

УДК 536.4; 538.9; 544.3; 544.03

Шірінян А. С.¹, д.ф.-м.н., доц.
Комісаренко О. С.², асп.
Макара В. А.³, д.ф.-м.н., проф., член-кор. НАНУ

Використання термоаналізу для побудови фазових діаграм багатокомпонентних матеріалів

¹ Навчально-науковий центр «Фізико-хімічне
матеріалознавство» КНУ імені Тараса
Шевченка і НАН України
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна
e-mail: aramshirinyan@ukr.net

^{2,3} Київський національний університет імені
Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна
e-mail: ²olenakomisarenko@ukr.net,
³v_a_makara@univ.kiev.ua

A. S. Shirinyan¹, Dr. Sci.
O. S. Komisarenko², PhD stud
V. A. Makara³, Dr. Sci., Prof., Cor. Memb of NASU

The use of thermal analysis for the construction of phase diagrams of multicomponent materials

¹ Scientific and Training Center "Physical and
Chemical Materials Science" of Taras
Shevchenko National University of Kyiv and
National Academy of Sciences of Ukraine
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13, Ukraine
e-mail: aramshirinyan@ukr.net

^{2,3} Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ²olenakomisarenko@ukr.net,
³v_a_makara@univ.kiev.ua

Публікація дає стислий огляд фізичних основ використання термоаналізу для експериментального одержання фазових діаграм багатокомпонентних матеріалів. Розкрито переваги і недоліки термоаналізу з позицій визначення розмірів і типів структур матеріалів, вимоги сучасних технологій.

Ключові слова: фізико-хімічні методи, термоаналіз, фазова діаграма.

The publication provides a brief review of the physical basis of thermal analysis using for experimental reconstruction of phase diagrams of multicomponent materials specifically targeting the direct thermal analysis and the differential thermal analysis. The experimental examples related to the first order phase transitions in bulk materials shown on temperature-time and temperature-composition diagrams are presented. The advantages and disadvantages of thermal analysis from the position of the determination of sizes and structure types of materials, modern technologies conditions are revealed. One of the fundamental limitation is the problem with a temperature. Usual thermal analysis gives a macroscopic description of a bulk material in thermal bath provided with good thermal contact with his bath, so that it will have a temperature of thermal bath. In a nanosystem the fluctuations of local temperature is high and that is why a temperature of thermal bath may be not equal to the temperature of a system, as in classical thermodynamics.

Key Words: physico-chemical methods, thermal analysis, phase diagram.

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

У науці про матеріали будь-яке дослідження спирається на дані про властивості і поведінку речовин в умовах різних зовнішніх термодинамічних параметрів. Для постійних зовнішніх умов проблема вирішується побудовою рівноважних діаграм стану, актуальність яких аналогічна необхідності

використання карт у географії: спочатку потрібно навчитися читати такі діаграми, а потім досліджувати і робити висновки про фізико-хімічні властивості матеріалів.

Фазові діаграми або діаграми стану являють собою геометричне зображення фазової рівноваги при різних значеннях таких термодинамічних параметрів як температура,

тиск та концентрація атомів у середині фаз [1-3]. Такі діаграми стану одержують як експериментально [4-6], користуючись різними методами та їх порівнянням між собою, так і за допомогою теоретичного опису [7-10]. Аналіз сучасних експериментальних методів одержання і побудови діаграм стану багатокомпонентних матеріалів дає змогу систематизувати підходи авторів у вигляді такого переліку фізико-хімічних методів: термоаналіз (прямий термічний аналіз і диференціальний термічний аналіз); диференціальна сканувальна калориметрія та аналіз теплоємності; метод геометричної термодинаміки (випаровування компонента з джерел і подальшою конденсацією молекулярних пучків на підкладці); мікроскопічний аналіз, електронна й оптична мікроскопія; кількісний і фазовий рентгеноструктурний аналіз; метод зонної очистки (від компонента) або метод відставання (сегрегації); аналіз електропровідності й магнітної проникності; дилатометричний метод і аналіз твердості [11-12]. Детальний аналіз кожного з названих методів з позиції можливостей використання для побудови фазових діаграм є важливим науковим завданням. Огляд праць виявляє, що залишається актуальною проблема визначення переваг і недоліків експериментальних підходів, що визначають фазові діаграми матеріалів. Метою нашого подальшого наукового пошуку є критичний огляд застосування термоаналізу для одержання фазових діаграм багатокомпонентних систем.

