01,11

Особенности и закономерности процессов плавления и кристаллизации двухкомпонентных металлических сплавов

© Л.В. Спивак¹, Н.Е. Щепина²

 ¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
² Естественнонаучный институт
Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия
E-mail: Ispivak2@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2019 г. В окончательной редакции 30 марта 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы процессы плавления и кристаллизации в некоторых двухкомпонентных сплавах на основе модельной системы Ag-Cu. При кристаллизации или плавлении обнаружены скачки теплового потока по достижению линии ликвидус или завершению процесса плавления. Предполагается, что при кристаллизации эти явления связаны с образованием в жидкости большого количества локальных микрообъемов (концентрационных флуктуаций), обогащенных ведущим кристаллизацию компонентом. Их появление предшествует началу процессов спонтанного образования и роста многочисленных кристаллов новой фазы.

Доказывается необходимость дополнения наших представлений о процессах кристаллизации и плавлении двухкомпонентных металлических сплавов.

Ключевые слова: кристаллизация, плавление, эвтектика, калориметрия.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47961.436

1. Введение

В работе [1] представлен краткий обзор современного состояния вопроса о кристаллизации металлических расплавов и дано описание последних экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) двухкомпонентных металлических сплавов на базе Pb—Bi, Bi—Sn и Al—Cu.

В развитие этих исследований дальнейшее изучение обнаруженных эффектов было продолжено на модельной двухкомпонентной системе Ag–Cu, в которой в зависимости от состава сплава, можно изучать закономерности изменения калориметрических эффектов в межкритическом интервале температур (МКТИ) между линиями ликвидус и солидус, характерное для диаграмм состояния (ДС) I рода (отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии), II рода (с полным взаимным растворением компонентов в твердом состоянии) и III рода (с ограниченной растворимостью компонентов).

Другим важным обстоятельством при выборе этой системы служило то, что Pb, Bi, Sn, Sb (сплавы на этой основе, рассмотренные в [1]) относятся к металлам, при плавлении которых их электрическое сопротивление уменьшается ("плохие" металлы), тогда как Ag, Cu, Au, Ni, Al и т.п. при плавлении увеличивают свое электросопротивление ("хорошие" металлы).

При этом следует отметить, что кристаллизация в сплавах систем Al-Cu ("хорошие" металлы) осложняется выделением интерметаллида CuAl₂ (54% Cu),

образование которого требует значительно большего расслоения жидкой фазы перед началом кристаллизации. В рассматриваемой ДС III рода Ag-Cu при возникновении кристаллов твердых растворов одного из компонентов друг в друге такое выделение не происходит.

2. Методика

Объектом исследования служили сплавы системы Ag-Cu: доэвтектические (17.1 wt.% Cu); заэвтектические (70.2 wt.% Cu); без эвтектической реакции (3.7 wt.% Cu). В качестве сплава с отсутствием растворимости в твердом состоянии взят сплав Bi-Pb (15.2 wt.% Pb), примыкающий к правой части ДС Bi-Pb.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора STA "Jupiter" 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили со скоростью 5, 10, 20 и 40 K/min в атмосфере аргона (99.9999% Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения "Proteus Analyses" и пакета "Fityk".

Для исключения возможности появления при исследовании сплавов артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом четвертой—пятой степени. Приведенные в сообщении результаты относятся к скоростям нагрева и охлаждения 10 K/min.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении сплава с 70.2% Сu. При нагреве фиксируются два эндотермических участка, P_{eh} и P_{lh} . Первый эндотермический эффект, как полагаем, связан с плавлением при нагреве эвтектики (P_{eh}), тогда как изменение сигнала DSC характеризует процессы растворения избыточной фазы в МКТИ (P_{lh}).

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость поглощения тепла в МКТИ возрастает по мере приближения к температуре завершения процесса плавления и достигает максимального значения вблизи этой температурной точки (см. рис. 2).

Структуру этого участка DSC при нагреве в МКТИ можно представить как суперпозицию двух подпиков,



Рис. 1. Изменение сигнала DSC при нагреве выше температуры плавления (1) и кристаллизации при охлаждении (2) сплава Cu-Ag (70.2% Cu).



Рис. 2. Вид сигнала DSC (1) и первой производной по температуре (2) при нагреве сплава Cu-Ag (70.2% Cu) в районе температур пика P_{lh} .



