

УДК 546.72:548.53:544.421.42:54.07

КИНЕТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $\alpha \rightarrow \gamma$ В ЖЕЛЕЗЕ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

© 2022 г. Ю. С. Белозеров¹, *, А. Д. Плехович¹, О. Ю. Трошин¹,
А. Д. Буланов¹, А. М. Кутьин¹, Ю. П. Кириллов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: belozerov@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 09.01.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Для образцов железа природного изотопного состава (^{nat}Fe) и обогащенного по изотопам ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено влияние изотопного состава на температуру и кинетику фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, найдены количественные зависимости кинетических параметров фазового перехода от параметра изотопического беспорядка. Представлена температурно-временная зависимость доли образующейся γ -фазы при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

Ключевые слова: изотопный эффект, изотопы железа, кинетика фазовых переходов, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0002337X22030022

ВВЕДЕНИЕ

В материалах, состоящих из различных изотопов одного и того же элемента, наблюдаются изотопные эффекты, связанные с различием физических и физико-химических свойств и обусловленные различием масс изотопов. Например, различие в удельных зарядах ионов, в давлениях насыщенного пара, в коэффициентах диффузии и термодиффузии, теплоемкости, теплопроводности, теплотах испарения и плавления, температурах кипения, плавления, фазовых переходов обуславливает термодинамический изотопный эффект; различие в скоростях протекания химических реакций изотопных соединений приводит к кинетическому изотопному эффекту. Железо природного изотопного состава содержит 5.845% изотопа ⁵⁴Fe, 91.754% ⁵⁶Fe, 2.119% ⁵⁷Fe, 0.282% ⁵⁸Fe. Методом газового центрифугирования получены все стабильные изотопы железа с изотопной чистотой не менее 99.9% [1]. По сравнению с легкими элементами – водородом и гелием, для которых изотопные эффекты проявляются наиболее ярко, относительное различие изотопов железа мало, тем не менее изотопные эффекты можно заметить.

Физические свойства твердых веществ в той или иной степени зависят от изотопного состава. Вследствие случайного распределения различных изотопов в кристаллической решетке вещества образуются дефекты, приводящие к изотопиче-

скому беспорядку [2, 3], который количественно характеризуется параметром изотопического беспорядка

$$g = \sum_i c_i \left(\frac{\Delta M_i}{M_{cp}} \right)^2, \quad (1)$$

где g – параметр (мера) изотопического беспорядка, c_i и M_i – концентрация и масса i -го изотопа, M_{cp} – средняя масса атомов, входящих в состав изотопной смеси. Влияние изотопического беспорядка на свойства вещества подтверждается в экспериментальных работах [4–9].

В литературе найдены немногочисленные сведения о различии свойств изотопов железа, несмотря на то что железо и его сплавы являются самыми распространенными металлическими конструкционными материалами. В [10] изучались процессы окисления образцов железа естественного изотопного состава и обогащенного изотопом ⁵⁷Fe (95.1%). Содержание кислорода на поверхности ⁵⁷Fe оказалось ниже предела обнаружения метода, в то время как в образцах природного железа оно составило 10–13%. Вероятной причиной различий процессов окисления авторы [10] связывают с различием спинов магнитных моментов ядер изотопов ⁵⁶Fe и ⁵⁷Fe [11].

В железе природного изотопного состава при нагревании происходит фазовый $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход, при котором изменяется тип кристаллической

Таблица 1. Содержание примесей элементов в образцах железа ^{nat}Fe , ^{56}Fe и ^{57}Fe после отжига

Элемент	C, мас. %			Элемент	C, мас. %		
	^{nat}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe		^{nat}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe
C	$\leq 5 \times 10^{-2}$	8×10^{-3}	2×10^{-3}	K	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}
N	$\leq 1 \times 10^{-2}$	—	—	Ca	3×10^{-4}	7×10^{-3}	4×10^{-4}
O	0.3	0.2	2×10^{-2}	Ti	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}
Mg	2×10^{-4}	$< 4 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-4}$	Cr	1×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
Al	—	2×10^{-4}	1×10^{-4}	Mn	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Si	0.5	3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	Co	$< 1 \times 10^{-4}$	8×10^{-4}	$< 2 \times 10^{-4}$
P	4×10^{-2}	1×10^{-2}	$< 3 \times 10^{-4}$	Ni	5×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-4}
S	—	1×10^{-3}	1×10^{-3}	Cu	5×10^{-3}	1.3	2×10^{-2}
Cl	2×10^{-4}	3×10^{-4}	$< 8 \times 10^{-4}$	Zn	5×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}