Фундаментальні основи термоаналізу

Термічним аналізом або термоаналізом називають групу методів дослідження, в основі яких лежить спостереження за одним або декількома фізико-хімічними властивостями матеріалу залежно від часу при зміні температури дослідженого зразка матеріалу в заданій атмосфері [13-15]. Зміна температури може досягатись шляхом нагрівання або охолодження матеріалу за певним законом. В експериментальних лабораторіях в якості нагрівних приладів при проведенні термоаналізу використовують печі, які забезпечують рівномірну швидкість зміни температури та отримання заданого режиму нагріву і охолодження. Зазвичай фазові перетворення і термічні процеси типу хімічної реакції, зміни агрегатного стану або утворення нової фази, супроводжуються зміною теплоємності системи і тому такі перетворення можуть супроводжуватись

поглинанням тепла (ендотермічне перетворення) або виділенням тепла (екзотермічне перетворення) і можуть бути знайдені методами термоаналізу. Нині розрізняють два види термоаналізу: прямий термічний аналіз (ТА) або метод температурних кривих та диференціальний термічний аналіз (ДТА).

Прямий термічний аналіз для матеріалів був вперше досліджений в 1886-1887 рр. А. Ле-Шательє (Henri Louis Le Chatelier, 1850-1936), який зареєстрував криві нагрівання для вапняків та глинястих мінералів [13-15]. Перші праці по вивченню залежності між температурою та концентрацією розчинів, рівноважних з кристалічною фазою, були виконані близько двохсот років тому І. Глаубером (Johann Rudolph Glauber, 1604-1607) [15]. Склад розчину, рівноважного з кристалами, зазвичай визначається окремо за допомогою хімічного аналізу. У останньому вимірюються фізичні величини, зміна яких зумовлена хімічними реакціями. Відтоді і дотепер існують дві основні методики термічного аналізу: 1) візуальний метод та 2) метод кривих «час-температура».

Перший метод зводиться до того, що дослідником відмічається температура, при якій з'являються або зникають помітні для ока кристали або фази (неточність сягає близько 0,2К). Зробивши ряд подібних дослідів з серією зразків матеріалу (приміром, розчинів) різних концентрацій, отримують дані для побудови кривої залежності температури початку або звершення перетворення від складу розчинів.

Метод кривих «час-температура» набув широкого застосування після праць Н. С. Курнакова (1860-1941), який розробив конструкцію реєструючого пірометра з автоматичним записом температури. Доки в системі не відбудеться ніяких перетворень, температура падає або зростає практично з постійною швидкістю згідно з рівнянням: $dT/dt = \nu = \text{const}$, де T – температура зразка матеріалу в кожний момент часу, величина ν – швидкість зміни температури, яку задають зовнішніми джерелами тепла і навколишнім середовищем. Перетворення, що супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, приводить до того, що швидкість зміни температури ν сповільнюється або прискорюється. Злам (суттєва зміна кута нахилу) на кривій охолодження або нагрівання вказує на початок перетворення [16-17].

Диференціальний термічний аналіз є модифікацією методу ТА, в якому

використовують одночасно і в майже однакових умовах два матеріалу: зразок і еталон для якісного і кількісного порівняння. За таким підходом різниця температур еталону і зразка визначає диференціальну криву і дає змогу розрахувати кількість теплоти, що пішло на перетворення. Принциповий вид залежності термічних кривих (так звана термограма) від часу для певної ділянки аналізу наведено на рис. 1. Тут для графіку 2, що відповідає температурі зразка матеріалу, можна виділити наступні зони:

- нагрівання зразка зі сталою швидкістю (вся теплота, яка передається від печі до зразка, витрачається на його нагрівання);
- початок перетворення, коли частина підведеної теплоти витрачається на перетворення, швидкість нагрівання зразка зменшується, а різниця температур еталону та зразка збільшується;
- основне перетворення, коли різниця температур еталону та зразка збільшується до максимальної (температура зразка залишається майже сталою, що відповідає горизонтальній ділянці на кривій 2);
- завершення перетворення з інтервалом пришвидшеного нагрівання зразка;
- поступове сповільнення швидкості нагрівання з перегином кривої температури зразка;
- подальший нагрів з постійною швидкістю.