Рис. 3. Структура эндотермического пика P_{lh} на рис. 1. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.

рис. 3. Один такой подпик (P_2) отражает процессы, происходящие во всем МКТИ. Другой (P_1) локализуется в области более высоких температур с более резким правым фронтом, примыкающим непосредственно к линии, отражающей изменение сигнала DSC в этом интервале температур.

При последующем охлаждении расплава (рис. 1) фиксируются два экзотермических пика, P_{lc} и P_{ec} . Экзотермический максимум P_{ec} связан с образованием эвтектики, и по выделению тепла характеризуется практически полным совпадением с данными для пика P_{eh} . Экзотермический пик P_{lc} очевидно обусловлен переходом линии ликвидус. При этом наблюдается скачкообразное увеличение скорости выделения тепла. Причем, общий тепловой эффект при охлаждении выше затрат тепловой энергии при плавлении сплава в МКТИ.

При температурах ниже этого пика ощутимого влияния выделения второй фазы в МКТИ на сигнал DSC не наблюдается вплоть до начала эвтектической реакции.

И в данном случае этот экзотермический пик вблизи линии ликвидус можно представить как суперпозицию двух подпиков, P_1 и P_2 . Пик P_2 характеризует процессы, протекающие во всем температурном интервале регистрации этого экзотермического максимума, тогда как пик P_1 обусловлен процессами, протекающими непосредственно после перехода точки ликвидус.

Особо следует остановиться на рассмотрении влияния скоростей нагрева или охлаждения на закономерности проявления калориметрических эффектов в МКТИ. Оказалось, что при нагреве заэвтектического сплава влияние скорости нагрева (5–40 K/min) на начало, максимум и температуру завершения обратной эвтектической реакции не обнаружено (776, 780, 782°C). Тепловой эффект плавления равен 29 ± 2 J/g.

С увеличением скорости охлаждения уменьшается температура начала кристаллизации с 938 до 918°С, и температура регистрации пика P_{lc} (с 937 до 913°С).



Рис. 4. Изменение сигнала DSC при нагреве выше температуры плавления (1) и кристаллизации при охлаждении (2) сплава Cu-Ag (17.1% Cu).

Температурное положение пика P_{ec} практически не зависит от скорости охлаждения (774°С).

Тепловой эффект эвтектической реакции мало зависит от скорости охлаждения $(27 \pm 0.3 \text{ J/g})$.

Выделение тепла при охлаждении в МКТИ заметно больше, чем при плавлении с некоторой тенденцией к его уменьшению с увеличением скорости охлаждения.

При рассмотрении калориметрических эффектов при эвтектических реакциях необходимо обратить внимание на следующее. Программное обеспечение прибора STA-449 нормирует тепловой эффект на первоначальный вес образца, тогда как в эвтектической реакции сплавов не эвтектического состава участвует только часть исходной массы объекта исследования. Для учета этого обстоятельства представляется обоснованным, используя правило отрезков, скорректировать полученные данные.

В этом случае тепловой эффект обратной эвтектической реакции оказался равным 110 J/g и в МКТИ 193 J/g. При охлаждении соответственно 105 и 280 J/g.

Иная ситуация складывается при термоциклировании доэвтектического сплава (см. рис. 4). В этом случае при нагреве наблюдается значительный эндотермический эффект при обратной эвтектической реакции, и отсутствие возможности достаточно корректной оценки температуры завершения плавления этого сплава (см. рис. 4).

Создается впечатление, что основной тепловой эффект такого перехода связан с обратной эвтектической реакцией и относительно меньшая часть расходуется в достаточно узкой температурной области выше растворения эвтектики.

Однако при охлаждении (рис. 4) достаточно четко фиксируется прохождение точки ликвидус (P_{lc}) и экзотермический пик (P_{ec}) при эвтектической реакции. В данном случае во всем МКТИ наблюдается выделение тепловой энергии, но подавляющая часть выделения тепла локализована в области температур, прилегающих к точке ликвидус. Анализ теплового потока в МКТИ показывает, что и его можно представить как суперпозицию двух подпиков, один из которых (P_2), обусловлен процессами, протекающими во всем исследуемом интервале температур. Другой (P_1) — процессами, в основном протекающими при более высоких температурах. Этот подпик примыкает непосредственно к линии сигнала DSC сразу же после прохождения точки ликвидус.