Таблица 2. Изотопный состав образцов железа, использованных в измерениях

Изотоп	$c_i, \%$				M_{cp}	g
	^{54}Fe	^{56}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe		
^{nat}Fe	5.845	91.754	2.119	0.282	55.910	8.258×10^{-5}
^{56}Fe	0.004	99.945	0.040	0.011	56.001	3.188×10^{-7}
^{57}Fe	0.010	3.632	90.954	5.404	57.017	2.797×10^{-5}

решетки с объемноцентрированным кубическим (ОЦК, α -фаза) на гранецентрированный кубический (ГЦК, γ -фаза). Фазовый переход происходит при температуре 910–917°C [12]. В зависимости от скорости нагрева образование γ -фазы проходит по-разному [13].

Фазовый $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход в обычном железе, содержащем 99.89 мас. % основного вещества, изучался методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [14, 15]. Получены значения начала и окончания пика $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода, равные 894.6°C (884.1°C) и 917.8°C соответственно.

Цель настоящей работы – установить и количественно охарактеризовать проявления изотопии железа при фазовом $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для изготовления образцов изотопно обогащенного ^{56}Fe использовали порошок железа производства ПО “Электрохимический завод” (г. Зеленогорск). Образцы железа природного изотопного состава изготавливались из карбонильного железа марки ВК (восстановленное карбонильное) производства ООО “Синтез-ПКЖ” (г. Дзержинск). Образцы железа, обогащенные по изотопу ^{57}Fe , предоставлены Все-

российским научно-исследовательским институтом метрологической службы.

Из порошков ^{nat}Fe и ^{56}Fe прессовали таблетки диаметром 10, толщиной 5 мм со средней плотностью 5.6 г/см³. Таблетки ^{nat}Fe и ^{56}Fe переплавляли в вакуумной электродуговой печи С-3443 производства Опытного завода ГИРЕДМЕТ (Россия). Из полученных слитков методом электроэрэзонной резки изготавливали компактные образцы заданной формы, которые затем подвергали отжигу в токе сухого водорода марки “Б” (чистота 99.9999%).

Содержание примесей в образцах после отжига контролировалось методом лазерной масс-спектрометрии с использованием установки ЭМАЛ-2 (табл. 1).

Отметим, что примеси кислорода, кремния и меди сконцентрированы преимущественно на поверхности образцов и не могут оказывать влияние на температуру фазового превращения.

В табл. 2 приведены данные об изотопном составе образцов по результатам масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), а также рассчитанные средние молярные массы и параметры изотопического беспорядка.

Из отожженных образцов железа при помощи вальцового оборудования была изготовлена фольга толщиной 0.3 мм для определения температуры фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода. При анализе использовались предварительно отожженные кружковые тигли как достаточно термостойкие и химически инертные к металлическому железу.

Термический анализ выполнялся на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch при скоростях нагревания 15, 10 и 5 К/мин в потоке аргона 80 мл/мин. Регистрация пиков фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ проводилась не менее трех раз для образца каждого изотопного состава. Полученные ДСК-кривые были обработаны при помощи программного обеспечения Netzsch Proteus Analysis. Калибровку прибора по температуре проводили по образцу железа природного изотопного состава, опираясь на приведенное в [16] значение температуры фазового перехода 911°C.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДСК-ПИКОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Сигнал в приборах “ДСК теплового потока” принимается [17] пропорциональным удельному тепловому потоку $\frac{dQ_m}{dt}$:

$$S_{\text{ДСК}} = C \frac{dQ_m}{dt}, \quad (2)$$

где Q_m – удельная теплота (Дж/кг), C – калибровочный коэффициент (В с/Дж), t – время (с). При фазовом переходе $\alpha \rightarrow \gamma$ текущая теплота $m_0 Q_m$, идущая на нагревание (охлаждение) исследуемого образца массой m_0 (кг), равна текущей энталпии процесса фазового перехода, взятой с обратным знаком