На рис. 1 різниця температур еталону і зразка

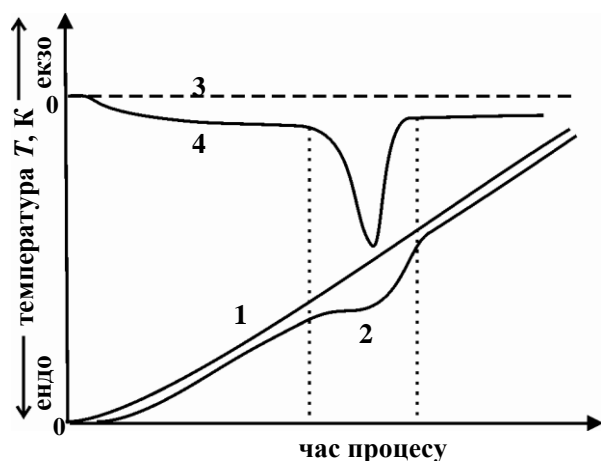


Рис. 1. Термограма при повільному нагріванні, яке перебігає з поглинанням теплоти: 1 – графік температури еталону, 2 – графік температури зразка матеріалу, що досліджується, 3 – нульова лінія відліку $\Delta T = 0$, 4 – графік диференціальної кривої ΔT (різниця температур еталону і зразка). Вертикальні пунктирні лінії обмежують зону перетворення.

визначається так званою диференціальною кривою ΔT (кр. 4). Напрями зміни на вісі ординат (стрілки) показують тип перетворення (ендотермічний або екзотермічний).

На початку експерименту різниця температур еталону і зразка є нульовою: $\Delta T = 0$. Будь-яке наступне суттєве відхилення від нульової лінії $\Delta T = 0$ на диференціальній кривій буде відповідати певному перетворенню (зміні агрегатного стану матеріалу зразка або іншому фазовому перетворенню з поглинанням і виділенням тепла) (рис. 2).

Як приклад, наводимо результати праці [18] для пальмітинової кислоти ($C_{15}H_{31}COOH$), що добувається з пальмового масла для застосування у миловарній промисловості. В наведеному експерименті методом диференціального термічного аналізу досліджено вплив тривалого температурного циклування на параметри фазового переходу типу плавлення та кристалізації (рис. 3).

Використання ТА і ДТА для побудови діаграм стану. Оскільки поява зламів на кривих охолодження чи нагрівання матеріалу зразка в методах термоаналізу відповідає за початок або завершення перетворення, саме такі точки дають інформацію про стани і границі станів, що можна зобразити кривими в координатах «температура-склад», «температура-тиск» або «склад-тиск». Для методів ТА і ДТА матеріал зразка, що досліджується, є зазвичай твердим або рідиною, тому діаграма стану в координатах «температура-склад», що одержана такими методами, саме для твердого і рідкого стану є найбільш зручною. На основі кривих зміни температури (рис. 2, рис. 3) матеріалу зразка різної концентрації хімічних компонентів можна побудувати діаграми стану системи (рис. 2).

Діаграми стану двокомпонентних та багатокомпонентних систем умовно можна поділити на такі класи: неперервний ряд твердих і рідких розчинів, діаграми з відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердих і рідких станах, евтектика (беруть участь тверда фаза та рідина) з обмеженою розчинністю, перитектика (беруть участь тверда фаза і рідина), монотектика (беруть участь тверда фаза і рідина), евтектоїда (беруть участь тільки тверді фази), перетектоїда (беруть участь тільки тверді фази), монотектоїда (беруть участь тільки тверді фази), каталектика або метатектика (беруть участь тверда фаза і рідина), синтетика (беруть участь тверда фаза і рідина), купол розпаду, діаграми з

утворенням хімічних з'єднань (проміжними фазами типу $A_{1-C}B_C$, де індекс C є концентрацією хімічного елемента), діаграми з поліморфними компонентами [1-3, 17]. Доцільно розглянути деякі з наведеного переліку класів діаграм з позицій методів ТА і ДТА.