С учетом коррекции получены следующие значения тепловых эффектов для обратной и прямой эвтектических реакций 110 и 93 J/g. Соответственно в МКТИ 50 и 67 J/g. При этом суммарные энергетические характеристики хорошо совпадают при нагреве (плавлении) и кристаллизации (затвердевании) — 160 J/g. С учетом сделанных поправок затраты на реализацию эвтектических реакций для доэвтектического сплава и заэвтектического сплава практически совпадают 110 и 110 J/g при нагреве, и 105 и 93 J/g при охлаждении (различие менее 10%).

Аналогично заэвтектическому сплаву, увеличение скорости нагрева сплава доэвтектического состава не приводит к заметному смещению положения обусловленного эвтектической реакцией эндотермического пика по температуре (778 \pm 1°C). Однако в данном случае тепловой эффект этой реакции уменьшается с 58 до 35 J/g. Тепловой эффект в МКТИ приблизительно одинаков и равен 75 \pm 2 J/g.

При эвтектической реакции температура максимума экзотермического процесса остается практически постоянной ($767 \pm 2^{\circ}$ C), т.е. она не зависит от скорости охлаждения. Тепловой эффект, как и для заэвтектического сплава, имеет тенденцию к уменьшению при увеличении скорости охлаждения. В МКТИ тепловой эффект кристаллизации также практически не зависит от скорости охлаждения.

При анализе структуры эндотермических пиков, появление которых связано с плавлением эвтектики, показано, что они достаточно хорошо описываются только одной аппроксимирующей функцией (gaussian или splitgaussian). Тогда как для эвтектической реакции в случае доэвтектического, так и заэвтектического сплавов экзотермический максимум достаточно удовлетворительно можно представить как суперпозицию двух подпиков, один из которых отражает процессы в высокотемпературной области такого перехода. Другой является откликом на процессы, протекающие во всем интервале температур образования эвтектики (см. рис. 5 и 6). Обращает на себя внимание достаточно узкий температурный интервал протекания эвтектической реакции.

Такая структура экзотермических пиков, обусловленных эвтектической реакцией, может быть связана с тем, что согласно работам [2–4] при эвтектической реакции одна из фаз ведет этот специфический процесс.

Тот факт, что скорости нагрева или охлаждения мало влияют на температуру развития прямого и обратного эвтектического превращения, по-видимому, является следствием того, что они, по Гиббсу, характеризуются нонвариантным равновесием, как и процессы плавления или кристаллизации чистых компонентов.

На рис. 7 показано изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении сплава (3.7% Си), в котором отсутствует эвтектическая реакция (определенный аналог сплава с неограниченной растворимостью). Здесь также видна ассиметричность строения эндотермического максимума при нагреве (Р_H) и экзотермического максимума (Р_C) при охлаждении. И точно также как и в рассмотренных ранее случаях, при нагреве вблизи завершения плавления наблюдается скачок поглощения тепла. При охлаждении регистрируется скачок скорости выделения тепла при переходе точки ликвидус. И для данного сплава изменение теплового потока при нагреве или охлаждении можно представить как суперпозицию двух подпиков, один из которых наблюдается во всем температурном интервале, а другой локализован вблизи температур завершения процесса плавления или начала кристаллизации при охлаждении из жидкого состояния.

В сплаве, в котором отсутствует эвтектическая реакция при его нагреве или охлаждении, скорость нагрева мало влияет на положение точек солидус ($926 \pm 3^{\circ}$ С) и ликвидус ($945 \pm 2^{\circ}$ С). Однако величина теплового эффекта в процессе расплавления в МКТИ имеет тенденцию к его уменьшению, с 75 до 56 J/g.

При охлаждении с увеличением скорости охлаждения наблюдается некоторое смещение температуры начала и максимальной скорости экзотермического процесса в область более низких температур. Тепловой эффект кристаллизации, как и во всех других случаях, при охлаждении в МКТИ демонстрирует тенденцию к своему уменьшению. В данном конкретном случае с 75 до 62 J/g.

При нагреве начало плавления, и температура завершения затвердевания практически совпадают для заданных скоростей нагрева или охлаждения.

Таким образом, представленные выше результаты, а также данные работ [1,4], позволяют сформулировать некоторые общие закономерности проявления калориметрических эффектов при плавлении и кристаллизации двухкомпонентных сплавов.