$$m_0 Q_m = -\Delta H. \quad (3)$$

Если фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ представить как квазихимическую реакцию $A \rightarrow A^*$, где A – начальная α -фаза, A^* – конечная γ -фаза, то текущую энталпию квазихимического процесса можно выразить через текущую молярную координату ξ (моли) и энталпию образования γ -фазы (Дж/моль) [18]:

$$\Delta H = \xi \Delta_r H. \quad (4)$$

Для $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода молярная координата $\xi = \chi n_0 = \chi m_0 / M$, где n_0 – количество вещества в начальной α -фазе (моли), χ – мольная доля новой образующейся фазы, M – молярная масса образца (кг/моль). С учетом приведенных соотношений сигнал ДСК-прибора (2) будет равен

$$S_{\text{ДСК}} = C Q_m \frac{d\chi}{dt}, \quad (5)$$

где $Q_m M = -\Delta_r H / M$.

Температурно-временная зависимость степени превращения одной фазы в другую представлена в модели Джонсона–Мейла–Аврами – упрощенной теории Колмогорова–Джонсона–Мейла [19–21]:

$$\chi(t, T) = 1 - \exp(-\tau^n), \quad (6)$$

где $\tau = kt$, $k = A \exp(-E_a/(RT))$ – константа скорости фазового перехода в аррениусовой форме, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, n – параметр Аврами. В дифференциальной форме выражение (6) записывается как

$$\frac{d\chi}{dt} = kn[-\ln(1-\chi)]^{1-n^{-1}}(1-\chi). \quad (7)$$

Авторами [22, 23] показано, что точность полуэмпирической модели кристаллизации Ерофеева [24] для обработки ДСК-пиков выше в сравнении с моделью Джонсона–Мейла–Аврами, особенно на участке пика, отвечающего за заключительную стадию процесса. В дифференциальном виде соотношение для этой модели записывается как

$$\frac{d\chi}{dt} = k_{\text{эфф}} \chi^a (1-\chi)^b. \quad (8)$$

Однако, поскольку уравнение (8) не имеет аналитически выраженного решения $\chi(t, T)$, численная обработка результатов эксперимента и учет неизотермичности ДСК-измерений затруднены, в связи с чем предсказательные возможности этой модели весьма ограничены. Помимо этого, неявный физический смысл параметров a и b , а также характер эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$ значительно усложняют теоретически обоснованное описание механизма процесса.

При разложении в ряд множителя в (7), отвечающего за начальную стадию процесса ($\chi < 0.5$), имеем

$$[-\ln(1-\chi)]^{1-n^{-1}} \approx \chi^{1-n^{-1}}. \quad (9)$$

Используя (9) и введя в последний сомножитель (8) параметр p , отвечающий за описание заключительной стадии процесса, получим

$$\frac{d\chi}{dt} = kn\chi^{1-n^{-1}}(1-\chi^{p^{-1}})^{1+pn^{-1}}. \quad (10)$$

Дифференциальное уравнение (10) имеет аналитическое решение:

$$\chi(t, T) = \frac{1}{\left(1 + 1/\tau^{np^{-1}}\right)^p}. \quad (11)$$

Сопоставляя формулы (6) и (11), отметим, что определение температурно-временной зависимости $\chi(t, T)$ только через произведение $\tau = kt$ с входящими в k параметрами уравнения Аррениуса позволяет сохранить важность параметра n при установлении механизма кристаллизации. Выра-

