описували з використанням потенціалу EAM який було запропоновано для системи Al-Cu-Fe-Mg-Si [24]. Відповідно до цього методу, повну енергію системи атомів можна обчислити згідно зі співвідношенням:

$$E = \sum_{i=1}^N \{F(\bar{\rho}_i) + \sum_{i \neq j}^N S_{ij} \varphi_{ij}(r_{ij})\} \quad (1)$$

Початкові швидкості атомів задавали у відповідності до розподілу Максвелла-Больцмана для кожної з досліджених температур. Крок інтегрування рівнянь руху становив 2 фс.

Отримані в результаті моделювання атомні конфігурації було використано для розрахунку парціальних парних кореляційних функцій, середніх координатних чисел та їхніх розподілів. Парціальні парні кореляційні функції обчислювали за відомими координатами атомів та відстанню між ними в модельній комірці:

$$g(R_n) = \frac{V(L)h_n}{2\pi N(L)^2 R_n^2 \Delta R} \quad (2)$$

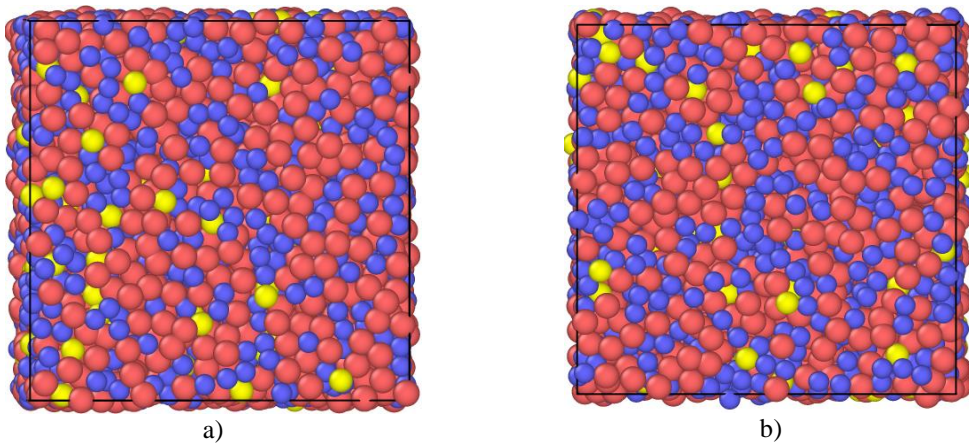
де  $V(L)$  – об'єм сферичного шару в якому розглядаються атоми,  $h_n$  – кількість пар атомів в інтервалі відстаней, для яких  $(n-1)\Delta R \leq R_{ij} \leq n \Delta R$  на відстані

$$R_n = \left(\frac{n-1}{2}\right) \Delta R \quad (3)$$

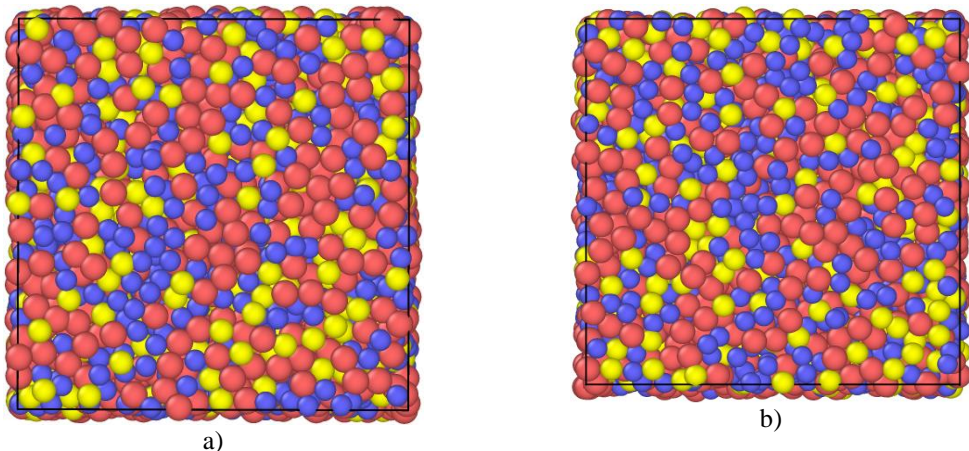
Для візуального аналізу атомних конфігурацій було використано The Open Visualization Tool (OVITO) [25].

