

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ / PHYSICAL CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40>

## СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-ZN

Научная статья

Ростовцев Р.Н.<sup>1,\*</sup>, Ростовцев Г.Р.<sup>2</sup><sup>1,2</sup> Тульский государственный университет, Тула, Российская Федерация<sup>2</sup> ООО ТулаЧерметСталь, Тула, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (romarost[at]rambler.ru)

**Аннотация**

Металлические сплавы в неравновесных состояниях часто обладают важными технологическими свойствами. Практическое использование подобных материалов требует всестороннего изучения их физических свойств и структуры. На примере сплавов системы Al-Zn путем выбора режимов закалки получено неравновесное закаленное состояние. Широкое применение сплавов алюминий-цинк в промышленности обуславливает интерес к их дальнейшему изучению. Термодинамические свойства сплавов являются одной из важнейших их характеристик. Однако изучение этих свойств в многофазных системах является сложной экспериментальной задачей. Исследование структуры и термодинамических характеристик сплавов Al-Zn показало их соответствие и взаимосвязь. Выявлена возможность образования в закаленных образцах неравновесной  $\alpha$ -фазы, которая приводит к заметному изменению термодинамических свойств сплавов.

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, структурные характеристики, метод мгновенного фиксирования ЭДС, изменение химического потенциала, относительное содержание фаз.

## STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ALLOYS OF AL-ZN SYSTEM

Research article

Rostovtsev R.N.<sup>1,\*</sup>, Rostovtsev G.R.<sup>2</sup><sup>1,2</sup> Tula State University, Tula, Russian Federation<sup>2</sup> LLC TulaChermetStal, Tula, Russian Federation

\* Corresponding author (romarost[at]rambler.ru)

**Abstract**

Metal alloys in non-equilibrium states often have important technological properties. Practical use of such materials requires a comprehensive study of their physical properties and structure. On the example of alloys of Al-Zn system by the choice of hardening modes the non-equilibrium hardened state was obtained. Wide application of aluminium-zinc alloys in industry stipulates interest to their further study. Thermodynamic properties of alloys are one of their most important characteristics. However, the study of these properties in multiphase systems is a difficult experimental task. The research of structure and thermodynamic characteristics of Al-Zn alloys has shown their correspondence and interrelation. The possibility of non-equilibrium  $\alpha$ -phase formation in quenched samples, which leads to a noticeable change in the thermodynamic properties of alloys, has been identified.

**Keywords:** thermodynamic properties, structural characteristics, instantaneous EMF method, chemical potential change, relative phase content.

**Введение**

Многие используемые в настоящее время в технике материалы являются неравновесными в условиях эксплуатации. Они могут находиться либо в метастабильном, либо в неравновесном закаленном состоянии. Часто сильное отклонение от равновесия необходимо для реализации желаемых эксплуатационных свойств, например, высокой механической прочности, коррозионной стойкости, необычных магнитных и электрических свойств, сверхпластичности, аномальной упругости и других. Примерами материалов, получаемых в состоянии далеко от равновесия и обладающих такими свойствами, являются закаленные аустенитные и мартенситные сплавы черных и цветных металлов, быстрозакаленные аморфные и нанокристаллические материалы, неравновесные фазы, получаемые путем механоактивационного синтеза. Для практики важнейшим является вопрос о сохранении комплекса физических и механических свойств подобных материалов на протяжении предполагаемого срока эксплуатации и при возможной термообработке. Одним из направлений решения этой проблемы является термодинамическое исследование металлических сплавов для последующего анализа устойчивости различных типов структур и их склонности к релаксации. Особые, иногда экстремальные условия эксплуатации могут привести к сокращению времени релаксации неравновесных состояний. Так, например, относительно медленный процесс диффузионной релаксации может резко ускориться в процессе пластической деформации [1]. Следовательно, изучение проблемы термодинамической устойчивости неравновесных и метастабильных состояний, возникающих в реальных материалах, приобретает важное значение для решения вопросов их практического использования.

Сплавы на основе системы алюминий-цинк широко используются в авиационной и автомобилестроительной отрасли промышленности. При изучении этой системы А.А. Бочваром было открыто явление сверхпластичности. Усовершенствование методов синтеза и расширение эксплуатационных возможностей уже известных и пока что незаменимых металлических материалов, в том числе и сплавов системы Al-Zn, невозможно без знания

фундаментальных термодинамических характеристик и их взаимосвязи со структурой и строением вещества. Имеющиеся в литературе данные по термодинамическим свойствам бинарных сплавов системы Al-Zn в равновесном твердом состоянии [2] получены при температуре 380°C. Однако во многих случаях сплавы используются в неравновесном состоянии и температуре значительно ниже 380°C. Обзор литературных данных показал, что сплавы системы Al-Zn в закалённом состоянии не изучались. Поэтому была поставлена задача: применяя различные режимы и способы закалки получить сплавы Al-Zn в закалённом (неравновесном) состоянии [3], [4].