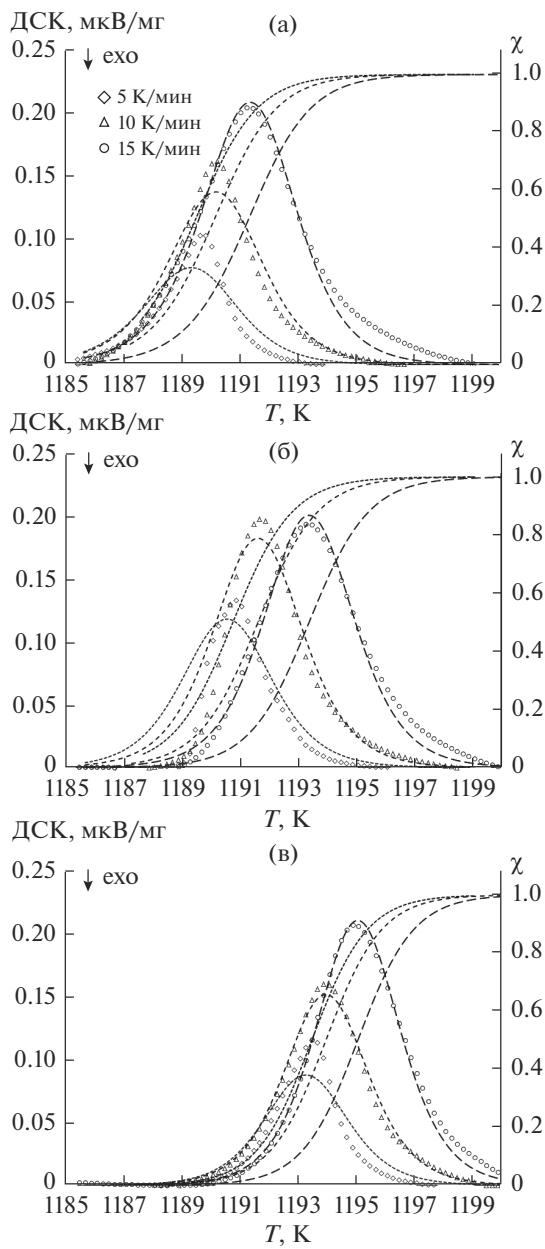


Рис. 1. Данные ДСК-сигнала (значки) для железа различного изотопного состава: ^{nat}Fe (а), ^{56}Fe (б), ^{57}Fe (в) при разных скоростях нагревания и рассчитанные по уравнениям (2), (11), (14), (15) соответствующие кривые фазовых переходов.

Таблица 3. Температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ для образцов железа различного изотопного состава при разных скоростях нагревания

Образец	Температура фазового перехода, К		
	5 К/мин	10 К/мин	15 К/мин
^{56}Fe	907.1 ± 0.7	907.0 ± 0.5	906.9 ± 0.5
^{57}Fe	909.5 ± 0.6	908.9 ± 0.6	909.2 ± 0.7
^{nat}Fe	910.6 ± 0.2	910.8 ± 0.7	911.7 ± 0.8

жение (10) раскрывает смысл параметров a и b модели (8), эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}} = kn$, а параметр p в сравнении с моделью Джонсона–Мейла–Аврами [21] позволяет более корректно обрабатывать окончание ДСК-пика.

Уравнение (11) описывает кинетику изотермического процесса. В ДСК-приборах температура образца обычно меняется линейно в зависимости от времени t :

$$T = T_0 + \beta t, \quad (12)$$

где T_0 – температура начала проявления пика фазового перехода на кривой ДСК (К), β – скорость изменения температуры (К/с). Продифференцировав выражение (11), с учетом (12) получим

$$\frac{d\chi}{dt} = \chi' \tau_t = \chi' k \left(1 + \frac{(T - T_0)\theta}{T^2} \right), \quad (13)$$

где $\theta = E_a/k$.

Единственное отличие выражения (13) от (10) заключается в сомножителе в скобках. Обозначив

$$\bar{k} = k \left(1 + \frac{(T - T_0)\theta}{T^2} \right), \quad (14)$$

получим выражение, аналогичное (10):

$$\frac{d\chi}{dt} = \bar{k} n \chi^{1-n^{-1}} \left(1 - \chi^{p^{-1}} \right)^{1+pn^{-1}}. \quad (15)$$

Выражение (14) позволяет выразить т. н. неизотермическую константу скорости \bar{k} через ее изотермический аналог k . Это дает возможность определять кинетические параметры фазового перехода, входящие в уравнение Аррениуса: энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальные и теоретические ДСК-кривые $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода железа природного изотопного состава и изотопно-обогащенных ^{56}Fe и ^{57}Fe . В интервале 900–920°C наблюдаются пики, соответствующие фазовому переходу ОЦК–ГЦК. Можно отметить, что пики, полученные для образцов ^{56}Fe и ^{57}Fe , заметно смешены влево относительно пика ^{nat}Fe . Температуру фазового перехода определяли пересечением касательной переднего фронта пика с линией основания пика. Стандартная обработка пиков осуществлялась с помощью программы Netzsch Software Proteus. Результаты представлены в табл. 3.