## II. Результати та обговорення

Вивчення структури розплавів системи Zr-Cu-Al здійснювали на основі аналізу атомних конфігурацій отриманих методом молекулярної динаміки за різних температур (рис. 1 та 2) а також кількісних характеристик, які обчислювали використовуючи



**Рис. 1.** Розподіл атомів у модельній комірці розплаву  $Zr_{47,5}Cu_{47,5}Al_5$  за температур  $T=2000K$  (а) та  $T=2500K$  (б).



**Рис. 2.** Розподіл атомів у модельній комірці розплаву  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  за температур  $T=2000K$  (а) та  $T=2500K$  (б).

вказані конфігурації. Візуальний аналіз атомних конфігурацій свідчить, на перший погляд, про переважачу взаємодію атомів Zr-Zr та Cu-Cu, тоді як з аналізу термодинамічних функцій та фазових діаграм випливає тенденція до формування атомарного розчину або пар атомів Zr-Cu. З іншого боку додавання алюмінію повинно супроводжуватися переважачою його взаємодією з цирконієм. Дійсно, як свідчать літературні дані, ентальпія змішування для системи Zr-Al досягає значень  $-44$  кДж/моль, тоді як у випадку сплавів Zr-Cu та Cu-Al вона є набагато меншою, і складає відповідно  $-23$  кДж/моль та  $-1$  кДж/моль [26]. Слід зазначити також, що згідно вже встановлених закономірностей температурної залежності структури розплавів, в рідкому стані за температур при яких проводили моделювання структури більш очікувано повинен формуватися атомарний розчин компонент сплаву близький до ідеального, що в нашому випадку не спостерігається.

Зважаючи на викладені факти, виникає необхідність детального вивчення атомної структури, що було здійснено нами на основі кількісного аналізу парних кореляційних функцій та структурних параметрів, визначених з них. Парціальні парні кореляційні функції отримували на основі інформації про розподіл атомів у модельній комірці використовуючи співвідношення (2). На рисунку 3,а наведено вказані функції для пар атомів одного типу

для розплавів  $Zr_{47,5}Cu_{47,5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  а також для атомів різного типу (Рис. 3, б).

Характерною ознакою парціальних парних кореляційних функцій для атомів одного типу є те, що найбільш імовірні міжатомні відстані в сплавах практично співпадають з аналогічними відстанями для чистих компонент. Така особливість є зрозумілою для пар атомів Zr-Zr та Cu-Cu з огляду на те, що їхній вміст є домінуючий в розплавах та в основному спостерігається переважаче сусідство цих атомів. Що стосується пар атомів Al-Al, то як бачимо існують пари атомів відстані між якими є близькими до міжатомних відстаней рідкого алюмінію, однак таких пар атомів є менше порівняно з іншими. Описані факти свідчать про наявність в розплавах, навіть за високих температур, кластерів на основі атомів одного сорту.

Парціальні парні кореляційні функції обчислені для пар атомів різного типу (Рис. 3,б) також вказують на добру кореляцію в розміщенні цих атомів. Аналізуючи найбільш імовірні міжатомні відстані в цьому випадку бачимо, що вони, як і у випадку з відстанями між атомами одного сорту, є меншими за суму атомних радіусів елементів (Таблиця 1). Крім того, відстані між атомами в аморфному стані є також меншими порівняно із сумою металічних радіусів.

Зменшення міжатомних відстаней в досліджуваних сплавах можна пояснити нетиповим

Структура розплавів системи Zr-Cu-Al в інтервалі концентрацій схильних до аморфізації