## Основные результаты

### 2.1. Диаграмма состояния сплава алюминий – цинк

Из диаграммы состояния системы Al-Zn (рис. 1) [5], следует, что алюминий и цинк обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии, значительной для сплавов, богатых алюминием, и крайне ограниченной для сплавов, богатых цинком.

Максимальное содержание цинка в твердом алюминии отвечает эвтектической температуре 382° С. С понижением температуры растворимость цинка в алюминии резко уменьшается и при 200° С составляет 12,4%, при 125° С – 5,6%, а при 20° С – не более 2%. Такой характер изменения растворимости цинка в алюминии с изменением температуры подтвердили измерения микротвердости сплавов, закаленных при различных температурах. Максимальная растворимость алюминия в цинке при эвтектической температуре составляет, согласно диаграмме, всего 1,02 %. С понижением температуры растворимость алюминия в цинке уменьшается до 0,65% при 275° С, 0,4% при 200° С и 0,05% при комнатной температуре.

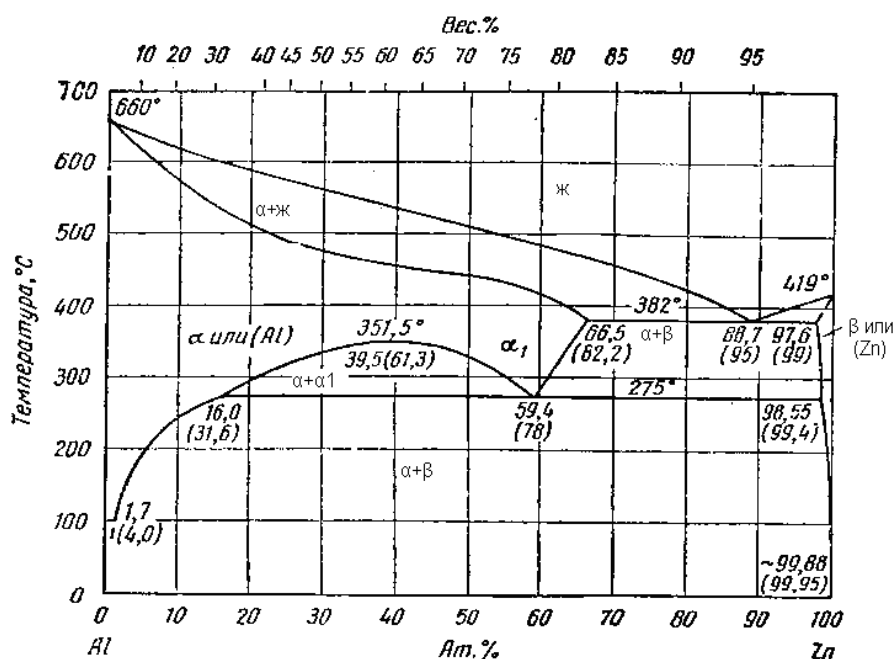


Рисунок 1 - Диаграмма состояния сплава алюминий – цинк

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40.1>

Примечание: по данным работы [5]

### 2.2. Кристаллическая структура

α – твердый раствор имеет гранецентрированную кубическую структуру, а β – твердый раствор — гексагональную плотноупакованную структуру. Постоянная кристаллической решетки α – твердого раствора при содержании в нем 4,25% Zn определена при 18° С равной 4,0402 Å, а постоянные решетки β-фазы при той же температуре и содержании цинка 99,95 % составили: a = 2,6584 Å и c = 4,9387 Å [6].

Определения постоянных кристаллических решеток производились при предельном содержании цинка (α-фаза) и алюминия (β-фаза) в твердом растворе.

α и α<sub>1</sub>-фазы имеют гранецентрированную кубическую структуру и различаются между собой по составу и величине постоянной кристаллической решетки.

β-фаза после эвтектоидного превращения трансформируется в β'-фазу с гексагональной решеткой [7].

### 2.3. Приготовление образцов

Для получения сплавов системы Al-Zn, помещали навески металлов в алундовый тигель. Для предотвращения окисления кислородом, сверху шихта покрывалась слоем углерода (древесный уголь) толщиной 5 мм. Нагрев тигля с шихтой проводился в шахтной электрической печи до температуры 730° С (1003 К), при которой сплавы

выдерживался 15 минут. До и после 15 минутной выдержки он тщательно перемешивался. Закалку проводили путем выдерживания образцов сплавов при 300 °С в течение 20 минут, и дальнейшего резкого охлаждения в воде с помощью специально изготовленного приспособления.