При теоретических расчетах использовались значения вспомогательных (T_0 , CQ_m) и модельных (E_a , A , n , p) параметров. Значения кинетических параметров находились нелинейной регрессией со стандартными процедурами минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных данных. Вычисленные значения параметров приведены в табл. 4.

Таблица 4. Кинетические параметры модели фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ для образцов железа различного изотопного состава

Образец	E_a , кДж/моль	$s = \ln A [c^{-1}]$	n	p	T_0, K			$CQ_m^*, мкВ с/мг$		
					5 К/мин	10 К/мин	15 К/мин	5 К/мин	10 К/мин	15 К/мин
^{56}Fe	4564.6	454.02	2.14	0.86	1039.3	974.0	985.5	3.96	3.55	3.60
^{57}Fe	5396.1	537.39	2.11	1.00	1002.2	960.2	1037.7	5.80	4.49	3.29
^{nat}Fe	6294.0	626.79	1.95	1.00	1029.1	965.8	1004.0	4.02	3.49	3.23

* Комбинированная константа, образованная произведением приборной константы C и удельной теплоты фазового перехода.

Используя найденные значения кинетических параметров (табл. 4) и значения параметра изотопического беспорядка g (табл. 2) для железа различного изотопного состава, можно построить зависимости этих параметров от величины параметра изотопического беспорядка (рис. 2) и дать соответствующие интерполяционные формулы:

$$E_a = 0.2038g + 4664.9, \quad (16)$$

$$s = -2 \times 10^{-6}g^2 + 0.0349g + 452.91, \quad (17)$$

$$n = -2 \times 10^{-9}g^2 - 4 \times 10^{-6}g + 2.1392, \quad (18)$$

$$p = -6 \times 10^{-9}g^2 + 7 \times 10^{-5}g + 0.8585. \quad (19)$$

В наибольшей степени влияние изотопного состава проявляется в изменении энергии активации и предэкспоненциального множителя константы скорости, которые в совокупности определяют температуру интенсивного зародышеобразования. В несколько меньшей степени от величины изотопического беспорядка зависят степенные параметры

n и p , поскольку даже более значимый из них параметр n характеризует лишь соотношение возникающих и уже существующих зародышей роста.

Поскольку в предложенной методике учитывается зависимость степени превращения α -фазы в γ -фазу не только от времени, но и от температуры, то, используя кинетические параметры фазового перехода, полученные по данной методике, можно получить температурно-временную зависимость степени превращения $\chi(t, T)$ и рассчитать изотермическую константу скорости k .

Изотермические константы скорости определяли по формуле $k = A_{exp}(-E_a/(RT))$. Они соответствуют сечению TTT -диаграммы (рис. 3) поверхностью постоянной температуры. На рис. 4 приводится зависимость константы скорости фазового перехода железа от величины изотопического беспорядка при средних температурах протекания процесса.

Из рис. 4 видно, что скорость процесса снижается с уменьшением однородности изотопного со-

