01;03;05

Термодинамически неустойчивые состояния в эвтектических системах

© Е.В. Калашников

Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 18 ноября 1995 г.)

Показано, что в бинарной системе, для которой фазовый переход жидкость-твердое тело описывается диаграммой эвтектического типа, в жидком состоянии существуют температурно-концентрационные области различной термодинамической устойчивости. Эти области разграничены кривыми купола распада и спинодалью.

Введение

Из экспериментальных исследований жидкого состояния эвтектических систем (ЭС) (рис. 1,2) известно, что оно при температурах, значительно превышающих температуру эвтектики Те, обладает сильно развитой концентрационной неоднородностью [1-8]. Концентрационные неоднородности представляют собой области расплава, обогащенные преимущественно одним компонентом. Размеры таких областей достигают сотен и тысяч ангстрем [7-11]. При этом между соседними областями нет ярко выраженных границ раздела. Такое строение жидкого расплава в свое время было названо квазиэвтектическим [11]. Тем не менее это особое строение жидкого состояния на диаграммах составтемпература никак не отражено. На диаграммах жидкое состояние при температурах $T \ge T_e$ отображается как однородное (рис. 1, 2). Вместе с тем физические свойства жидкого состояния в ЭС проявляют сильные аномалии: существуют области составов и температур, в которых коэффициенты диффузии убывают, а вязкость возрастает [10,12]; в температурной зависимости электропроводности при температурах, значительно превышающих Т_е, также проявляется аномальное поведение [13–15], а поведение теплоемкости является λ-образным [16]. Такие особенности характерны для типично расслаивающихся систем, наблюдаемых при критических явлениях [17], и определяются критической температурой расслоения Тс, а состояния ниже этой температуры описываются кривыми купола распада и спинодалью. Тем не менее нет никаких указаний на то, что в жидком состоянии ЭС существует критическая температура $T_c > T_e$. Например, в системе Na-Rb, являющейся типичной ЭС (рис. 1, δ), в жидком состоянии при температурах, значительно превышающих температуру эвтектики T_e, начиная с $T \approx 500$ K, наблюдают сильное поглощение звука [18,19], которое растет с понижением температуры. В системе K–Rb, внешне схожей с первой (рис. 1, a), но имеющей диаграмму типа "пережатой сигары", при тех же температурах никаких аномалий в поглощении звука нет. Соответствующие теории жидкого состояния таких простейших металлический систем [20,21] также не выявляют никаких особенностей. Пока объяснений столь разительному различию в поведении, по крайней мере для систем Na–Rb и K–Rb, почти не отличающихся друг от друга в жидком состоянии, нет. Главное отличие этих двух систем заключается в разном строении их диаграмм (рис. 1).

В связи со сказанным выше представляется важным в первую очередь выделить из диаграмм ту информацию, которая ответственна за особое поведение жидкого состояния, а затем описать эти особые состояния.

Стандартная схема построения диаграммы

Поскольку эвтектические системы — достаточно общее явление, наблюдающееся при различных типах межатомного взаимодействия (см. вывод), в том числе и в случае систем, описываемых в наиболее простом приближении (приближение регулярных растворов), то и искать информацию, обычно утрачиваемую при построении диаграмм, будем в простейшем виде. Для этого обратимся к стандартной схеме построения диаграммы [25] (термин "состояние" зарезервируем для более тонкого описания особенностей расплава, а расплав для единообразия будет упоминаться как жидкое тело).

Na–Rb	Нафталин– –азобензол	N ₂ O–NaCl	$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ -CuO
[18,19]	[22]	[23]	[24]

Для проведения анализа ЭС будем рассматривать их без растворимости в твердом теле (рис. 2). Это означает, что "треугольники" растворимости α и β стремятся к нулю.