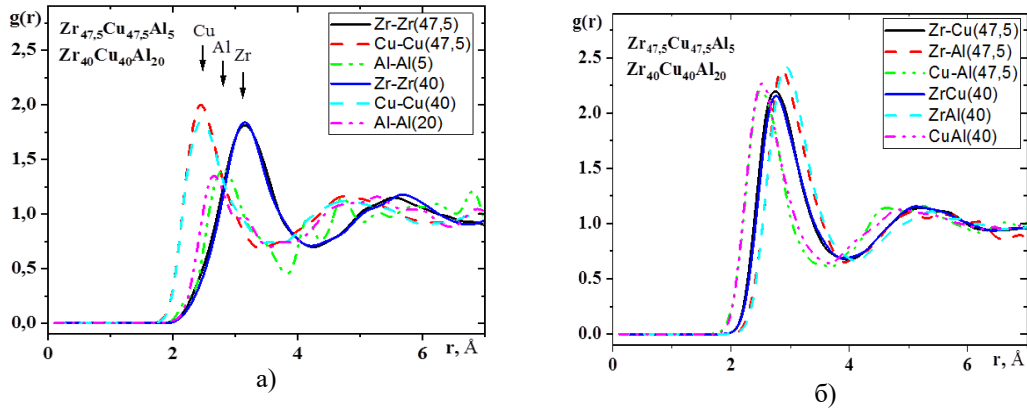


Рис. 3. Парціальні парні кореляційні функції розплавів  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ .

Таблиця 1

Основні структурні параметри розплавів  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  у порівнянні з близькими за складом аморфними сплавами.

Пари атомів	Сума атомних радіусів, Å	$Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ (рідкий стан)		$Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$ (аморфний стан [27])		$Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ (рідкий стан)		$Zr_{40}Cu_{50}Al_{10}$ (аморфний стан [19])	
		$r_{ij}$ , Å	$Z_{ij}$	$r_{ij}$ , Å	$Z_{ij}$	$r_{ij}$ , Å	$Z_{ij}$	$r_{ij}$ , Å	$Z_{ij}$
Zr-Zr	3.2	3.16	7.28	3.17	7.4	3.16	5.98	3.15	8.8
Cu-Cu	2.56	2.49	3.98	2.53	4.0	2.44	3.4	2.54	3.7
Al-Al	2.86	2.74	0.3	2.84	0.1	2.83	1.64	-	-
Zr-Cu	2.88	2.78	6.61	2.83	6.7	2.76	5.4	2.68	2.8
Zr-Al	3.3	2.94	0.7	2.99	0.8	2.88	2.97	2.99	3.2
Cu-Al	2.71	2.51	0.47	2.53	0.5	2.49	2.03	3.31	2.2

розподілом заряду між атомами алюмінію і цирконію, та частково між алюмінієм та міддю, та формуванням специфічної sp-d взаємодії. В цьому випадку, переважаюча взаємодія між парами атомів Al-Zr та Al-Cu може спричиняти формування близьких до ікосаедричних кластерів з атомом алюмінію в центрі. Наявність таких кластерів, а також Cu- центрованих ікосаедрів було виявлено в аморфному сплаві  $Cu_{46}Zr_{47}Al_7$  [20].

Температурні залежності парціальних міжатомних відстаней свідчать про немонотонну зміну деяких з них (Рис. 4.). Фізична інтерпретація таких результатів можлива за умови комплексного аналізу зміни міжатомних відстаней та координаційних чисел.

Відповідно до загально прийнятої методики, на основі атомних розподілів отриманих за результатами моделювання нами було обчислено розподіли парціальних координаційних чисел (Рис. 5, 6). Ці розподіли є імовірнісними даними щодо наявності певної кількості атомів в першій координаційній сфері деякого атома. Як бачимо з рисунків, розподіли координаційних чисел Zr-Zr, Cu-Cu, Zr-Cu та Cu-Zr є симетричними, а їхні найбільш імовірні значення можна визначити за положенням максимуму розподілу. З іншого боку, у зв'язку з малим вмістом алюмінію, парціальні координаційні числа за його участі в розплаві  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  є близькими до одиниці, що свідчить про наявність лише одного атома алюмінію в першій координаційній сфері компонент сплаву. Для розплаву  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  в якому вміст алюмінію є більшим, розподіл координаційних чисел Al-Al є симетричним з чітко вираженим

максимумом поблизу двох. В цьому випадку кожен атом алюмінію може бути оточений двома атомами алюмінію, що свідчить про існування ланцюжків цих атомів, що візуально простежується на рисунку 2.

Розподіл координаційних чисел Zr-Zr та Cu-Cu вказує на можливість існування гомокоординованих кластерів цирконію та меншою мірою міді про що свідчить наявність координаційних чисел близьких за значенням як і в чистих компонент.

