

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ В АМОРФНИХ БІНАРНИХ СПЛАВАХ

В. І. Лисов, Т. Л. Цареградська, О. В. Турков, Г. В. Саєнко, В. В. Яриш

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна*

(Отримано 15 червня 2007 р.; в остаточному вигляді — 15 червня 2008 р.)

Розглянуто процеси фазових перетворень в аморфних сплавах систем Fe–Zr та Ni–Zr. Запропоновано новий апроксимаційний вираз для опису концентраційної залежності відносної вільної енергії Гіббса для початкової аморфної фази, який ураховує залежність ентропії від зміни об'єму. Побудовано концентраційні залежності вільної енергії Гіббса для початкової аморфної фази, для аморфних фаз, що з'являються в процесі фазового розшарування та кристалічних фаз, які виділяються при подальшому фазоутворенні. Побудовані концентраційні залежності відносних інтегральних вільних енергій Гіббса початкової аморфної фази мають специфічний *S*-подібний вигляд, що віддзеркалює тенденцію досліджуваних сплавів до розшарування. Розраховано об'ємні частки нової фази для сплавів Fe₉₀Zr₁₀ та Ni₆₄Zr₃₆ в межах модифікованої теорії гомогенного зародкоутворення для бінарних сплавів. Показано, що запропоновані рівняння якісно правильно описують процес фазового розшарування й подальшого зростання в них кристалічних фаз, тобто спостерігається узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментом.

Ключові слова: аморфний сплав, фазове розшарування, гомогенна кристалізація, вільна енергія Гіббса.

PACS number(s): 74.70.Ad, 64.75.+g

ВСТУП

Дослідженню процесів фазового розшарування в межах метастабільного аморфного стану останнім часом приділяють усе більшу увагу [1–4]. Подібні дослідження дають змогу глибше зрозуміти природу аморфного стану, а також оцінити, як процеси фазового розшарування впливають на фізичні властивості аморфних сплавів. Для більшості сплавів існує ділянка концентрацій, у якій вільна енергія суміші двох аморфних фаз менша, ніж для однієї аморфної фази. У цій ділянці концентрацій для деяких аморфних металевих сплавів спостерігаємо фазове розшарування, що відбувається за типом спінодального розпаду без зародження кристалів. У бінарних (багатокомпонентних) системах існує область нестійких однорідних станів. Це можуть бути рідкі або тверді розчини, які розшаровуються. Порушення стійкості відбувається стосовно до локальних відхилень від рівноважної концентрації. При цьому випадково виникають неоднорідності складу, і вони не зникають, а підсилюються реакцією системи. У бінарному сплаві за певних умов можуть утворюватися нестабільні фази, що згодом розпадаються на дві чи кілька співіснуючих фаз різного складу. Термодинамічною умовою розшарування вважають *S*-подібну (типу міні-максимуму) форму концентраційної залежності відносної вільної енергії Гіббса $\Delta G(C, T) = \Delta H(C, T) - T\Delta S(C, T)$. Майже в усіх аморфних сплавах відносна інтегральна ентальпія $\Delta H(C, T)$ має велике від'ємне значення та слабо змінюється залежно від температури. Проте величина відносної інтегральної ентропії $\Delta S(C, T)$ може мати також велике від'ємне значення за раху-

нок залежності $\Delta S(C, T)$ не тільки від концентрації, але й від зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V_0}(C, T)$ при утворенні сплаву [5]. Конкурентна поведінка величин $\Delta H(C, T)$ та $\Delta S(C, T)$ і приводить до того, що концентраційна залежність $\Delta G(C, T)$ набирає *S*-подібної форми, що вказує на розшарування.

У цій статті в межах теорії гомогенного зародкоутворення [1] з урахуванням залежностей $\Delta H(C, T)$ та $\Delta S(C, T)$ від зміни об'єму $\frac{\Delta V}{V_0}(C, T)$ при утворенні сплаву запропоновано рівняння для кількісного опису фазового розшарування в бінарних аморфних сплавах та зроблено розрахунки для сплавів систем Fe–Zr та Ni–Zr.