В приближении регулярного раствора свободная энергия Гельмгольца жидкого тела

$$F_{0}^{(\mathcal{L})} = F_{t,r,0s}^{(\mathcal{L})}(N_{A}, N_{B}) + (Nz/2) [(N_{A}/N)u_{AA} + (N_{B}/N)u_{AA}] + NT [(N_{A}/N)\ln(N_{A}/N) + (N_{B}/N)\ln(N_{B}/N)] - NzWN_{A}N_{B}/(2N^{2}).$$
(1)



Рис. 1. Зависимость поглощения звука α от концентрации и температуры для двух систем [18,19] в сопоставлении с их диаграммами. *а* — система K–Rb, *б* — система Na–Rb; *f* — частота.

Твердое тело рассматривается в приближении полного отсутствия взаимной растворимости. Так что свободная энергия твердого тела рассматривается как механическая смесь

$$F_0^{(S)} = F_{0s}^{(S)}(N_A, N_B) + (Nz/2) [(N_A/N)u_{AA} + (N_B/N)u_{BB}].$$
(2)

Свободные энергии (1) и (2) соответствуют условию, когда все $N = N_A + N_B$ частиц системы находятся либо в жидком (\mathcal{L}), либо в твердом (S) состоянии; N_A и N_B — число атомов типа A и B, составляющих систему; потенциальные энергии межатомного взаимодействия (связей) u_{AA} , u_{BB} , u_{AB} взяты со знаком, обратным знаку работы, необходимой для разрыва связи;

$$W =$$
 энергия взаимообмена $= u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB};$ (3)

 $F_{t,r,0s}^{\alpha}(N_A, N_B)$ — части свободной энергии, обязанные поступательным, вращательным, колебательным степеням свободы для жидкого ($\alpha = \mathcal{L}$) тела и колебательным степеням свободы для твердого ($\alpha = S$) тела; k постоянная Больцмана = 1; T — абсолютная температура; z — кординационное число. Естественно, что эти свободные энергии жидкого и твердого тел являются далеко неточными и нуждаются в уточнении.

Запишем уравнение ликвидусной линии из условия равенства химических потенциалов *j*-го компонента в жидком и твердом телах

$$\mu_j^{(\mathcal{L})} = \mu_j^{(S)}, \quad j = A, B.$$
 (4)

Химический потенциал, например, для *А*-го компонента в жидком (*L*) теле

$$\mu_{A0}^{(\mathcal{L})} = \partial F_0^{(\mathcal{L})} / \partial N_A = D_A^{(\mathcal{L})} + T \ln(N_A/N) - \omega (N_B/N)^2.$$
(5)

Здесь

$$D_A^{(\mathcal{L})} = \partial F_{t,r,0s}^{(\mathcal{L})}(N_A, N_B) / \partial N_A + z u_{AA} / 2, \tag{6}$$

$$\omega = zW/2. \tag{7}$$

Химический потенциал для твердого (S) тела

$$\mu_{A0}^{(S)} = \partial F_{0s}^{(S)}(N_A, N_B) / \partial N_A + z u_{AA} / 2 = D_A^{(S)}.$$
 (8)

Аналогично записываются химические потенциалы для *В*-го компонента. Учитывая приближение Пине-

ca [25,26]

$$D_{j}^{(\mathcal{L})} - D_{j}^{(S)} = (E_{j}^{(\mathcal{L})} - E_{j}^{(S)}) - T(S_{j}^{(\mathcal{L})} - S_{j}^{(S)})$$
$$= q_{j}(T_{j} - T),$$
(9)

получаем уравнения ликвидусных линий

$$L_{1} = T = \left[q_{A}T_{A} - \omega(N_{B}/N)^{2}\right] / \left[q_{A} - \ln(N_{A}/N)\right],$$

$$L_{2} = T = \left[q_{B}T_{B} - \omega(N_{A}/N)^{2}\right] / \left[q_{B} - \ln(N_{B}/N)\right], \quad (10)$$

где E_j^{α} и S_j^{α} — внутренние энергии и энтропии чистых *j*х компонентов жидкого ($\alpha = \mathcal{L}$) и твердого ($\alpha = S$) тел; $q_j = Q_j/kT_jN_{AB}$; Q_j , T_j — скрытая теплота и температура (K) давления соответственно *j*-го компонента (j = A, B); N_{AB} — число Авогадро.