При охлаждении из жидкого состояния заэвтектических или доэвтектических сплавов переход линии ликвидус сопровождается скачком скорости выделения тепла.

В доэвтектических сплавах выделение тепла происходит во всем температурном интервале от температуры начала кристаллизации вплоть до температуры начала эвтектической реакции.

Анализ структуры экзотермических пиков в МКТИ позволяет представить их как суперпозицию двух подпиков, один из которых обусловлен процессами, протекающими во всем температурном интервале между точками ликвидус и началом образования эвтектики, а другой локализован вблизи линии ликвидус. В сплавах, не претерпевающих эвтектической реакции, отмеченные выше закономерности, выражены в меньшей степени.

Завершение процесса плавления для всех сплавов происходит при заметно более высокой температуре, чем



Рис. 5. Структура экзотермического пика P_{ec} на рис. 1. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.



Рис. 6. Структура экзотермического пика P_{ec} на рис. 4. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.



Рис. 7. Изменение сигнала DSC при нагреве выше температуры плавления (1), при кристаллизации (2) и вид первой производной сигнала DSC (нагрев) по температуре (3) сплава Cu-Ag (3.7% Cu).

температура начала кристаллизации. В чистых металлах это выражено существенно в меньшей степени [1].

Корректировка тепловых эффектов эвтектических реакций с учетом массы участвующего в превращении вещества показывает, что тепловой эффект такого превращения практически одинаков для заэвтектических и доэвтектических сплавов системы Ag-Cu.

Величина теплового потока (возрастание его величины) при охлаждении ниже линии ликвидус должна быть обусловлена тепловым эффектом превращения и количеством вещества, участвующего при данной температуре в кристаллизации. Если воспользоваться известным вторым "правилом отрезков" для оценки количества второй фазы, образующейся сразу после перехода линии ликвидус, то оказывается, что этого количества слишком мало, чтобы вызвать столь значительные калориметрические эффекты в весьма узком интервале температур. Следовательно, традиционные представления оказываются недостаточными для объяснения обнаруженных закономерностей. В частности, это, нашло свое косвенное отражение в работе [5], в которой высказано предположение о существовании ненулевого объема новой фазы в преддверии кристаллизации расплава эвтектического состава.

Можно предложить следующую трактовку установленным закономерностям. Для того чтобы из жидкости началось выделение кристаллов, состав которых заметно отличается от среднего состава компонентов в жидком состоянии, в этой жидкости при приближении к линии ликвидус должно произойти расслоение на области с относительно низкой и относительно высокой, близкой к составу возникающих кристаллов, концентрацией одного из компонентов. Происходит нечто близкое к спинодальному распаду пересыщенных твердых растворов [6,7]. Это предположение нашло свое отражение в ряде публикаций по кристаллизации бинарных сплавов эвтектического [8,9] и иного [10] составов. Происходит образование так называемых френкелевских гетерогенных флуктуаций (см., например, [8]).

При переходе линии ликвидус в таких уже "подготовленных" к возникновению новой фазы объемах спонтанно происходит образование большого числа центров кристаллизации. В этот процесс вовлекается заметная часть кристаллизующейся жидкости. В совокупности, как предполагается, это и приводит к интенсивному тепловыделению при переходе линии ликвидус. В подтверждение высказанного предположения можно привести следующие соображения.

Большинство теории кристаллизации достаточно полно охватывают лишь те процессы, в результате которых состав твердой фазы совпадает с составом затвердевающей жидкости, и описывают кристаллизацию расплавленных чистых металлов и гомогенных химических соединений (см. [11–15]). Только в этих случаях вероятность образования равновесного кристаллического зародыша определяется одной лишь необходимостью создания поверхности раздела между твердой и жидкой фазами и равна вероятности энергетической флюктуации. На затруднение процесса кристаллизации в тех случаях, когда состав кристаллов отличается от состава жидкой фазы, в свое время обратил внимание Пуассон [16], который ввел представление о существовании концентрационных флуктуаций. Эти идеи в дальнейшем нашли свое продолжение в ряде экспериментальных и теоретических исследованиях [17].