Розглянемо процеси кристалізації та

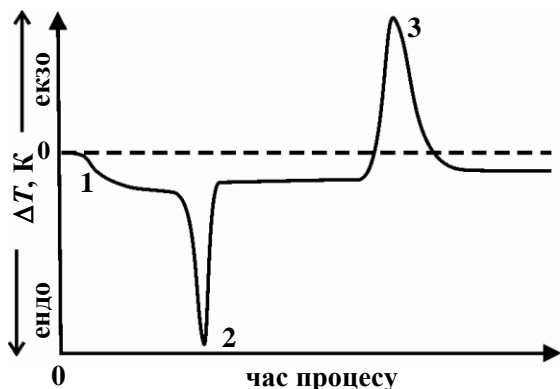


Рис. 2. Можливі фазові переходи, які спостерігаються на ДТА кривій: 1 – склування; 2 – топлення, фазове розділення матеріалу; 3 – кристалізація, поліморфне перетворення, хімічна реакція типу окислення тощо.

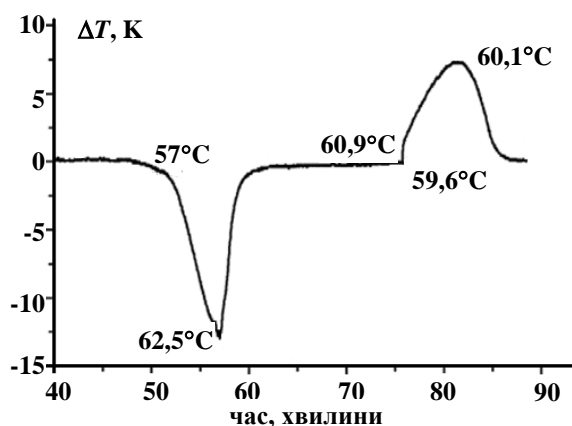


Рис. 3. Крива ДТА для плавлення та кристалізації пальмітинової кислоти ($C_{15}H_{31}COOH$) [18].

фазового розділення на прикладі діаграми типу евтектики для двокомпонентного матеріалу з обмеженою розчинністю хімічних компонентів в твердому стані. Такі матеріали найчастіше мають місце у металевих сплавах. Дослідимо принцип побудови діаграми стану двокомпонентної системи по кривим охолодження за методом ТА (рис. 4).

Введемо позначення. Позначимо склад другого компонента (атомну частку другого компонента) символом X , символом L – рідинний стан, символом α – твердий розчин з обмеженою

розчинністю на основі першого компонента, а символом β – твердий розчин з обмеженою розчинністю на основі другого компонента. На рис. 4. ліва спадна залежність температури характеризує криву охолодження двокомпонентного матеріалу складу X_1 з часом. Точка T_0 є температурою кристалізації чистого першого компонента: якщо взяти чистий матеріал, то крива охолодження має одну зупинку і злам температури на кривій.

Матеріал складу X_1 кристалізуватиметься в інтервалі температур від T_1 до T_2 , що відповідає фазовому перетворенню $L \rightarrow \alpha + L$ типу кристалізації з утворенням нової α фази. В інтервалі температур $T_1 > T > T_2$ матеріал буде у двофазному стані (сумішшю двох фаз): твердого α розчину (фаза 1) і рідини L (фаза 2). Якщо провести хімічний аналіз окремо для твердого α розчину і рідини L , то в інтервалі температур $T_1 > T > T_2$ можна буде знайти, що хімічний склад твердого α розчину і рідини L не є рівними X_1 (на правій частині рис. 4 це показано зверху петлею зі стрілками): склад твердого α розчину є меншим за X_1 , склад твердого β розчину є більшим за X_1 . Після завершення перетворення $\alpha + L \rightarrow \alpha$ в точці T_2 кут нахилу лінії охолодження зміниться і матеріал буде в однофазному стані: стане твердим α розчином середнього складу X_1 в інтервалі температур $T_2 > T > T_3$. У точці з температурою T_3 твердий α розчин зазнає фазове перетворення $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ типу