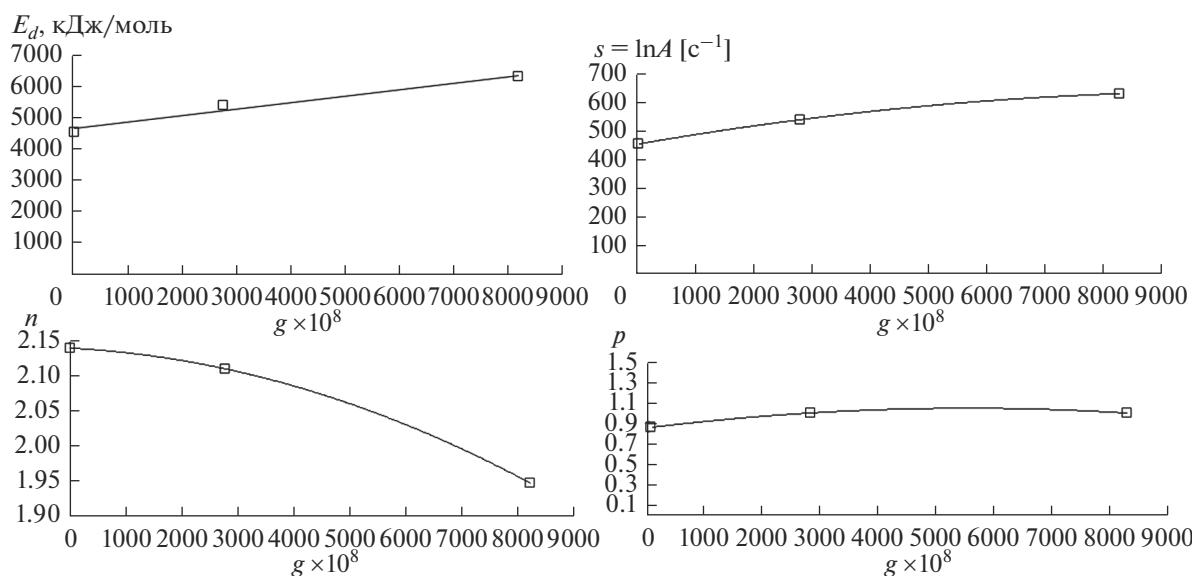


Рис. 2. Зависимости кинетических параметров фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе от величины изотопического беспорядка g .

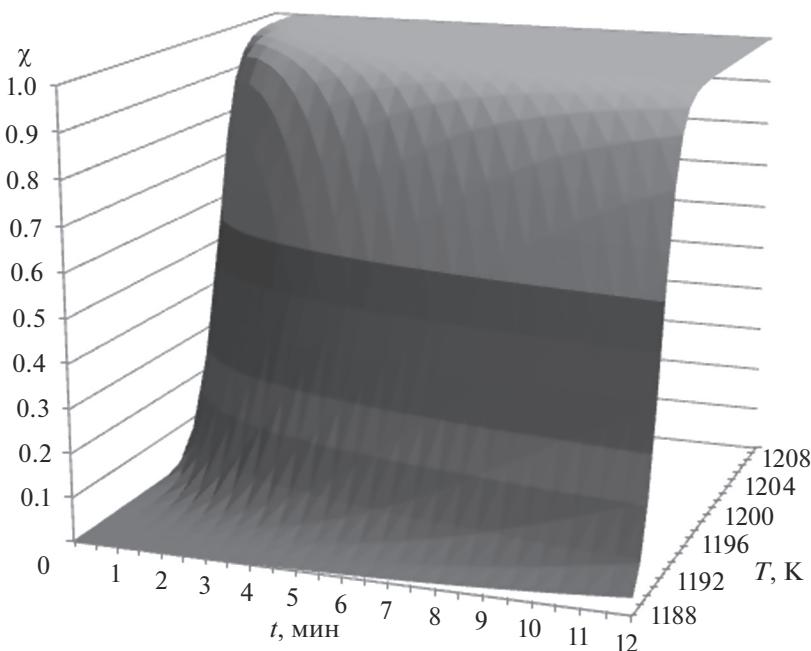


Рис. 3. *TTT* (Time-Temperature-Transition)-диаграмма фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ для образца железа, обогащенного по изотопу ^{56}Fe .

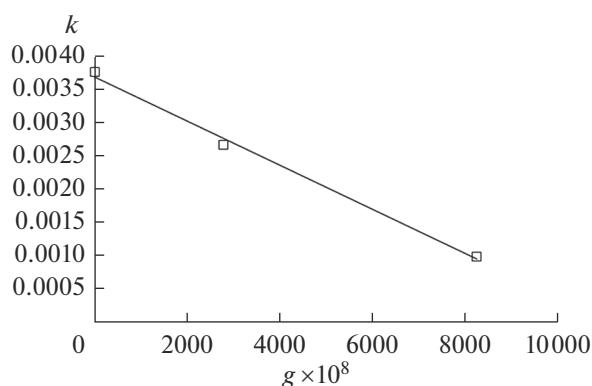


Рис. 4. Зависимость изотермической константы скорости фазового перехода от параметра изотопического беспорядка при $T = 1194.5$ К.

става. Предположительно, это связано с тем, что случайное распределение различных изотопов в решетке отрицательно оказывается на однородности кристаллической структуры, что в свою очередь препятствует распространению температурного поля по объему образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналогия механизмов фазового перехода и кристаллизации позволяет использовать известные модели процессов кристаллизации для полу-

чения новых дополнительных данных по кинетике фазовых переходов.