Таким образом, в первую очередь, при кристаллизации двухкомпонентных расплавов, вблизи температуры ликвидус происходит расслоение жидкой фазы на огромное число кластеров, структура которых и соотношение компонентов в которых близки к таковым для возникающей кристаллической фазы. Как следствие, при переходе линии ликвидус в значительном объеме жидкой фазы возникают многочисленные кристаллы. Спонтанное появление большого числа таких кристаллов приводит к наблюдаемым калориметрическим эффектам.

Из представленных в работе данных виден различный характер изменения сигнала DSC в МКТИ при нагреве и охлаждении сплава одного и того же состава. Одним из возможных объяснений этому является понимание того обстоятельства, что это различие может быть связано с тем, что при нагреве термодинамический стимул фазового перехода и термическая активация (kT), увеличиваются с ростом температуры в МКТИ. При охлаждении они разнонаправлены.

Но главное отличие, по-видимому, заключается в том, что при кристаллизации возникают определенные энергетические затраты на образование поверхности раздела между твердой и жидкой фазами. Поэтому при охлаждении требуется дополнительное переохлаждение по отношению к некоторой гипотетической температуре термодинамического равновесия.

При плавлении этого не происходит. Подводимое тепло расходуется на разрушение межатомных связей в кристаллической фазе на границе кристалл—жидкость и последующую гомогенизацию жидкости.

Таким образом, при охлаждении двухкомпонентного расплава возникает ситуация, в чем-то внешне похожая на то, что наблюдается при мартенситном превращении в сталях (см., также [10,18]). В этом случае имеется некоторая температура термодинамического равновесия между аустенитом и мартенситом, точка Т₀, и лежащая при существенно более низких температурах точка M_H — начало мартенситного превращения. На этом основано предположение, что линия ликвидус при кристаллизации двухкомпонентных сплавов характеризует величину переохлаждения, обеспечивающего термодинамические условия для начала кристаллизации. В этом, с нашей точки зрения, заключается одно из объяснений того, что температура завершения плавления всегда выше температуры начала кристаллизации, определенных по данным DSC.

Однако сказанное выше не объясняет скачки поглощения тепла на завершающей стадии плавления. По-видимому, имеются причины наследственного характера, связанные, с особенностями возникающей при затвердевании кристаллической структуры. Для сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии (ДС І рода), новые кристаллы представляют собой тот или иной исходный компонент. В МКТИ состав твердой фазы при кристаллизации не должен изменяться.

Иная ситуация имеет место при кристаллизации двухкомпонентных сплавов с неограниченной или с ограниченной растворимостью образующих такие сплавы компонентов. В этом случае каждой температуре внутри МКТИ отвечает свой состав возникающих кристаллов новой фазы. При этом обычно предполагается, что происходит практически мгновенное изменение состава твердой фазы согласно линиям растворимости на ДС конкретного сплава.

Практически такие быстрые диффузионные процессы для реальных скоростей охлаждения, по-видимому, в полной мере не осуществимы, поскольку диффузионное перераспределение компонентов в твердой фазе должно требовать определенного времени для своей реализации. Кроме того, возникающие при кристаллизации многочисленные кристаллиты, отделены друг от друга границами и жидкой фазой, что возможно создает еще одну проблему в диффузионной гомогенизации уже закристаллизовавшегося объема. Как следствие, в таких сплавах возможно возникновение концентрационной неоднородности между кристаллами, возникшими при разных температурах в МКТИ. Наличие таких неоднородностей может проявиться при переходе сплавов из твердого состояния в жидкое.

На рис. 1, 4, 7 показаны типичные зависимости сигнала DSC от температуры при нагреве двухкомпонентных сплавов. При приближении к линии ликвидус фиксируется скачок поглощения тепла (максимум первой производной, DDSC).

И в данных случаях величина калориметрического эффекта при фазовом превращении должна определяться теплотой плавления избыточной фазы и ее объемной долей, переходящей в жидкое состояние. Согласно второму правилу отрезков, эта объемная доля вблизи температуры завершения процесса плавления не должна быть велика. Следовательно, такого скачка поглощения тепла не должно наблюдаться.

Если же допустить, что при охлаждении заметного перераспределения компонентов сплава не наблюдается, то и при нагреве в МКТИ происходит переход части кристаллической фазы в жидкое состояние, соотнесенный с интервалом температур, при котором они спонтанно возникли при охлаждении расплава. В этом, с нашей точки зрения, заключается причина того, что и при нагреве при приближении к температуре завершения плавления наблюдаются скачки скорости поглощения тепла и теплового потока.