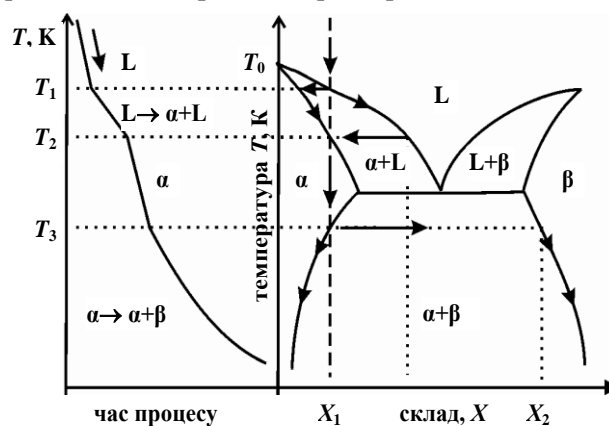


Рис. 4. Побудова діаграм стану двокомпонентної системи за кривими охолодження. Ліва спадна залежність температури характеризує криву охолодження двокомпонентного матеріалу складу X_1 з часом. Права частина є відповідною діаграмою стану в координатах «температура-склад», на який для початкового складу матеріалу X_1 наведено векторами напрям змін і концентрації під час фазових перетворень: кристалізації $L \rightarrow \alpha + L$, фазового розділення $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$.

розділення на дві тверді фази з різними складами хімічних компонентів: твердий α розчин складу X_1 і твердий β розчин складу X_2 . Відповідну двохфазну зону показано на діаграмі стану (у правій частині рис. 4) для температур $T < T_3$. Заслуговує на увагу те, що під час зменшення температури в інтервалі $T < T_3$ склад твердого α розчину змінюється, концентрація другого компоненту в ньому поступово зменшується і є меншою за значення X_1 , склад твердого β розчину теж змінюється, концентрація в ньому поступово збільшується і є більшою за значення X_2 (на діаграмі стану в правій частині рис. 4 це показано знизу стрілками). Отже, зменшення температури призводить до зменшення розчинності хімічних компонентів у твердому стані.

З наведених міркувань можна прийти до висновку, що для матеріалу складу X_1 , що утворює діаграми типу евтектики з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стану, крива температурного охолодження має три зупинки і злами. Одержані криві на діаграмі стану «температура-склад» ділять її площу на три однофазні зони (гомофазні стани L, α , β) без фазових перетворень і три двофазні зони (гетерофазні стани L+ α , α + β , L+ β), де стан матеріалу є нестабільним і мають місце фазові перетворення із виділенням надлишкового хімічного компонента. Кількісні співвідношення для мас фаз гетерофазних станів визначаються за допомогою правила важеля [11]. Таким чином, методи ТА і ДТА дають змогу знаходити межі наведених зон шляхом визначення положень і побудови кривих фазових рівноваг, які є кривими розчинностей атомів.

Як приклад побудови фазової діаграми багатокомпонентної системи, знайденої за допомогою експериментального термічного аналізу ми наводимо трикомпонентну систему Ni-Cu-S, а саме її розріз для високих температур – поверхню ліквідуса [19] (рис. 5).

Особливості та недоліки ТА і ДТА методів для побудови фазових діаграм

Не заперечуючи важливості методів термоаналізу, слід зазначити, що вони не дають змогу визначати тип структури фаз і хімічний склад фаз, мають слабкий зв'язок макровластивостей з мікроструктурою і краще підходять до ізоконцентраційних поліморфних фазових перетворень.

Багатокомпонентний матеріал зазвичай складається з однієї або декількох фаз різного

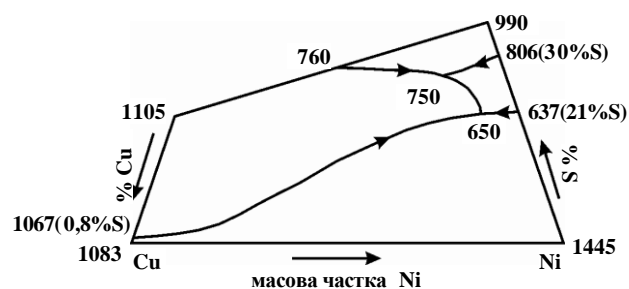


Рис. 5. Поверхня ліквідуса системи Ni-Cu-S, яку побудовано на основі результатів ДТА для інтервалів значень масових концентрацій хімічних компонентів у розчинах: $0 < Ni < 100\%$, $0 < Cu < 100\%$, $0 < S < 25\%$ [19]. Цифри демонструють температуру плавлення у градусах Цельсія (і масову концентрацію).