Методом ДСК экспериментально установлена зависимость температуры фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода железа от изотопного состава. С помощью оригинальной методики обработки ДСК-пиков найдена зависимость кинетических параметров и константы скорости фазового перехода от изотопного состава железа.

Таким образом, изотопное поведение температуры фазового перехода подтверждается кинетическим проявлением изотопии (кинетический изотопный эффект) в зависимости от параметра изотопического беспорядка.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской академии наук № 0095-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.ecp.ru> Сайт ПО ЭХЗ (дата обращения: 18.11.2021).
2. Изотопы / Под ред. Баранова В.Ю. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. 728 с.
3. Жернов А.П., Иношкин А.В. Влияние композиции изотопов на фононные моды. Статические атомные смещения в кристаллах // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 8. С. 827–854.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0171.200108b.0827>

4. *Geballe T.H., Hull G.W.* Isotopic and Other Types of Thermal Resistance in Germanium // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. № 3. P. 773–775.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.773>
5. *Bigeleisen J., Lee M.W., Mandel F.* Equilibrium Isotope Effects // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1973. V. 24. P. 407–440.
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.24.100173.002203>
6. *Schnelle W., Gmelin E.* Heat Capacity of Germanium Crystals with Various Isotopic Composition // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. № 27. P. 6087–6094.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/27/303>
7. *Жернов А.П.* Влияние изотопического беспорядка на теплопроводность германия в области максимума // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41. № 7. С. 1185–1189.
8. *Иношкин А.В., Талденков А.В., Гусев А.В., Гибин А.М., Гавва В.А., Козырев Е.А.* Теплопроводность моноизотопного монокристаллического ^{29}Si в интервале температур 2.4–410 K // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. № 1. С. 202–206.
9. *Bulatov A.S., Kovtun G.P., Klochko V.S., Korniets A.V., Solopikhin D.A., Shcherban' A.P.* Longitudal Ultrasound Velocity and Attenuation in Isotopically Enriched Cadmium // *Metallophys. Adv. Technol.* 2018. V. 40. № 11. P. 1465–1473.
<https://doi.org/10.15407/mfint.40.11.1465>
10. *Балдохин Ю.В., Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Бурназян М.А.* Окисление железа с разным содержанием изотопов // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56. № 2. С. 91–97.
11. *Ludwig G.W., Woodbury H.H.* Magnetic Moment of ^{57}Fe // *Phys. Rev.* 1960. V. 117. № 5. P. 1286–1287.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.1286>
12. *Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г.* Фазовые переходы железа // *Изв. Челябинского науч. центра.* 2000. Т. 1. № 6. С. 17–19.
13. *Хомская И.В.* Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе железа и меди при интенсивных ударно-волновых и деформационных воздействиях: Дис. ... докт. техн. наук. Екатеринбург, 2014. 296 с.
14. *Žaludová M., Smetana B., Zlá S., Dobrovská J.* Study of Temperatures of Phase Transformations of Fe-based Metallic Systems in the Temperature Range below 1000°C // Proc. of 19th Int. Conf. on Metallurgy and Materials. Roznov nad Radhostem. 2010. P. 86–92.
15. *Miettinen J.* Solidification Analysis Package for Steels—User's Manual of DOS version. Laboratory of Metallurgy. Helsinki University of Technology. 1999.
16. *Chase M.W., Jr.* NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. № 9. P. 1–1951.
17. *Borchardt H.J., Daniels F.* The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. P. 79.
<https://doi.org/10.1021/ja01558a009>
18. *Пригожин И.Р., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до дисси�ативных структур; пер. с англ. Данилова Ю.А. и Белого В.В. М.: Мир, 2002. 461 с.
19. *Колмогоров А.Н.* К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. математическая.* 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
20. *Johnson W.A., Mehl R.F.* Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth // *Trans. AIME.* 1939. V. 135. P. 416.
21. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. 88 с.
22. *Šesták. J., Berggren G.* The Study of the Kinetics of Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperature // *Thermochim. Acta.* 1971. V. 3. № 1. P. 1–12.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7)
23. *Málek J., Zmrhalová Z., Barták J., Honcová P.* A Novel Method to Study Crystallization of Glasses // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 511. № 1–2. P. 67–73.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.026>
24. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ; пер. с англ. Печерской К.А. / Под ред. Ерофеева Б.В. М.: Мир, 1969. 264 с.