І. РІВНЯННЯ ДЛЯ ОПИСУ ВІДНОСНОЇ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ ГІББСА АМОРФНОЇ ФАЗИ

Відносна інтегральна вільна енергія Гіббса за означенням дорівнює:

$$\Delta G(C_2, T) = \Delta H(C_2, T) - T\Delta S(C_2, T), \quad (1)$$

де C_2 — концентрація другого компонента у сплаві.

До рівняння (1) для бінарної системи необхідно зробити поправку на стандартний стан

$$\Delta G^0(C, T) = \frac{\Delta H_0^1(T_0^1 - T)}{T_0^1}(1 - C_2) + \frac{\Delta H_0^2(T_0^2 - T)}{T_0^2}(C_2), \quad (2)$$

де $\Delta H_0^1, \Delta H_0^2, T_0^1, T_0^2$ — теплоти й температури плавлення 1-го та 2-го компонентів сплаву відповідно.

Відносно інтегральну ентальпію $\Delta H(C_2, T)$ пропонуємо описувати такою функцією концентрації:

$$\Delta H(C_2, T) = f_{\Delta H(C_2)} = \frac{\alpha_{\Delta H}(1 - C_2)C_2}{1 + \beta_{\Delta H}C_2} \quad (3)$$

$$\alpha_{\Delta H} = \frac{\beta_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2}, \beta_{\Delta H} = \frac{1 - 2\alpha_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2},$$

де $\alpha_{\Delta H}$ — положення максимуму величини $\Delta H(C_2, T)$, $\beta_{\Delta H}$ — абсолютне значення цієї величини в точці максимуму.

Вираз для відносної інтегральної ентропії з урахуванням відносної зміни об'єму при утворенні сплаву має вигляд [6]

$$\Delta S(C_2, T) = -R((1 - C_2) \ln(1 - C_2) + C_2 \ln C_2) \quad (4) \\ + R(1 + y(\eta)) \frac{\Delta V}{V_0},$$

$$y(\eta) = \frac{2\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^2},$$

де η — густина пакування, пов'язана з діаметром твердих сфер σ співвідношенням $\eta = \frac{\pi\sigma}{6V}N$.

Відносно зміну об'єму при утворенні сплаву $\frac{\Delta V}{V_0}(C_2, T)$ пропонуємо описувати функцією концентрації $f_{\Delta V/V_0}$:

$$\frac{\Delta V}{V_0}(C_2, T) = f_{\Delta V/V_0} = \frac{\alpha_{\Delta V/V_0}(1 - C_2)C_2}{1 + \beta_{\Delta V/V_0}C_2}, \quad (5)$$

$$\alpha_{\Delta V/V_0} = \frac{\beta_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2}, \beta_{\Delta V/V_0} = \frac{1 - 2\alpha_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2},$$

де $\alpha_{\Delta V/V_0}$ — положення максимуму величини $\frac{\Delta V}{V_0}(C, T)$, $\beta_{\Delta V/V_0}$ — абсолютне значення цієї величин у точці максимуму.

Отже, остаточно для відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфної фази маємо вираз

$$\Delta G^\alpha(C_2, T) = f_{\Delta H} + RT \left[C_2 \ln C_2 + (1 - C_2) \ln(1 - C_2) - 10.7 \left(0.5 + \frac{3.5 \cdot 10^5}{T^2} \right) f_{\Delta V/V_0} \right] \quad (6) \\ + \frac{\Delta H_0^1(T_0^1 - T)}{T_0^1}(1 - C_2) + \frac{\Delta H_0^2(T_0^2 - T)}{T_0^2}C_2.$$

Функції $f_{\Delta H}$ та $f_{\Delta V/V_0}$ дають змогу врахувати експериментальні залежності $\Delta H(C, T)$ і $\frac{\Delta V}{V_0}$ для різних температур і концентрацій. Відповідні величини $\alpha_{\Delta H}$, $\beta_{\Delta H}$, $\alpha_{\Delta V/V_0}$ і $\beta_{\Delta V/V_0}$ визначаємо з експериментальних та розрахункових даних.

II. АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В АМОΡФНИХ БІНАРНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Fe–Zr ТА Ni–Zr

Розгляньмо бінарні системи Fe–Zr та Ni–Zr. Вони мають діаграми стану евтектичного типу. Для них експериментально встановлено (за допомогою електронномікроскопічних та рентгенографічних досліджень [3, 4]), що при низькотемпературних відпалах аморфних сплавів цих систем процесові кристалізації передують фазове розшарування в межах аморфного стану.

Так, у праці [3] встановлено закономірності фазових перетворень для сплаву евтектичного складу Fe₉₀Zr₁₀. Там же показано, що при довготривалих ізотермічних відпалах в аморфному сплаві відбувається фазове розшарування на ділянці з різним типом ближнього порядку та складом, про що свідчить утворення та розвиток плеча на першому максимумі структурного фактора (аморфність сплаву при цьому контролювали за допомогою електронної мікро-

скопії).

У праці [4] вказано, що у сплавах системи Ni–Zr відбувається розшарування аморфної матриці на дві фази, які проявляються на фотографіях електронномікроскопічних досліджень у вигляді лабіринтової структури, тобто заплутаного чергування світлих і темних смуг, що відрізняються концентраціями другого компонента. Цей факт підтверджує й утворення додаткового дифузійного максимуму приблизно удвічі меншої інтенсивності на картинах електронної дифракції у сплавах цієї системи.

Для цих сплавів є достатньо літературних експериментальних даних, що дає змогу провести теоретичні розрахунки процесів фазоутворення. Параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса початкової аморфної фази (6) для систем Fe–Zr та Ni–Zr отримані на основі докладного аналізу літературних даних [4–8], представлених у таблиці 1.

На основі аналізу діаграми стану системи Fe–Zr [7] та експериментальної роботи [3], у якій представлені результати експериментів по низькотемпературним відпалам сплавів даної системи, встановлено, що при нагріванні відбувається розшарування в межах аморфного стану: спочатку виділяються 2 аморфні фази з концентрацією цирконію 5% і 20% відповідно (позначимо їх β і δ), потім на фоні цих фаз утворюються 2 кристалічні фази: Fe₉₈Zr₂ і Fe₇₅Zr₂₅ (позначимо їх γ і ϵ).

Система Fe-Zr			
$\alpha_{\Delta H} = 0.35$	$\beta_{\Delta H} = -28.8 \cdot 10^3$	$\alpha_{\Delta V/V_0} = 0.15$	$\beta_{\Delta V/V_0} = -0.3$
$a_{\Delta H} = \frac{\beta_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2}$ $= -235.1 \cdot 10^3$	$b_{\Delta H} = \frac{1-2\alpha_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2}$ $= 2.448$	$a_{\Delta V/V_0} = \frac{\beta_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2}$ $= -13.33$	$b_{\Delta V/V_0} = \frac{1-2\alpha_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2}$ $= 31.11$
Система Ni-Zr			
$\alpha_{\Delta H} = 0.36$	$\beta_{\Delta H} = -50 \cdot 10^3$	$\alpha_{\Delta V/V_0} = 0.8$	$\beta_{\Delta V/V_0} = -0.2$
$a_{\Delta H} = \frac{\beta_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2}$ $= -385.8 \cdot 10^3$	$b_{\Delta H} = \frac{1-2\alpha_{\Delta H}}{\alpha_{\Delta H}^2}$ $= 2.16$	$a_{\Delta V/V_0} = \frac{\beta_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2}$ $= -0.31$	$b_{\Delta V/V_0} = \frac{1-2\alpha_{\Delta V/V_0}}{\alpha_{\Delta V/V_0}^2}$ $= -0.94$