складу, тому діаграми стану мають містити інформацію не лише про фазу, а й про фазовий склад: чисті компоненти, розчини чи хімічні сполуки. Для визначення фізико-хімічних властивостей матеріалу визначають також структурний склад матеріалу, тобто наявність у ньому окремих елементів мікроструктури, які відрізняються від інших. Структурний склад визначають іншими методами (перелік наведено у вступній частині, серед яких, приміром, кількісний і фазовий рентгеноструктурний аналізи). Кількість структурних складових багатокомпонентних матеріалів може переважати кількість фаз, тому на діаграмах «температура-склад» наводять як фазовий так й структурний склад для кожної зони.

Актуальним залишається питання розмірів зразка матеріалу, що досліджується у нагрівному пристрої. Це особливо актуально для матеріалів наномасштабного розміру і великих за розмірами матеріалів. З одного боку, чим меншою є маса зразка, тим більшої швидкості зміни температури можна досягти і швидше відбувається теплопередача від матеріалу зразка до середовища (і навпаки), що добре для встановлення однакової температури в середині зразка. З іншого боку, для наномасштабних матеріалів амплітуда змін температури матеріалу під час перетворення є малою, тому слабка чутливість приладів і вплив останніх на перебіг перетворення (приміром, великі розміри термопар порівняно з розміром наноматеріалу) не дають змоги будувати достовірні діаграми стану наноматеріалів за допомогою термоаналізу. Для досить великих зразків постає питання про рівномірність і швидкість теплопередачі. У разі поганого тепловідведення температура зразка у

різних просторових точках матеріалу є різною і не можна використовувати ізотермічне наближення для аналізу [20].

За допомогою термоаналізу визначають положення і форму кривих фазових рівноваг, які є лініями розчинностей атомів. Для макросистем це означає, що поняття діаграми фаз і діаграми розчинностей співпадають. У останніх працях авторів показано, що у наносистемах виникає розділення цих понять, що зумовлено несиметричними термодинамічними умовами утворення нових фаз, різницею температур перетворення під час нагрівання й охолодження, відмінністю найбільш імовірних механізмів фазового перетворення для прямого і оберненого перетворення [2, 21].

Недоліком методу щодо використання для побудови фазових діаграм можна вважати також вузький діапазон параметрів, які можна цілеспрямовано змінювати (температура). Зростаючий попит на матеріали із заданими властивостями вже не може бути задоволений за рахунок традиційного методу термоаналізу. Головна відмінність сучасних технологій полягає у можливостях створення просторово несиметричних матеріалів із заданим градієнтом властивостей. У багатьох практичних випадках матеріали знаходяться в умовах градієнтних полів температури, тиску, складу, що значно ускладнює застосування результатів термоаналізу, що базується на результатах рівномірного розподілу температури.

Крім того, останніми роками зростає актуальність проблеми високої собівартості нагрівного пристрою для термоаналізу і матеріально-технічного забезпечення у зв'язку з різким зростанням цін на матеріали та енергоносії.

Фазові перетворення у багатокомпонентних системах можуть супроводжуватися зміною об'єму, електропровідності матеріалу зрештою, тому поряд з термоаналізом використовують комплексно і одночасно декілька інших методів визначення фізико-хімічних властивостей (наведених з переліку із

вступної частини). Приміром, дилатометричний метод дає змогу визначити зміну об'єму, аналіз електропровідності – зміну електропровідності речовин при нагріванні або охолодженні.

Нещодавно в науковій літературі почали пропонувати замість реального експериментального термоаналізу комп'ютерні симуляції термоаналізу (віртуальний експериментальний термоаналіз) з використанням бази даних властивостей матеріалів і моделей процесів. Це дає змогу, з одного боку, оптимізувати аналіз в темпі, який набагато швидший від стандартних методів експериментальної лабораторії, з іншого боку, максимально наблизити несиметричні умови віртуального експерименту до реальних умов експлуатації матеріалів.

Висновки

У роботі аргументовано як за допомогою термоаналізу можна визначити положення і форму кривих фазових рівноваг (криві розчинностей) для мікромасштабних і макроматеріалів. Показано, що традиційний термоаналіз є важливим, однак, не достатнім для детальної розшифровки діаграми стану із зазначенням мікроструктур і має недоліки підходу для аналізу наномасштабних матеріалів.

Традиційна концепція базується на тому, що система знаходиться в термічній ванні з добрим тепловідведенням. У реальних ситуаціях це не завжди так. Таким чином, для термоаналізу потрібен постійний контроль забезпечення високої швидкості теплопередачі, оскільки у разі поганого тепловідведення може виникнути проблема використання термоаналізу, проблема з температурою – температура об'єкту вже не буде температурою термальності ванни.