Имеющийся опыт в применении термодинамического анализа для исследования неравновесного состояния различных металлических материалов [8], [9], [10], [11] привел к попытке получения равновесной при 400°С  $\alpha$ -фазы сплава Al-Zn в «замороженном» состоянии и изучения её при комнатной температуре. Закалку проводили с применением специально изготовленного устройства таким образом, чтобы понижение температуры образцов между окончанием процесса нагрева и воздействием воды на его поверхность было минимальным.

#### 2.4. Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы для фазового рентгеновского анализа снимались на дифрактометр ДРОН-3.0 в медном монохроматизированном излучении в диапазоне углов  $2\theta = 30 - 140^\circ$  со скоростью 2 град/мин. Для оценки параметра решетки, сравнении интенсивности и уширений некоторые линии снимались со скоростью 0,25 град/мин.

Межплоскостные расстояния, определенные из рентгенограмм сравнивались с межплоскостными расстояниями известных для этой системы фаз (цинк,  $\alpha_1$  – фаза с ГЦК-решеткой на основе алюминия,  $\alpha_2$  – фазой с ГЦК решеткой с параметром, большим чем у алюминия). Последняя фаза была обнаружена ранее [3]. Планировалось уточнить причины ее появления в закаленных образцах данной системы в зависимости от концентраций компонентов и условий закалки. Были взяты образцы, где содержание этой фазы предполагалось максимальным.

Алюминий имеет ГЦК-решетку, табличное значение периода решетки  $a = 4,0494 \text{ \AA}$ . У цинка гексагональная решетка,  $a = 3,232 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,147 \text{ \AA}$ . Алюминий практически не растворяется в цинке.

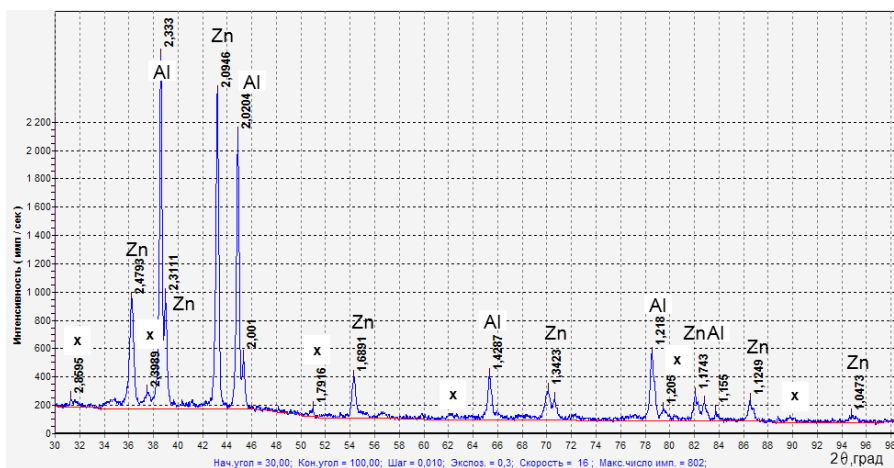


Рисунок 2 - Дифрактограмма закаленного образца, содержащего 62% цинка  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40.2>

Примечание: символом *x* обозначена фаза

В образце, содержащем 5 ат. % цинка, линии цинка не фиксируются, т.е. он целиком переходит в твердый раствор с ГЦК решеткой. Линии на рентгенограмме узкие, даже для линии (200), т.е. для малых углов дифракции, разделяется альфа-дублет. Следовательно, образец является гомогенным по составу. Параметр решетки отличается от параметра решетки чистого алюминия и составляет  $a = 4,051 \text{ \AA}$ . Твердый раствор с ГЦК-решеткой на основе алюминия присутствует во всех образцах, но ее параметр изменяется в зависимости от состава. Эту фазу в дальнейшем будем называть  $\alpha_1$ .

Остальные образцы имеют очень похожую структуру. В них присутствуют чистый цинк,  $\alpha_1$ -фаза, в некоторых образцах – чистый алюминий и  $\alpha_2$ -фаза (объект).  $\alpha_1$ -фаза была обнаружена в серии опытов, проводимых ранее. Она имеет ГЦК-решетку, но ее параметр больше, чем у решетки алюминия. Содержание этой фазы достигало максимума в образцах 60-80% цинка. Поэтому для дальнейших исследований выбраны эти образцы.

Позднее, при проведении экспериментов на другой серии чистых сплавов Al-Zn, в которых не содержался свинец, а примеси других металлов не превышали 0,2-0,3 мас. %. При этом  $\alpha_2$  – фаза в закаленных образцах или не обнаруживалась совсем, или обнаруживалась в следовых количествах. Например, в закаленном образце Al – 62 ат. % Zn содержится чистый цинк, чистый алюминий,  $\alpha_1$  – раствор на основе алюминия (с ГЦК-решеткой) и в очень малом количестве *x*-фаза ( $\alpha_2$  – раствор также с ГЦК решеткой, но с отличным от  $\alpha_1$  – раствора параметром решетки). Однако столь аномального изменения параметра решетки уже не наблюдалось. Поиск причин появления *x*-фазы привел к необходимости изменения условий закалки. Кроме закалки в воду с помощью специального приспособления, была проведена закалка непосредственно в жидкий азот.