Крім гомокоординованих кластерів в розплавах  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  наявна також значна частина гетерокоординованих кластерів. На це вказує значна кількість атомів міді, цирконію та алюмінію оточених атомами іншого типу. Враховуючи результати наведені на рисунках 5, б та 6, б можемо стверджувати, що в першій координаційній сфері таких атомів частка атомів різного сорту зменшується відповідно до послідовності Zr→Cu→Al. Проте, існує й інша можливість забезпечити існування близького до гетерокоординованого розподілу атомів за наявності в розплаві кластерів на основі чистих компонент. Зокрема, це можливо у випадку, коли такі кластери формують розгалужену квазідвовимірну структуру. При цьому, за рахунок значної площі поверхні кластерів, атоми іншого сорту можуть мати наближену до отриманої нами кількість найближчих сусідів, які належать гомокоординованим кластерам. На нашу думку, в досліджених розплавах  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  може реалізуватися кожна з цих моделей з перевагою в бік тієї чи іншої, залежно від атомного складу розплаву.

Зважаючи на досить широку область значень координаційних чисел для атомів різного сорту,

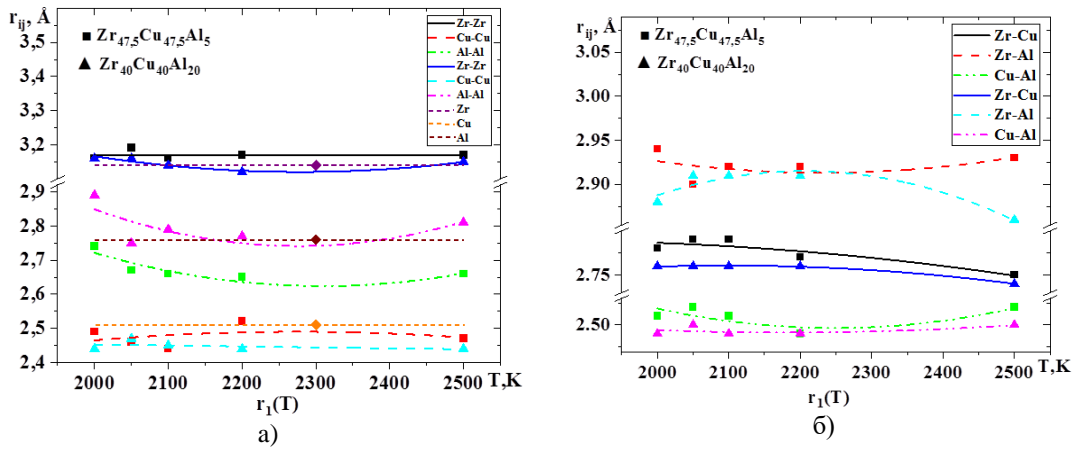


Рис. 4. Найбільш ймовірні парціальні міжатомні відстані для розплавів  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ .

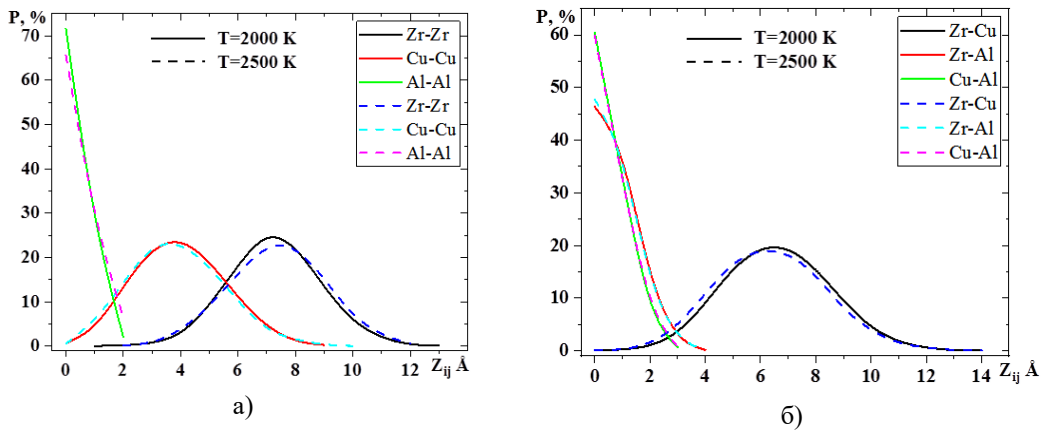


Рис. 5. Розподіл парціальних координаційних чисел розплаву  $Zr_{47.5}Cu_{47.5}Al_5$  за різних температур.