Обратим внимание на следующие моменты.

а) Каждая из ветвей L_1 и L_2 из (10) существует во всей области составов $0 \le x \le 1$. Это означает, что и ниже температуры эвтектики существуют эти линии, что равносильно существованию равновесия между жидким и твердым телами ниже T_e . Но, как следует из вида диаграммы, ниже T_e существуют в равновесии либо два твердых α и β раствора (рис. 2, a), либо два твердых тела с $\alpha = \mathcal{L}$ и $\beta = 0$ (рис. 2, δ). Так что ниже T_e жидкое тело в соответствии с диаграммой не может находиться в равновесии с твердым телом.

б) Точка эвтектики (x_e, T_e) определяется как пересечение ликвидусных линий L_1 и L_2 , а эвтектическая диаграмма в этом случае является суперпозицией двух диаграмм типа "сигара". Кроме того, ω , определенная из условий пересечения L_1 и L_2 в точке эвтектики, равна [26]

$$\omega = \left[q_B (T_B - T_e) - q_A (T_A - T_e) - T_e \right] \times \ln\{(1 - x_e)/x_e\} / (1 - 2x_e),$$
(11)

где $x = x_B = N_B/N$.

в) Из (11) в асимптотике при $T_A \rightarrow T_B, q_A \rightarrow q_B$ и $x_e \rightarrow 0.5$ получаем

$$\omega = -2T_e,\tag{12}$$

 ω — относится к жидкому состоянию, а знак "минус" в (12) говорит о том, что тенденция атомов окружить



Рис. 2. Диаграмма состояний эвтектической системы. a — с растворимостью, δ — без растворимости в твердом теле; L — ликсидусная линия, состоящая из двух частей L_1 и L_2 .

себя подобными себе преобладает в соответствии с (7) и (3), так как по абсолютной величине потенциальные энергии взаимодействия атомов одного типа превышают энергию взаимодействия атомов разного типа. Однако исследование на устойчивость $F_0^{(\mathcal{L})}$ из (1) при условиях a-s, вытекающих из определения ликвидусной линии из (10), и при такой ω из (12) никаких неустойчивостей в жидком теле не обнаруживает.

г) Наконец, отметим, что свободная энергия смешения ΔF из (1)

$$\Delta F = T \left[N_A \ln(N_A/N) + N_B \ln(N_B/N) - \omega N_A N_B \right] / (NT)$$
(13)

существует и при температурах ниже температуры эвтектики. Такое поведение ликвидусных линий и свободной энергии смешения жидкого тела противоречит виду диаграммы ЭС (рис. $1, \delta; 2$). Поскольку температура не выше температуры эвтектики T_e , то в равновесии находятся либо только два твердых раствора (рис. 2, a), либо чистые компоненты, если линии растворимости совпадают с температурными осями (рис. $1, \delta, 2, \delta$).

Точка эвтектики

Чтобы разобраться в этих противоречиях, необходимо определить физический смысл понятия "точка эвтектики". Для этого обратимся к диаграмме рис. 2. Видим, что температура эвтектики T_e — низшая температура, при которой кристаллизуется жидкий раствор. Причем эта температура гораздо ниже температур кристаллизации чистых компонентов, составляющих ЭС. Чтобы выполнялось это условие, жидкость должна обладать определенным избытком свободной энергии. Обозначим этот "избыток" $\Delta_{\mathcal{L}}$. Тогда свободная энергия жидкого тела преобразуется

$$F_0^{(\mathcal{L})} \to F^{(\mathcal{L})} + \Delta_{\mathcal{L}}.$$
 (14)

Вновь определенная свободная энергия жидкого тела с учетом (1) и преобразования (14) приобретет следующий вид:

$$F^{(\mathcal{L})} = F_0^{(\mathcal{L})} + \Delta_{\mathcal{L}}.$$
 (15)