#### 2.5. Термодинамическое исследование методом мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ)

##### 2.5.1. Метод мгновенного фиксирования ЭДС

Одним из немногих методов, пригодных для термодинамических исследований закаленных сплавов, является вариант метода ЭДС – метод мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Впервые метод МФЭ был предложен японскими учеными К. Окаджима и Х. Сакао [12], [13] при определении химических потенциалов компонентов жидких сплавов Pb-Sn и др. в электрохимических элементах с соевыми расплавами в качестве электролита. В работах этих авторов метод МФЭ носил название TIE – Touch Instant Electromotive Force Method или «метод касания». Основная идея метода сводится к гипотезе о том, что при замыкании электрохимической цепи, производимом в момент касания электролита поверхности электродов (до измерения электроды и электролит содержатся отдельно), устанавливаемая в первый момент времени величина ЭДС соответствует равновесному значению, то есть является разностью равновесных скачков электродных потенциалов. Такая величина может установиться только в результате обратимого протекания электрохимических процессов на электродах. Это предположение является обоснованным в случае быстрого установления электродных потенциалов, то есть высоких значений токов обмена. В каждом опыте, при исследованиях методом МФЭ, заранее подготовленные электроды и электролит тем или иным способом приводят в соприкосновение и фиксируют ЭДС, возникающую в гальваническом элементе (как правило, применяется осциллографическая запись сигнала). Следующим этапом является анализ полученных осциллограмм.

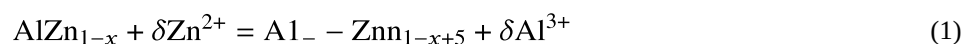
Низкотемпературные термодинамические исследования могут быть проведены с использованием водных растворов электролитов [14]. Применение таких электролитов для обычного варианта метода ЭДС ранее справедливо считалось невозможным, так как большинство металлов и сплавов активно взаимодействуют с водой. Кроме того, при низких температурах диффузионные процессы замедлены и нельзя надеяться на восстановление активности потенциалобразующего компонента на поверхности сплава, измененной в результате взаимодействия электрода с электролитом. Такое взаимодействие в случае водных растворов в большинстве случаев, если не всегда, будет необратимым. Тогда только применение метода МФЭ может дать возможность зафиксировать равновесную величину ЭДС, «опередив» процесс взаимодействия, и рассчитать на ее основе термодинамические свойства сплава.

При измерении равновесных величин ЭДС в первый момент времени можно надеяться на «опережение» такого вида взаимодействия электродов с электролитом, как коррозия металлических сплавов и применять в качестве растворителя коррозионно активную среду – воду. Использование водных растворов обладает практическими преимуществами. В первую очередь, они доступны и просты в приготовлении. Кроме того, использование водных растворов позволяет проводить измерения при низких температурах, что очень важно для изучения термодинамических свойств закаленных (неравновесных) материалов.

Главную трудность во время работы представляет выбор условий эксперимента в каждом конкретном случае. Анализ и «расшифровка» большого количества получаемых осциллограмм состоит в выделении горизонтального плато – участка, отвечающего термодинамически обусловленной равновесной величине ЭДС. С этой целью в работе В.В. Егоркина [15] предложено варьировать в ходе эксперимента кинетические и термодинамические параметры системы. Значение ЭДС, не зависящее от концентрации и вида электролита (при сохранении потенциалобразующего иона, например,  $ZnCl_2$  и  $ZnSO_4$ ), размеров и взаимного расположения электродов, геометрии ячейки, способа подготовки электродов к измерению, принимается за «истинное». Зависимость полученных величин от термодинамических параметров (состава и температуры), как правило, имеет закономерный характер.

К достоинствам метода МФЭ можно отнести следующие:

Метод дает возможность определить непосредственно из эксперимента активность более благородного компонента сплава, а также обоих компонентов, близких по электроотрицательности, что принципиально невозможно сделать традиционным методом ЭДС из-за протекания реакции обменного типа [16]:



В методе МФЭ появляется возможность зафиксировать термодинамически равновесную величину ЭДС до того момента, как процесс (1) существенно ее изменит.

В случае экспериментального определения изменения химических потенциалов обоих компонентов бинарного сплава значительно упрощается расчет интегральной энергии Гиббса его образования. Для этого не требуется знать зависимость изменения химического потенциала одного из компонентов от состава в широком его интервале, что необходимо для расчета DG по уравнению Гиббса-Дюгема.