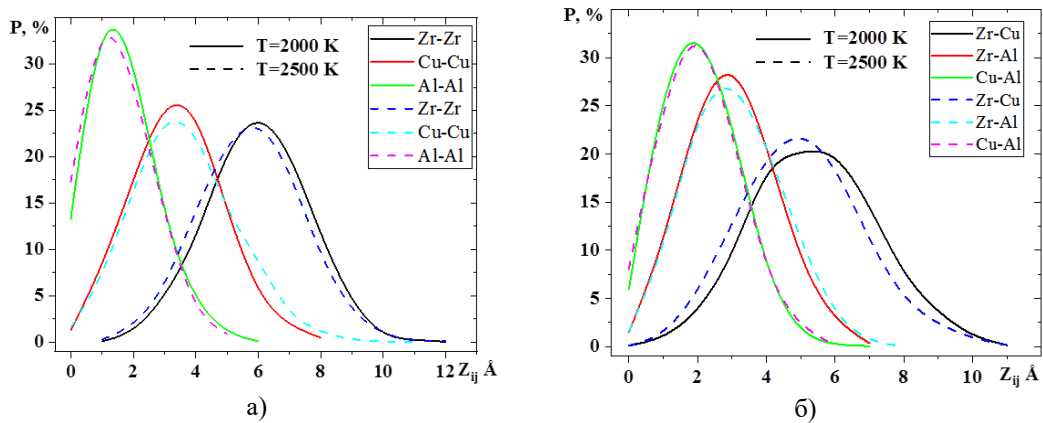


Рис. 6. Розподіл парціальних координаційних чисел розплаву  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  за різних температур..

можемо припустити наявність в досліджених розплавах структурних одиниць кількох типів, а самі розплави можемо уявити як кластерні розчини в яких гетерокоординовані кластери поміщені в матрицю квазидвовимірних кластерних утворень на основі компонент одного типу. В цьому випадку кластери на основі компонент сплаву очевидно не є сферично симетричними, а утворюють взаємопроникний каркас в порожнинах якого розміщені гетерокоординовані структурні одиниці.

Температурні залежності парціальних координаційних чисел та міжатомних відстаней вказують на перебудову структури ближнього порядку, яка веде як до гомогенізації розплавів при нагріванні так і до зменшення щільності атомного впорядкування. Слід зазначити, що вказані зміни порізно виражені в розплавах з різним вмістом алюмінію, вказуючи на його суттєвий вплив на процеси міжатомної взаємодії. Зменшення координаційних чисел Zr-Zr та Cu-Cu за температур

Структура розплавів системи Zr-Cu-Al в інтервалі концентрацій схильних до аморфізації