С другой стороны, T_e оказывается низшей температурой плавления T_A и T_B чистых компонентов A и B и температурами плавления твердого тела при любых других составах, отличных от эвтектического x_e . Это означает, что и свободная энергия твердого тела должна обладать избытком, чтобы обеспечить понижение температуры плавления твердого тела по сравнению со свободной энергией $F_0^{(S)}$ (2). Назовем этот "избыток" Δ_S . Тогда свободная энергия твердого тела преобразуется так:

$$F_0^{(S)} \to F_0^{(S)} + \Delta_S.$$
 (16)

А вновь определенная свободная энергия твердого тела с учетом (2) приобретет вид

$$F^{(S)} = F_0^{(S)} + \Delta_S. \tag{17}$$

В соответствии с вновь определенными свободными энергиями (15) и (17) химические потенциалы например, компонента A для жидкого (\mathcal{L}) и твердого (S) тел, преобретут следующий вид:

$$\mu_A^{(\mathcal{L})} = \partial F^{(\mathcal{L})} / \partial N_A = \mu_{A0}^{(\mathcal{L})} + \partial \Delta_{\mathcal{L}} / \partial N_A,$$
$$\mu_A^{(S)} = \partial F^{(S)} / \partial N_A = D_A^{(S)} + \partial \Delta_S / \partial N_A.$$
(18)

Теперь необходимо найти $\Delta_{\mathcal{L}}$ и Δ_{S} , входящие в свободные энергии жидкого (15) и твердого (17) состояний и в химические потенциалы (18). Сразу же заметим, что $\Delta_{\mathcal{L}}$ и Δ_{S} , введенные выше, определены независимо, а потому при возможном равенстве в уравнениях равновесия этих величин их важно сохранить.

Определение $\Delta_{\mathcal{L}}$ и Δ_{S} и уточнение свободных энергий жидкого и твердого состояний

Считаем, что часть линии L_1 и часть линии L_2 из (10) вплоть до T_e описывает наблюдаемые ликвидусные линии, которые определены для первоначального вида свободных энергий (1) и (2).

Далее, известно, что фазовые переходы первого рода, которые и отображаются диаграммами, означают, что существуют точки пересечения свободных энергий, или в более общем виде термодинамических потенциалов жидкого и твердого тел [28]. Эти точки такие, что каждая из свободных энергий может быть продлена в область другого, смежного состояния [29]: $F^{(\mathcal{L})}$ продлевается в область твердого состояния, а $F^{(S)}$ — в область жидкого состояния (общие касательные к этим двум кривым химические потенциалы и дают множество значений линий ликвидус и солитус). Потребуем, чтобы геометрический вид диаграммы был бы инвариантен по отношению к "одновременному" сдвигу свободных энергий жидкого и твердого тел. Это сохранит точку пересечения свободных энергий, определенную до сдвигов.

Инвариантность диаграммы является следствием двух принципов термодинамики: а) свободная энергия величина аддитивная и определенная с точностью до некоторой аддитивной постоянной; б) закон сохранения энергии, который требует, чтобы точка пересечения свободных энергий жидкого и твердого тел, определенная относительно одного состояния отсчета, сохранялась бы при переходе к другому состоянию отсчета; это означает, что сдвиг свободной энергии жидкого тела требует такого же сдвига свободной энергии твердого тела.

Из этих двух последних положений следует, что

$$\Delta_{\mathcal{L}} = \Delta_{\mathcal{S}} = \Delta. \tag{19}$$

Относительно функционального вида Δ можно сказать, что Δ зависит симметричным образом от концентрации, обращаясь на концах интервала при x = 0 и 1 в нуль. Но чтобы найти точно вид Δ , вновь прибегнем к помощи диаграммы.

Точка эвтектики — угловая точка

Как уже отмечалось, ниже температуры T_e равновесных ликвидусных линий нет. Это означает, что на значения температуры ликвидусной линии из (10) необходимо найти ограничения и ввести их.