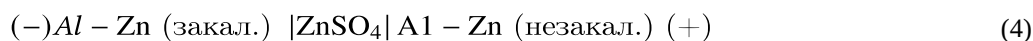
Метод МФЭ позволяет проводить измерения при низких температурах, в ряде случаев с использованием водных растворов электролитов.

Все перечисленные достоинства метода МФЭ имеют непосредственное значение для термодинамического изучения закаленных (неравновесных) сплавов.

Экспериментальное исследование термодинамических характеристик (изменений химических потенциалов цинка  $\Delta\mu_{Zn} = \mu_{Zn} - \mu_{Zn}^0$ ) в бинарных сплавах системы Al-Zn в зависимости от состава (мольная доля цинка изменялась в пределах  $X_{Zn} : 0.05-0.85$ ) было проведено с помощью варианта метода ЭДС – метода мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ) при комнатной температуре ( $T=295$  K). В качестве регистрации временной развертки ЭДС применяли цифровой осциллограф с памятью GDS-806C. Метод МФЭ дает возможность проводить исследования термодинамических характеристик металлических сплавов при низких (близких к комнатной) температурах, что, с одной стороны, сокращает время измерения, с другой, что более важно, позволяет сохранить неизменным термодинамическое состояние образцов, которое может сильно отличаться от равновесного (например, для закаленных сплавов) [10], [11].

Измерения ЭДС проводили в концентрационных элементах следующих типов:





Изменения химических потенциалов цинка в образцах рассчитывали по известной формуле:  $\Delta\mu_{\text{Zn}} = -zFE$ , где  $z$  – заряд иона потенциалообразующего компонента (в нашем случае он равен 2),  $F$  – число Фарадея,  $E$  – ЭДС электрохимического элемента.

Термодинамическое исследование выявило закономерное изменение парциальной энергии Гиббса (т.е. изменения химического потенциала) цинка в зависимости от состава (см. таблицу 1).

Таблица 1 - Экспериментальные значения ЭДС и расчетные значения изменения химического потенциала элементов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40.3>

Номер элемента	Мольная доля цинка в сплаве	ЭДС элемента, мВ	Изменение химического потенциала, Дж/г-атом
1	0,04	15,6±0,3	-3010±60
2	0,05	45,2±1,7	-8720±300
3	0,07	6,9±0,2	-1330±40
4	0,40	3,6±0,3	-690±60
5	0,50 (з)	1,5±0,2	-290±40
6	0,50 (н)	2,5±0,2	-480±40
7	0,50	1,5±0,2	-290±40
8	0,70	1,8±0,2	-350±40
9	0,80 (з)	0,8±0,2	-150±40
10	0,80 (н)	2,3±0,2	-440±40
11	0,80	1,5±0,2	-280±40
12	0,85	0±0,2	0±40

*Примечание: обозначение (з) означает сплав, закаленный в жидкий азот; обозначение (н) означает сплав, не закаленный в жидкий азот*

На основе экспериментальных данных были произведены расчеты изменения химического потенциала для двенадцати образцов сплавов Al-Zn разного состава (по формуле  $\Delta\mu_{\lambda n} = \mu_{\lambda n} - \mu_{\lambda n}^0 = -zFE$ ). Полученные результаты сравнивали с литературными данными [17], для образцов сплавов системы Al-Zn в равновесном состоянии при температуре 380°C

Используя рассчитанное изменение химического потенциала, был построен график зависимости  $\Delta\mu_i = f(x)$ , где  $x$  – мольная доля цинка в сплаве.

Такой вид зависимости качественно совпадает с приведенными в литературе [17] данными.

Таблица 2 - Значения изменений химических потенциалов цинка ( $\Delta\mu_{\text{Zn}}$ ) в зависимости от состава при  $T = 653 \text{ K}$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40.4>

$x_{\text{Zn}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,662	0,978	1,00
$\Delta\mu_{\text{Zn}}$	-3330	-1990	-1640	-1590	-1400	-810	-120	-120	0

Примечание: составлено по данным [17]