Термоаналіз не встигає за ростом вимог до несиметричних градієнтних умов експлуатації матеріалів і доповнюється спектром інших методів, серед яких особливо актуальними останнім часом стають комп'ютерні симуляції термоаналізу.

Список використаних джерел

1. *Zernike J.* Chemical Phase Theory: a comprehensive treatise on the deduction, the applications and the limitations of the phase rule / J. Zernike. – Deventer-Antwerp-Djakarta: N. V. Uitgevers – Maatschappij. A. E. E. Kluwer, 1955. – 493p.
2. *Шірінян А.С.* Зміна фізико-хімічних властивостей наноматеріалів у розмірно-залежних фазових перетвореннях першого роду / Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла // Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОНмолодьспорту України. – Київ, 2012. – 368с.
3. *Солнцев Ю. П.* Материаловедение: Учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхи, Ф. Войткун. – Москва: МИСИС, 1999. – 600с.
4. *Jesser W.A.* Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys / W. A. Jesser, R. Z. Shneck, W. W. Gille // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 144121.
5. *Liang L. H.* Size-dependent continuous binary solution phase diagram / L. H. Liang, D. Liu, Q. Jiang // *Nanotechnology*. – 2003. – Vol. 14. – P.438-442.
6. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / [Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др.]; под редакцией профессора Н. Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 276 с.
7. *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd edition / [T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett та ін.]. – New York: ASM International, 1992. – 1741p.
8. *Shirinyan A.* Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A. Shirinyan, A. Gusak // *Philosophical Magazine A*. – 2004. – Vol. 84, № 6. – P. 579-593.
9. *Methods for phase diagram determination.* / [Edited by J.-C. Zhao]. – New York: Elsevier, 2007. – 517 p.
10. *Wautelet M.* Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach / M. Wautelet // *Nanotechnology*. – 2000. – Vol. 11. – P. 6-9.
11. *Кан Р.* Физическое материаловедение. Выпуск 2: Фазовые превращения. Металлография. / Р. Кан. – Москва: Издательство «Мир», 1968. – 490с. – (Перевод с английского под редакцией доктора технических наук И. И. Новикова).

References

1. ZERNIKE, J. (1955) *Chemical Phase Theory: a comprehensive treatise on the deduction, the applications and the limitations of the phase rule.* Deventer-Antwerp-Djakarta: N. V. Uitgevers, Maatschappij. A. E. E. Kluwer.
2. SHIRINYAN, A. S. (2012) *The change of the physical and chemical properties of nanomaterials in size-dependent first order phase transformations.* Thesis for scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.07 – solid state physics, Taras Shevchenko National University, Kyiv.
3. SOLNTSEV, Y.P., PRIAHI E.U. and VOITKUN F. (1999) *Materialovedenie: uchebnik dlja Vuzov. (Materials science: textbook for Universities)*, Moskow: MISIS.
4. JESSER, W.A., SHNECK R. Z., and GILLE W. W. (2004) Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys. *Physical Review B*, 69, pp. 144-121.
5. LIANG, L. H., LIU, D., and JIANG, Q. (2003) Size-dependent continuous binary solution phase diagram. *Nanotechnology*, 14, pp. 438-442.
6. GLADKIH, M. T. et al. (2004) *Poverhnostnye javlenia i fazovye prevrashenia v kondensirovannyh plenkah (Surface phenomena and phase transitions in condensed films).* Harkiv: HNU named after Karazin.
7. MASSALSKI, T. B. et al. (1992) *Binary Alloy Phase Diagram.* New York: ASM International.
8. SHIRINYAN, A., GUSAK, A. (2004) Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Phil. Mag. A*, 84, pp. 579-593.
9. ZHAO, J.-C. (ed) (2007) *Methods for phase diagram determination.* New York: Elsevier.
10. WAUTELET, M. (2000) Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach. *Nanotechnology*, 11, pp. 6-9.
11. CAHN R. W. (1965) *Physical Metallurgy*, Amsterdam, North-Holland.
12. KASAP, S. O. (2002) *Principles of electronic materials and devices. Second edition.* New York: McGraw-Hill Higher Education. Inc.
13. BOIKO, N. V., EVSTJUHINA, I. A., and RUDAKOV, S.G. (2008) *Primenenie termoanaliza dlia issledovania kondinsurovannuh sistem: uchebnik (Use of thermoanalysis for the research of condensed systems: textbook).* Moskow: MIFI.