Будем рассматривать точку эвтектики (рис. 2) как угловую на всей ликвидусной линии L ($T_A \rightarrow T_e \rightarrow T_B$). Условия дифференцируемости ликвидусной линии L в угловой точке теряются. Так что вся ликвидусная линия L разбивается на два дифференцируемых "куска":

$$L(x) = \begin{cases} L_1(x), & 0 \le x \le x_e, \\ L_2(x), & x_e \le x \le 1. \end{cases}$$
(20)

Условия непрерывности ликвидусной линии требуют того, чтобы значения точек ликвидусной линии слева (x_e-) и справа (x_e+) были равны между собой при эвтектической температуре

$$L_1(x_e) = L_2(x_e) = T_e.$$
(21)

Кроме того, температура эвтектики *T_e* является низшей температурой

$$T_e = \inf L(x). \tag{22}$$

Последнее эквивалентно тому, что значения ликвидусной линии *L*, состоящей из двух "кусков" (20), не ниже температуры эвтектики

$$L_j - T_e \ge 0, \quad j = 1, 2. \tag{23}$$

Это означает, что на значения ликвидусной линии, определенные в (10), необходимо налагать условия (23). Тогда, например, для левой ветки из (10) получаем

$$T - T_e = (L_1 - T_e) = \left\{ (q_A T_A - \omega x^2) / [q_A - \ln(1 - x)] \right\} - T_e,$$
(24)

где $x = N_B/N$.

Удерживая T_e в числителе и проводя преобразования (24), перепишем это уравнение для ликвидусной линии в виде

$$q_A(T - T_A) - T_e \ln(1 - x) = (T - T_e) \ln(1 - x) - \omega x^2.$$
 (25)

Памятуя, что $q_A(T_A - T) = D_A^{(\mathcal{L})} - D_A^{(S)}$ из (9), перепишем (25) в виде

$$D_A^{(S)} - T_e \ln(1-x) = D_A^{(\mathcal{L})} + T \ln(1-x) - \omega x^2 - T_e \ln(1-x).$$
(26)

Сравнивая левую и правую части последнего уравнения с выражениями химических потенциалов из (5), (8),



Рис. 3. Области различной термодинамической устойчивости в эвтектической системе (a), смещение купола распада и спинодали при появлении растворимости в твердом теле (b) и выход точки эвтектики из-под спинодали (b). K — купол распада; S — спинодаль; Y, M, L — устойчивые, метастабильные, лабильные состояния; T_c — температура распада жидкого состояния.

при условии (9) приходим к выводу, что химический потенциал жидкого тела приобретает вид

$$\mu_A^{(\mathcal{L})} = D_A^{(\mathcal{L})} + T \ln(N_A/N) - \omega(N_B/N)^2 - T_e \ln(N_A/N)$$
(27)

или

$$\mu_A^{(\mathcal{L})} = D_A^{(\mathcal{L})} + (T - T_e) \ln(N_A/N) - \omega(N_B/N)^2, \quad (28)$$

а химический потенциал твердого тела

$$\mu_A^{(S)} = D_A^{(S)} - T_e \ln(N_A/N).$$
(29)

Аналогично и для компонента В.

Как видно из сравнения (5) и (8), (28), (29) и (18), Δ имеет вид

$$\Delta = -T_e N \big[(N_A/N) \ln(N_A/N) + (N_B/N) \ln(N_B/N) \big].$$
 (30)

Тогда в результате уточнения Δ для свободной энергии жидкого тела из (15) получаем

$$F_0^{(\mathcal{L})} = F_{t,r,0s}^{(\mathcal{L})}(N_A, N_B) + (Nz/2) [(N_A/N)u_{AA} + (N_B/N)u_{AA}] + N(T - T_e) [(N_A/N)\ln(N_A/N) + (N_B/N)\ln(N_B/N)] - N\omega N_A N_B/(N^2), \quad (31)$$