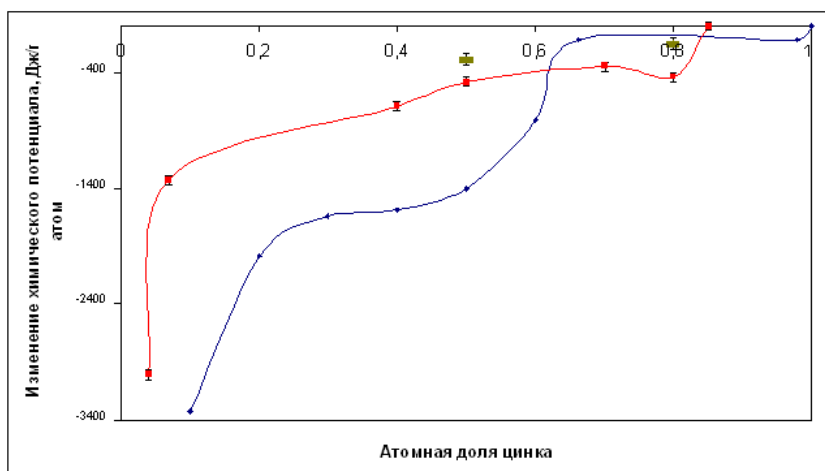


Рисунок 3 - Зависимость изменения химического потенциала от состава сплава

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.145.40.5>

Из соотношения  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}$  следует, что химический потенциал компонента раствора всегда снижается при повышении температуры. Это первая причина отличия полученных нами данных от значений, приведенных в литературе и относящихся к более высокой температуре  $T=653\text{K}$ . Вторая причина повышения химического потенциала может быть связана с неравновесным состоянием изучаемых сплавов. Особенно это заметно для закаленных образцов ( $X_{Zn}=0,5$  и  $X_{Zn}=0,8$ ), энергия Гиббса и химический потенциал компонента которых повышены из-за более высокой концентрации дефектов и возникновения остаточных напряжений, вызванных закалкой.

Кроме того было обнаружено, что значения химического потенциала цинка закаленных в жидкий азот сплавов выше на 200-300 Дж/г-атом, чем в равновесных образцах того же состава. Повышение энергии Гиббса неравновесных образцов связано с более высокой концентрацией дефектов, появлением остаточных напряжений, вызванных закалкой, наличием микротрещин и других несовершенств. Результаты рентгенофазового анализа, исследование микроструктуры и определение термодинамических характеристик, для закаленных образцов сплавов системы Al-Zn позволило выявить взаимосвязь структурных и термодинамических характеристик.

### Заклучение

В итоге проведенных исследований в сплавах Al-Zn в пределах воспроизводимости результатов эксперимента установлено:

1. Увеличение скорости закалки позволяло зафиксировать структуру  $\alpha_2$ -фазы (или х-фазы), в том числе и для образцов, не содержащих примесей. Этот вывод следует из анализа кривых распределения интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей – вместо наблюдаемого в предыдущих экспериментах ближнего рассеяния зафиксирован ближний порядок.

2. Х-фаза образуется в тонком поверхностном слое толщиной измеряемой десятками долями миллиметра и в заметных количествах в образцах, содержащих определенные примеси, например, свинец.

3. Если поверхностный слой образца насыщен дефектами после механической обработки, то образование х-фазы существенно подавляется.

4. Образование х-фазы подтверждается независимыми термодинамическими экспериментами, выполненными методом мгновенного фиксирования ЭДС.

5. В ходе работы впервые было проведено определение термодинамических характеристик (изменений химических потенциалов) сплавов системы Al-Zn нескольких составов при комнатной температуре ( $T = 295\text{K}$ ).

6. Полученные значения изменения химического потенциала удовлетворительно согласуются с равновесными величинами, полученными при  $T = 653\text{K}$ , приведенными в справочной литературе, с учетом разных температур исследования и отличия структур равновесных и неравновесных состояний образцов.

7. Апробированная методика была использована для исследования термодинамических характеристик неравновесных (закаленных) образцов системы Al-Zn. Изменение химического потенциала цинка для закаленных образцов оказалось выше (менее отрицательным), чем для незакаленных. Это может быть связано с положительным вкладом во внутреннюю энергию образцов дефектов и напряжений, вызванных закалкой.

8. Сравнение результатов рентгенофазового анализа и определение термодинамических свойств, выполненное методом МФЭ, для закаленных и равновесных образцов сплавов системы Al-Zn позволило выявить взаимосвязь структурных и термодинамических характеристик. Это может служить основой для установления дополнительных

внутренних параметров, необходимых для характеристики и термодинамического описания неравновесных систем металлических сплавов [10].

9. Применение данного подхода и методик возможно для описания свойств неравновесных состояний в других системах, а получаемые данные могут послужить основой для оптимизации синтеза и эксплуатации [18].