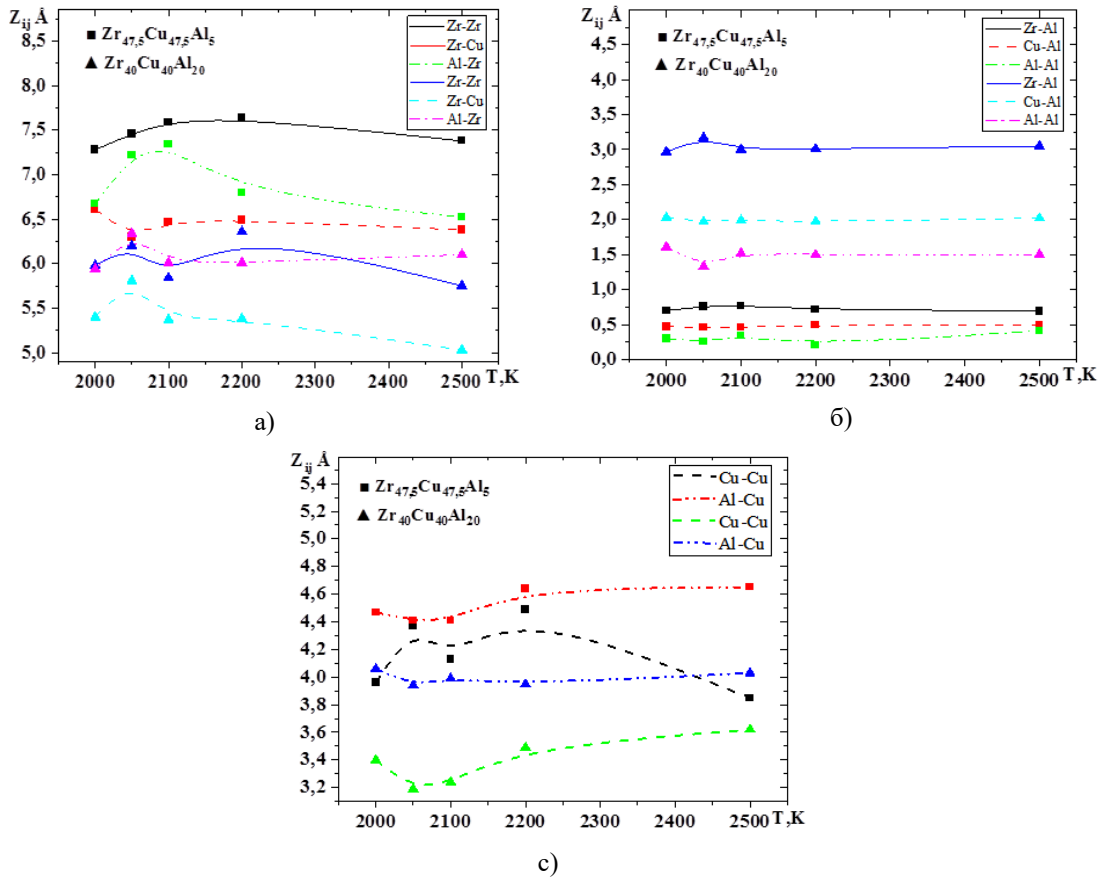


Рис. 7. Температурні залежності найбільш імовірних координаційних чисел розплавів  $Zr_{47,5}Cu_{47,5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ .

більше 2200 К вказує на розчинення кластерів з переважаючою взаємодією атомів одного сорту в розплавах, що веде до збільшення кількості цих атомів поблизу алюмінію та збільшення частки гетерокоординованих кластерів.

З іншого боку, спостережуване зменшення координаційних чисел за одночасного зменшення міжатомних відстаней може свідчити про перерозподіл атомів таким чином, що відбувається перехід від структури ближнього порядку близької до ГЦК структури в кристалічному стані до ОЦК-подібних структурних одиниць. Зокрема, як вказує В. Гольдшмідт [28], зменшення координаційного числа з 12 до 8 зменшує міжатомні відстані на 3 відсотки, а зменшення координаційного числа від 12 до 4 веде до зменшення міжатомних відстаней на 12 відсотків. Це можна пояснити збільшенням сили притягання між атомами, що припадає на кожен атом із зменшенням координаційного числа. Тому, відповідно до отриманих нами результатів, можна припустити перетворення висококоординованих кластерів в низькокоординовані з великою кількістю порожнин співмірних з розміром атома. Таке припущення крім того підтверджується нетиповою зміною парціальних координаційних чисел Zr-Zr. Як бачимо на рисунку 7,а, за температур вище 2200 К координаційні числа Zr-Zr зменшуються, тоді як кількість найближчих атомів цирконію біля алюмінію також зменшується, а біля міді не змінюється. В цьому випадку, очевидно, відбувається руйнування висококоординованих кластерів на основі цирконію та збільшення кількості

кластерів меншого розміру.

## Висновки

Методом молекулярної динаміки досліджено структуру розплавів  $Zr_{47,5}Cu_{47,5}Al_5$  та  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$  в інтервалі температур 2000К-2500К. Показано, що структура вказаних розплавів в досліджуваному інтервалі температур є близькою до структури аморфних сплавів подібного складу. За результатами досліджень встановлено наявність в розплавах, навіть за високих температур, кластерів на основі цирконію та міді з сусідством атомів одного сорту. Алюміній, своєю чергою, може бути оточений в більшості випадків лише двома атомами алюмінію, що свідчить про існування ланцюжків цих атомів в розплавах  $Zr_{40}Cu_{40}Al_{20}$ .