12. Kasap S. O. Principles of electronic materials and devices. Second edition. / S. O. Kasap. – New York: McGraw-Hill Higher Education. Inc., 2002. – 740p.
13. Бойко Н. В. Применение термоанализа для исследования конденсированных сред: Учеб. Пособие / Н. В. Бойко, И. А. Евстохина, С. Г. Рудаков. – Москва: МИФИ, 2008. – 104с.
14. Альмяшев В. И. Термические методы анализа: Учебное пособие. / В. И. Альмяшев, В. В. Гусаров. – Санкт-Петербург: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40с.
15. Герасимов Я. И. Курс физической химии, том I. / Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлігин А.И. – Москва: Издательство «Химия», 1964г. – 626с.
16. Цуринов Г. Г. Пирометр Курнакова. / Г. Г. Цуринов. – Москва: Изд-во Академии наук СССР, 1953. – 63с.
17. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. / Н. С. Курнаков. – Москва: Издательство Академии наук СРСР, 1940. – 568с.
18. Постников В. А. Термоциклический анализ процессов сплавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот / В. А. Постников, Н. В. Щebetовская, С. В. Горбань // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. – Випуск 18 (198). – С. 60-65.
19. Синёва С. И. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. I. Построение диаграммы плавкости трехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu / С. И. Синёва, Р. В. Старых, М. В. Фроленкова, С. Б. Захряпин // Металлы. – 2009. – № 3. – С. 99-106.
20. Шірінян А. С. Актуальні проблеми наноматеріалів і нанотехнологій / А. С. Шірінян, В. А. Макара // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2010. – Т. 8, №2. – С. 223-269.
21. Shirinyan A. S. Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions – from particular case to general behaviour / A. S. Shirinyan, Y. S. Bilogorodskyy // Journal of Phase Transitions. – 2009. – Vol. 82, №7. – P. 551-565.
14. ALMIASHEV, V. I., GUSAROV, V.V. (1999) *Termicheskie metody analiza: uchebnoe posobie (Thermal methods of analysis: textbook)*, Sankt-Peterburg: St-PETU.
15. GERASIMOV, Y. I. et al. (1964) *Kurs fizicheskoi himiji, tom 1. (Physical Chemistry course, Volume 1)*, Moscow: Chemistry.
16. TSURINOV, G.G. (1953) *Pirometr Kurnakova (Kurnakov pyrometer)*. Moscow: Academy of Sciences.
17. KURNAKOV, N. S. (1940) *Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz (Introduction into physical-chemical analysis)*. Moscow: Academy of Sciences.
18. POSTNIKOV, V.A., SCHEBETOVSKA, N.V., GORBAN, S.V. (2012) *Termotsyklicheskij analiz potsesov splavlenia i kristalizatsiji palmitinovoї i stearinovoї kislot (Thermocycling analysis of the processes of melting and crystallization of palmitic and stearin acids)*, *Naukovi Pratsi DonTU. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 18 (198), pp. 60-65.
19. SINEVA, S. I. et al. (2009) *Issledovanie poverhnostei likvidus i solidus cheturehcomponentnoi sistemy Fe-Ni-Cu-S. I. Postroenie diagramy plavkosti trehcomponentnoj sistemy Fe-Ni-Cu (Investigation of surfaces of liquidus and solidus of fourcomponent system Fe-Ni-Cu-S. I. Contruction of melting diagram of threecomponent system Fe-Ni-Cu)*. *Metals*, 3, pp. 99-106.
20. SHIRINYAN, A. S., MAKARA, V.A. (2010) *Actualnye problemy nanomaterialov i nanotehnologij (Actual problems of nanomaterials and nanotechnologies)*. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 8, pp. 223-269.
21. SHIRINYAN, A. S., BILOGORODSKYY, Y. S. (2009) *Size-induced thermal thermodynamic hysteresis in nanopowder undergoing structural transitions – from particular case to general behaviour*. *Journal of Phase Transitions*, 82, pp. 551-565.

Надійшла до редколегії 21.10.2014