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Гапонцев В.Л. Теория диффузионных фазовых превращений в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации. I. Стадия формирования концентрационной неоднородности вблизи границ зерен / В.Л. Гапонцев, Е.Т. Кесарав, В.В. Кондратьев // ФММ. — 2002. — Т. 94. — №3. — С. 5-10.
2. Corsepilus H. Uber die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium—Zink / H. Corsepilus, A. Munster // Z. Phys. Chem. N.F. — 1959. — Bd. 22. — S. 1—19.
3. Erokhin L. An investigation of X-phase and of Short-Range Order in Al-Zn Water-hardened Alloy / L. Erokhin, S. Kajarskay // Abstract Booclet 4-th International Workshop “Diffusion and diffusional phase transformations in alloys”. — Sofiyivka (Uman), Cherkasy region. — Ukraine. — 2007. — P. 63.
4. Erokhin L. An investigation of X—phase in Water—hardened Al—Zn Alloy / L. Erokhin, S. Kajarskay // Bulletin of the Cherkassy National University. Issue 117. Series “Physics and Mathematics sciences”.— 2007. — P. 64-68.
5. Morinaga T. Nippon Kinzoku Gakkai—Shi / Morinaga. — V. 3. — 1939. — 216—221.
6. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко; Пер. с англ.: в 2 т. // Под ред. Новикова И.И., Розенберга И.Л. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 2. — с. 166-169.
7. Madelung O. Phase Equilibria Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys / O. Madelung, B. Predel. — V. 5A. — 1991. — 511 p.
8. Ерохин Л.И. Определение термо-динамических характеристик в многокомпонентных системах из структурных данных. 1. Общая теория / Л.И. Ерохин, А.П. Мокров, К.П. Гуров // Журн. физ. химии. —1993. — Т. 67. — № 4. — С. 652—657.
9. Ерохин Л.И. Определение вклада ближнего порядка в термодинамические свойства аморфного металлического сплава кобальт-фосфор / Л.И. Ерохин // Расплавы. — 2010. — №3. — С. 34-39.
10. Ростовцев Р.Н. Метод экспериментального определения термодинамических характеристик неравновесных металлических сплавов / Р.Н. Ростовцев // МиТОМ. — 2002. — № 5. — С. 34-36.
11. Ростовцев Р.Н. Исследование закаленных металлических материалов методом мгновенного фиксирования ЭДС / Р.Н. Ростовцев // Перспективные материалы. — 2002. — № 2. — С. 94-98.
12. Okajima K. On the new method of determining the activities in molten alloys / K. Okajima, H. Sakao. — The Touch Instant EMF method // Trans. Jap. Inst. Met. — 1968. — V. 9. — N 1. — P. 47-53.
13. Okajima K. On the sweep curve, spot movement and post—reaction electromotive force in the TIE method / K. Okajima, H. Sakao // Trans. Jap. Inst. Met. — 1968. — V. 9. — N 5. — P. 330-335.
14. Герасимов Я.И. Исследование термодинамических свойств теллуридов меди методом мгновенного фиксирования ЭДС электрохимического элемента / Я.И. Герасимов, И.Б. Куценко, В.А. Гейдерих // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 244. — № 3. — С. 633-635.
15. Егоркин В.В. Термодинамическое исследование поведения цинка в антимониде индия: Автореф. дис... Канд. хим. наук / В.В. Егоркин. — М.: МИТХТ, 1974. — 18 с.
16. Гейдерих В.А. Применение метода электродвижущих сил для исследования термодинамических свойств соединений переменного состава / В.А. Гейдерих, И.А. Васильева, А.В. Никольская // Соединения переменного состава // Под ред. Б.Ф. Ормонта. — Л.: Химия, 1969. — С. 210-261.
17. Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloys / R. Hultgren, P. Desal, D. Hawkins etc. — Ohio: Amer. Soc. for Metals, Met. Park, 1973. — p. 231
18. Ростовцев Р.Н. Термодинамический анализ неравновесных состояний металлических сплавов / Р.Н. Ростовцев. — Тула: Изд-во «Гриф и К», 2012. — 104 с.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Gaponcev V.L. Teoriya diffuzionnyh fazovyh prevrashchenij v nanokristallicheskih splavah pri intensivnoj plasticheskoj deformacii. I. Stadiya formirovaniya koncentracionnoj neodnorodnosti vblizi granic zeren [Theory of diffusion phase transformations in nanocrystalline alloys under intense plastic deformation. I. Stage of formation of concentration inhomogeneity near grain boundaries] / V.L. Gaponcev, E.T. Kesarav, V.V. Kondrat'ev // FMM. — 2002. — V. 94. — №3. — P. 5-10 [in Russian].