В результаті аналізу парціальних міжатомних відстаней зроблено припущення про те, що їхнє зменшення в досліджених сплавах можна пояснити нетиповим розподілом заряду між атомами алюмінію і цирконію, та частково між алюмінієм та міддю, та формуванням специфічної sp-d взаємодії. В цьому випадку, переважаюча взаємодія між парами атомів Al-Zr та Al-Cu може зумовлювати формування структурних одиниць близьких до ікосаедричних кластерів з атомом алюмінію в центрі.

Зважаючи на досить широку область значень координаційних чисел для атомів різного сорту, можемо припустити наявність в досліджених

розплавах структурних одиниць кількох типів, а самі розплави можемо уявити як кластерні розчини в яких гетерокоординовані кластери поміщені в матрицю квазідвовимірних кластерних утворень на основі чистих компонент. В цьому випадку кластери на основі компонент сплаву очевидно не є сферично симетричними, а утворюють взаємопроникний каркас в порожнинах якого розміщені гетерокоординовані структурні одиниці.

**Штаблавий І.** – доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Попільовський Н.** – аспірант кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Мудрий С.** – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка.  
**Поплавський О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Z. Altounianand, J. O. Strom-Olsen, Superconductivity and spin fluctuations in M–Zr metallic glasses (M=Cu,Ni,Co,and Fe), Phys. Rev. 27, 4149 (1983); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.4149>.
- [2] K H J Buschow, Short-range order and thermal stability in amorphous alloys, Journal of Physics F: Metal Physics 14(3), 593 (1984); <https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/3/005>.
- [3] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W L. Johnson, C. Garland, Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x=34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass, Acta Mater 52(9), 2621 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.009>.
- [4] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, Bulk metallic glass formation in the binary Cu–Zr system, Appl Phys Lett 84, 4029 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1751219>.
- [5] Y. Li, Q. Guo, J. A. Kalb, C. V. Thompson, Matching Glass-Forming Ability with the Density of the Amorphous Phase, Science 322, 1816 (2008); [10.1126/science.1163062](https://doi.org/10.1126/science.1163062)
- [6] Inoue, W. Zhang, Thermal Stability and Mechanical Properties of Cu–Zr and Cu–Hf Binary Glassy Alloy Rods, Mater Trans Jpn Inst Metals 45, 584 (2004); <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.584>.
- [7] M. B. Tang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Binary Cu–Zr Bulk Metallic Glasses, Chin Phys Lett 21, 901 (2004); <https://doi.org/10.1088/0256-307X/21/5/039>.
- [8] G. Duan, D. Xu, Q. Zhang, G. Zhang, T. Cagin, W. L. Johnson, et al., Molecular dynamics study of the binary Cu<sub>46</sub>Zr<sub>54</sub> metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure, Phys Rev B. 71, 224208 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224208>.
- [9] I. Kaban, P. Jóvári, V. Kokotin et al., Local atomic arrangements and their topology in Ni–Zr and Cu–Zr glassy and crystalline alloys, Acta Materialia 61, 2509 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.027>.
- [10] J. Galvan-Colin, A. A. Valladares, R. M. Valladares, A. Valladares, Short-range order in ab initio computer generated amorphous and liquid Cu–Zr alloys: A new approach, Physica B 475, 140 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.07.027>.
- [11] L. Ward, D. Miracle, W. Windl, O. N. Senkov and K. Flores, Structural evolution and kinetics in Cu-Zr metallic liquids from molecular dynamics simulations, Phys. Rev. B. 88, 134205 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134205>.
- [12] A. Mizuno, T. Kaneko, S. Matsumura, M. Watanabe, S. Kohara, M. Takata, Structure of Zr-Cu and Zr-Ni liquid alloys studied by high-energy x-ray diffraction, Materials Science Forum, 561-565, 1349 (2007); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1349>.
- [13] Q. K. Jiang, X. D. Wang, X. P. Nieetal, Zr–(Cu,Ag)–Al bulk metallic glasses, Acta Materialia 56, 1785 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.030>.
- [14] Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, R. A. Buchanan, A. Inoue, Glass-structure changes in tilt-cast Zr–Cu–Al glassy alloys, Materials Science and Engineering A, 449–451, 621 (2007); [10.1016/j.msea.2006.02.422](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.422).
- [15] L. Q. Xing, P. Ochin, J. Bigot, Effects of Al on the glass-forming ability of Zr-Cu based alloys, Journal of Non-Crystalline Solids, 205-207(2), 637 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00382-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00382-1).
- [16] J. Antonowicz, D. V. Louzguine-Luzgin, A. R. Yavari, K. Georgarakis, M. Stoica, Atomic structure of Zr–Cu–Al and Zr–Ni–Al amorphous alloys, Journal of Alloys and Compounds, 471, 70 (2009); [10.1016/j.jallcom.2008.03.092](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.092).
- [17] L. Yang, C. Huang, G. Guo, Investigation on the atomic structural evolution of as-prepared and annealed ZrCuAl metallic glasses, J. Mater. Res. 27(8), 1164 (2012); <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.14>.
- [18] K. Georgarakis, A. R. Yavari, D. V. Louzguine-Luzgin, J. Antonowicz, Atomic structure of Zr–Cu glassy alloys and detection of deviations from ideal solution behavior with Al addition by x-ray diffraction using synchrotron light in transmission, Applied physics letters 94, 191912 (2009); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3136428>.
- [19] J. Antonowicz, A. Pietnoczka, W. Zalewski, R. Bacewicz, M. Stoica, K. Georgarakis, A.R. Yavari, Local atomic structure of Zr–Cu and Zr–Cu–Al amorphous alloys investigated by EXAFS method, Journal of Alloys and Compounds 509(1), 34 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.105>.
- [20] Y. Q. Cheng, E. Ma, H.W. Sheng, Atomic Level Structure in Multicomponent Bulk Metallic Glass, Phys. Rev. Lett. 102, 245501 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.245501>.
- [21] C. C. Wang, C. H. Wong, Interpenetrating networks in Zr-Cu-Al and Zr-Cu metallic glasses, Intermetallics 22, 13 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.10.022>.