а для свободной энергии твердого тела

$$F^{(S)} = F_{0s}^{(S)}(N_A, N_B) + (Nz/2) [(N_A/N)u_{AA} + (N_B/N)u_{BB}] - NT_e [(N_A/N)\ln(N_A/N) + (N_B/N)\ln(N_B/N)].$$
(32)

Вновь полученные свободные энергии жидкого (31) и твердого (32) тел и химические потенциалы компонентов, во-первых, не меняют вида исходной диаграммы, определенной (10) и (11). Во-вторых, из (31) видно, что при $T = T_e$ растворимость в жидком состоянии исчезает. При этом свободная энергия смешения (13) изменит свой вид в соответствии с (30) и (31)

$$\Delta F = (T - T_e) \left[N_A \ln(N_A/N) + N_B \ln(N_B/N) - \omega N_A N_B/N(T - T_e) \right].$$
(33)

Это вполне отвечает исходным требованиям диаграммы.

Далее, твердое тело, рассматриваемое первоначально как механическая смесь (2), теперь записывается как однородный твердый раствор (32), неустойчивый по отношению к этой смеси. В такой форме записи свободных энергий (31) и (32) в явном виде содержатся причины возникновения низкой температуры кристаллизации и низкой температуры плавления. И, видимо, отсюда можно сделать следующее предположение: точка эвтектики — единственная точка, в которой реализуется равновесие двух неустойчивых состояний: неустойчивого однородного жидкого раствора и неустойчивого однородного твердого раствора.

Области различной термодинамической устойчивости

Исследование на устойчивость свободной энергии жидкого тела сводится к нахождению концентраций, при которых вторая производная от свободной энергии по концентрации (числу частиц) обращается в нуль. Например, для μ_{AA} имеем

$$\mu_{AA} = \partial^2 F^{(\mathcal{L})} / \partial N_A^2 = (T - T_e) N_B / (N_A N) + 2N_B \omega N^{-3}.$$
(34)

Приравнивая нулю этот диагональный элемент μ_{AA} матрицы устойчивости [27,28], получаем границу устойчивости однородного жидкого раствора (рис. 3) — спинодаль

$$T = T_e - 2x(1 - x)\omega. \tag{35}$$

Максимум спинодали при учете (12) приходится на состав x = 0.5 ат. доли и равен

$$\max T = T_c = 2T_e = -\omega. \tag{36}$$

Если в системе есть спинодаль, то конечное состояние всякого спинодального распада — равновесное сосуществование двух растворов. Так что если бы состав одной из конечных фаз был x, то в другой фазе, равновесно сосуществующей с первой, концентрация того же вещества была бы (1-x). Равенство химических потенциалов одного и того же вещества в разных фазах имеет вид

$$\mu^{(\mathcal{L})}(x) = \mu^{(\mathcal{L})}(1-x).$$
(37)

Теперь после подстановки в (37) значений химического потенциала из (28) приходим к кривой сосуществования (бинодали, купола распада, щели несмешиваемости) (рис. 3, *a*)

$$T - T_e = \omega(1 - 2x) / \ln[x/(1 - x)].$$
(38)

Таким образом, привлечение равновесной диаграммы для уточнения вида свободных энергий жидкого и твердого тел привело к обнаружению областей различной термодинамической устойчивости в жидком состоянии. Эти температурно-концентрационные области разграничены кривыми купола распада и спинодалью (рис. 3, a). Однако в явном виде как типичное расслоение раствора эти области в ЭС не проявляются, поскольку конкуренцию расслоению представляет переход жидкостьтвердое тело. Тем не менее эти области проявляются в виде аномальных концентрационных флуктуаций, благодаря которым появляется аномальное поведение физических величин [28].

Отметим, что Я.И.Френкель [29] высказывал предположение о существовании купола распада в ЭС. Однако свободные энергии, которые использовались в [30], аналогичны приведенным выше в (1) и (2) и областей неустойчивости в жидком состоянии не обнаруживают.