2. Corsepius H. Uber die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium—Zink [About the thermodynamic properties of the solid system aluminum-zinc] / H. Corsepius, A. Munster // *Z. Phys. Chem. N.F.* — 1959. — Bd. 22. — P. 1—19. [in German]
3. Erokhin L. An investigation of X-phase and of Short-Range Order in Al-Zn Water-hardened Alloy / L. Erokhin, S. Kajarskay // *Abstract Booklet 4-th International Workshop "Diffusion and diffusional phase transformations in alloys"*. — Sofiyivka (Uman), Cherkasy region. — Ukraine. — 2007. — P. 63.
4. Erokhin L. An investigation of X—phase in Water—hardened Al—Zn Alloy / L. Erokhin, S. Kajarskay // *Bulletin of the Cherkassy National University. Issue 117. Series "Physics and Mathematics sciences"*.— 2007. — P. 64-68.
5. Morinaga T. *Nippon Kinzoku Gakkai—Shi* / Morinaga. — V. 3. — 1939. — 216—221.
6. Hansen M. *Struktury dvoynyh splavov* [Structures of double rafts] / M. Hansen, K. Anderko; Translated from English: in 2 vols. // ed. by Novikova I.I., Rozenberga I.L. — M.: Metallurgizdat, 1962. — V. 2. — p. 166-169 [in Russian].
7. Madelung O. *Phase Equilibria Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys* / O. Madelung, B. Predel. — V. 5A. — 1991. — 511 p.
8. Erohin L.I. *Opreделение termo-dinamicheskikh karakteristik v mnogokomponentnykh sistemah iz strukturnykh dannyh. 1. Obshchaya teoriya* [Determination of thermodynamic characteristics in multicomponent systems from structural data. 1. General theory] / L.I. Erohin, A.P. Mokrov, K.P. Gurov // *ZHurn. fiz. himii* [Journal of Physical Chemistry]. —1993. — V. 67. — № 4. — P. 652-657 [in Russian].
9. Erohin L.I. *Opreделение vklada blizhnego poryadka v termodinamicheskie svoystva amorfnogo metallicheskogo splava kobal't-fosfor* [Determination of the short-range order contribution to the thermodynamic properties of an amorphous cobalt-fosfor metal alloy] / L.I. Erohin // *Raspavy* [Melts]. — 2010. — №3. — P. 34-39 [in Russian].
10. Rostovcev R.N. *Metod eksperimental'nogo opredeleniya termodinamicheskikh karakteristik neravnovesnykh metallicheskikh splavov* [Method of experimental determination of thermodynamic characteristics of nonuniform metal alloys] / R.N. Rostovcev // *MiTOM*. — 2002. — № 5. — P. 34-36 [in Russian].
11. Rostovcev R.N. *Issledovanie zakalennykh metallicheskikh materialov metodom mgnovennogo fiksirovaniya EDS* [Investigation of hardened metal materials by the method of instantaneous EMF fixation] / R.N. Rostovcev // *Perspektivnyye materialy* [Promising materials]. — 2002. — № 2. — P. 94-98 [in Russian].
12. Okajima K. *On the new method of determining the activities in molten alloys* / K. Okajima, H. Sakao. — *The Touch Instant EMF method* // *Trans. Jap. Inst. Met.* — 1968. — V. 9. — N 1. — P. 47-53.
13. Okajima K. *On the sweep curve, spot movement and post—reaction electromotive force in the TIE method* / K. Okajima, H. Sakao // *Trans. Jap. Inst. Met.* — 1968. — V. 9. — N 5. — P. 330-335.
14. Gerasimov YA.I. *Issledovanie termodinamicheskikh svoystv telluridov medi metodom mgnovennogo fiksirovaniya EDS elektrohimicheskogo elementa* [Investigation of the thermodynamic properties of tellurides by the method of instantaneous fixation of EMF elementary electrochemical] / YA.I. Gerasimov, I.B. Kucenok, V.A. Gejderih // *Dokl. AN SSSR* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR]. — 1979. — V. 244. — № 3. — P. 633-635 [in Russian].
15. Egorkin V.V. *Termodinamicheskoe issledovanie povedeniya cinka v antimonide indiya* [Thermodynamic study of zinc behavior in indium antimonide]: Autoref. dis... Candidate of Chemical Sciences / V.V. Egorkin. — M.: MITHT, 1974. — 18 p. [in Russian]
16. Gejderih V.A. *Primenenie metoda elektrodvishushchih sil dlya issledovaniya termodinamicheskikh svoystv soedinenij peremennogo sostava* [Application of the electromotive force method to study the thermodynamic properties of compounds variable composition] / V.A. Gejderih, I.A. Vasil'eva, A.V. Nikol'skaya // *Coedineniya peremennogo sostava* [Compounds of variable composition] // ed. by B.F. Ormonta. — L.: Himiya, 1969. — P. 210-261 [in Russian].
17. Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloys / R. Hultgren, P. Desal, D. Hawkins etc. — Ohio: Amer. Soc. for Metals, Met. Park, 1973. — p. 231
18. Rostovcev R.N. *Termodinamicheskij analiz neravnovesnykh sostoyanij metallicheskikh splavov* [Thermodynamic analysis of nonequilibrium states of metal alloys] / R.N. Rostovcev. — Tula: Publishing house "Vulture and K", 2012. — 104 p. [in Russian]