- [22] L. Ren, T. Gao, R. Ma, Q. Xie and, X. Hu, The icosahedral short-range order and its local structures in  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{40}\text{Al}_{10}$  alloy, *Mater. Res. Express* 6, 016510 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae2ca>.
- [23] Web-source: <https://www.lammps.org/>.
- [24] B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys, *Physical Review B* 85(24), 245102 (2012); [10.1103/physrevb.85.245102](https://doi.org/10.1103/physrevb.85.245102).
- [25] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18(1), 015012 (2010); <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
- [26] F. R. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, *Cohesion in Metals* North-Holland, (Amsterdam, 1988).
- [27] I. Kaban, P. Jovári, B. Escher, D. T. Tran, G. Svensson, Atomic structure and formation of CuZrAl bulk metallic glasses and composites, *Materialia* 100, 369 (2015); [http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.060](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.060).
- [28] V. M. Goldschmidt, Crystal structure and chemical constitution, *Transactions of the Faraday Society* 25, 253 (1929); <https://doi.org/10.1039/TF9292500253>.

I. Shtablayvi<sup>1</sup>, N. Popilovskyi<sup>1</sup>, S. Mudry<sup>1</sup>, O. Poplavskyi<sup>2</sup>

## The structure of the Zr-Cu-Al melts in the glass forming range of concentrations

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyrylo and Mephodii str. 8, Lviv, Ukraine, [ihor.shtablayvi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablayvi@lnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The short-range order structure of the  $\text{Zr}_{47.5}\text{Cu}_{47.5}\text{Al}_5$  and  $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{20}$  melts was investigated by the method of molecular dynamics simulations. Based on the obtained results, partial pair correlation functions and distributions of partial coordination numbers have been calculated. The main structure parameters determined from these functions were compared with similar parameters for amorphous alloys. According to the results of research, the presence of both homocoordinated and heterocoordinated clusters in the melts, which form a cluster solution, was established. The assumption of the presence of heterocoordinated icosahedral clusters is made.

**Keywords:** metal alloys, atomic structure, coordination numbers, cluster structure.