В том случае, когда избыточная фаза при кристаллизации представляет собой чистый компонент, эти эффекты в значительной степени нивелируются. Доказательным



Рис. 8. Изменение сигнала DSC при нагреве выше температуры плавления (1), при кристаллизации (2) и вид первой производной сигнала DSC по температуре (3) сплава Bi–Pb (15.2% Pb). P/P — калориметрические эффекты при эвтектических реакциях. Объемная доля эвтектики в этом сплаве $\sim 31\%$.

примером для этого утверждения могут служить данные на рис. 8 (см. также кривые *1* на рис. 1, 4, 7). В отличие от рассмотренных ранее случаев, асимметрия в форме эндотермического пика при нагреве, выражена существенно слабее. Характерно, что начало плавления, по данным DSC, начинается при тех же температурах, при которых завершается процесс кристаллизации, но заканчивается процесс при более высоких температурах.

4. Заключение

При кристаллизации двухкомпонентных сплавов с неограниченной, ограниченной растворимостью и при отсутствии растворимости образующих их компонентов в твердом состоянии при переходе линии ликвидус резко возрастает скорость выделения и величина тепла кристаллизации, которые затухают по мере исчерпания жидкой фазы.

Высказано предположение, что при приближении к линии ликвидус двухкомпонентных расплавов, происходит образование в жидкости обогащенных ведущим кристаллизацию компонентом локальных микрообъемов, кластеров, появление которых предшествует началу процессов образования и роста кристаллов новой фазы. Скачкообразный характер развития кристаллизационного процесса в значимом объеме жидкости сопровождается активным выделением тепла сразу же после перехода линии ликвидус.

Тепловой эффект эвтектического превращения не зависит от состава сплава в рамках исследованной системы Ag-Cu. Однако тепловые эффекты в МКТИ зависят от положения сплавов на ДС Ag-Cu. При нагреве вследствие того, что структура закристаллизовавшегося расплава может характеризоваться выраженной концентрационной неоднородностью, растворение избыточных фаз происходит не согласно линиям на ДС, а в соответствии с условиями, в которых произошло их образование при охлаждении.

Полученные нами результаты на модельной системе Ag-Cu, а также данные, представленные ранее в работах [1,4] свидетельствуют о необходимости корректировки наших представлений о процессах плавления и затвердевания двухкомпонентных металлических сплавов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. ФТТ 60, 12, 1214 (2018).
- [2] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов. Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [3] В.И. Данилов Строение и кристаллизация жидкостей. Из-во АН СССР. Киев (1956). 368 с.
- [4] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина Фундамент. проблемы современ. материаловедения 11, 3, 376 (2014).
- [5] А.Б. Коропов, С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ФТТ 69, 7, 53 (1999).
- [6] А.В. Скрипов, В.П. Скрипов. УФН 128, 2, 193 (1979).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ 39, 8, 1464 (1997).
- [8] С.А. Кукушкин, А.С. Соколов. ФТТ 40, 9, 1615 (1998).
- [9] Е.В. Калашников. Расплавы 3, 40 (1990).
- [10] И.В. Мелихова, И.В. Мелихов. Физико-химическая эволюция твердого вещества. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2009). 309 с.
- [11] D. Turnbull. J. Appl. Phys. 21, 10, 1022 (1950).
- [12] B. Chalmers. Pinciples of Solidification. In: Applied Solid State Physics / Eds W. Low, M. Schieber. Springer, Boston (1970). P. 161.
- H. Biloni, W.J. Boetinger. In: Physical Metallurgy. 4th ed. / Ed. R.W. Cahn, P. Haasen. North-Holland, Amsterdam (1996). P. 669.
- [14] M.E. Glicksman. Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts. Springer (2011). 530 p.
- [15] W. Kurz, D.J. Fisher. Fundamentals of Solidification. Trans. Tech. Publication, Ltd. Switzerland. 4th ed. (1998). 305 p.
- [16] Е.С. Вентцель, Л.А. Овчаров. Теория вероятностей и ее инженерные приложения. 2-е изд. Высш. шк. М. (2000). 480 с.
- [17] М.А. Захаров. ФТТ 49, 12, 2204 (2007).
- [18] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ 2014, 56, 4, 761 (2014).

Редактор Д.В. Жуманов