Наконец, обратим внимание на то, что уменьшение (по абсолютной величине) ω ведет к понижению критической температуры Т_с из (36). А это в свою очередь ведет к опусканию купола распада и спинодали (рис. $3, \delta$), к появлению растворимости в твердом теле и сужению интервала составов, захваченных спинодалью. Кроме того, асимметрия эвтектической диаграммы ведет к выходу точки эвтектики из области составов, захваченной спинодалью (рис. 3, в). Однако для более полного описания спинодали необходимо привлечь термодинамическую теорию возмущений. Именно благодаря наличию спинодали, как предполагается представить в следующих публикациях, в эвтектических системах при переходах жидкость-твердое тело реализуется либо стеклообразная, либо пространственно-периодическая структура.

В заключение автор выражает свою признательность С.А.Кукушкину за внимание к теме и поддержку в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследованй (код № 96-03-32396).

Список литературы

- [1] Данилов В.И. Кристаллизация и структура жидкостей. Киев: Наукова думка, 1956. 586 с.
- [2] Романова А.В. Автореф. докт. дис. Киев, 1978. 46 с.
- [3] Hezel R., Steeb S. // Z. Naturfursch. 1970. Bd 25. N 7.
 P. 1085–1091.
- [4] Ceresara S., Beuedetti A.C., Enso G. // Phil. Mag. A. 1981.
 Vol. 43. N 5. P. 1093–1101.
- [5] Sharrah P.C., Petz J.I., Kruch R.F. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. N 1. P. 241–246.
- [6] Zeiss W., Steeb S., Bauer G. // Phys. Chem. Liq. 1976. Vol. 6. N 1. P. 21–41.
- [7] Bellissent-Funel N.C., Roth M., Dere P. // J. Phys. F. 1979.
 Vol. 9. N 6. P. 987–998.
- [8] Neumann H., Hoger W., Matz W., Wobst W. // Phys. Stat. Sol. A. 1985. Vol. 92. N 1. P. K19–K23.
- [9] Вертман А.А., Самарин А.М. Методы исследования свойств металлических расплавов. М.: Наука, 1969. 197 с.
- [10] Глазов В.М., Вертман А.А. // Строение и свойства жидких металлов. М., 1960. С. 124–135.
- [11] Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 150 с.
- [12] Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 397 с.
- [13] Гайбулаев Ф., Регель А.Р. // ЖТФ. 1953. Т. 27. С. 1996– 2005.
- [14] Регель А.Р. Докт. дис. Л., 1956. 357 с.
- [15] Гайбулаев Ф. Канд. дис. Л., 1957. 170 с.
- [16] Castanet R., Bergman C. // Phys. Chem. Liq. 1985. Vol. 14. C. 219–226.
- [17] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
- [18] Kim M.G., Letcher S.V. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 3. P. 1164–1170.
- [19] Amaral J.E., Letcher S.V. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. N 7. P. 92–96.
- [20] Chrustman J.R. // Phys. Rev. 1967. Vol. 153. N 1. P. 217–224.
 Ibid. P. 225–228.
- [21] Young W.H. // J. Canad. Phys. 1987. Vol. 65. N 3. P. 241-265.
- [22] Ключевич А.С., Небогатиков В.М. // ЖФХ. 1943. Т. 18. № 9. С. 405–407.
- [23] Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.; Л.: ГНТИ хим. лит-ры, 1953. 611 с.
- [24] Kunihico Oka, Hiromi Unoki. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1987. Vol. 26. N 10. P. L1590—1592.
- [25] Лесник А.Г. Модели межчастичного взаимодействия в статистической теории сплавов. М.: Физматгиз, 1962. 98 с.
- [26] Пинес Б.Я. // ЖЭТФ. 1943. Т. 13. Вып. 11–12. С. 411–420.
- [27] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [28] Калашников Е.В. Расплавы. 1990. № 3. С. 40-70.
- [29] Френкель Я.И. Статистическая физика. М.; Л., 1948. 760 с.