Таблиця 1. Параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса початкової аморфної фази для систем Fe-Zr та Ni-Zr

Фаза	$\Delta G_0^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(C_B, T)$, Дж/моль	$A^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$	$C_m^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$
β (аморфна)	$\Delta G_0^\beta(T) = -27 \cdot 10^3 + 10^3 RT^2$	$A^\beta = -\frac{\Delta G_0^\beta(T)}{0.05^2}$	$C_m^\beta = 0,05$
γ (Fe ₉₈ Zr ₂) (кристалічна)	$\Delta G_0^\gamma(T) = -30 \cdot 10^3 - 1,8 RT$	$A^\gamma = -\frac{\Delta G_0^\gamma(T)}{0.02^2}$	$C_m^\gamma = 0.02$
δ (аморфна)	$\Delta G_0^\delta(T) = -40 \cdot 10^3 + 6 \cdot 10^{-4} RT^2$	$A^\delta = -\frac{\Delta G_0^\delta(T)}{0.01^2}$	$C_m^\delta = 0,2$
ε (Fe ₇₅ Zr ₂₅) (кристалічна)	$\Delta G_0^\varepsilon(T) = -44 \cdot 10^3 - 2,8 RT$	$A^\varepsilon = -\frac{\Delta G_0^\varepsilon(T)}{0.02^2}$	$C_m^\varepsilon = 0.25$

Таблиця 2. Параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфних та кристалічних фаз, що спостерігаються в процесі фазоутворення у сплавах системи Fe-Zr.

Фаза	$\Delta G_0^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(C_B, T)$, Дж/моль	$A^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$	$C_m^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$
β (аморфна)	$\Delta G_0^\beta(T) = -2 \cdot 10^4 + 0,37 RT$	$A^\beta = -\frac{\Delta G_0^\beta(T)}{0.2^2}$	$C_m^\beta = 0.8$
γ (Ni ₃₂ Zr ₆₈) (кристалічна)	$\Delta G_0^\gamma(T) = -5 \cdot 10^4 + 0.18 RT$	$A^\gamma = -\frac{\Delta G_0^\gamma(T)}{0.04^2}$	$C_m^\gamma = 0.66$
δ (аморфна)	$\Delta G_0^\delta(T) = -4.5 \cdot 10^4 + 0.48 RT$	$A^\delta = -\frac{\Delta G_0^\delta(T)}{0.04^2}$	$C_m^\delta = 0.2$
ε (Ni ₅₈ Zr ₄₂) (кристалічна)	$\Delta G_0^\varepsilon(T) = -7 \cdot 10^4 + 0.29 RT$	$A^\varepsilon = -\frac{\Delta G_0^\varepsilon(T)}{0.04^2}$	$C_m^\varepsilon = 0.42$

Таблиця 3. Параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфних та кристалічних фаз, що спостерігаються в процесі фазоутворення у сплавах системи Ni-Zr.

Аналіз діаграми стану системи Ni-Zr [7] та експериментальних даних [4] показав, що для цієї системи спочатку з'являються дві аморфні фази з концентрацією цирконію 20 ат.% та 80 ат.% (позначимо їх β і δ), а потім на фоні цих фаз з'являються інтерметалічні сполуки Ni₅₈Zr₄₂ та Ni₃₂Zr₆₈ (позначимо їх γ і ε).

Відносні інтегральні енергії Гіббса аморфних та кристалічних фаз $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$, які з'являються внаслідок фазового розшарування, пропонуємо описувати такими залежностями:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(C_B, T) \\ = A^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(T)(C_B - C_m^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon})^2 + \Delta G_0^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(T) \end{aligned} \quad (7)$$

де $C_m^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}$ — концентрація 2-го компонента, що відповідає мінімальному значенню функції $\Delta G^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(C_B, T)$, а $\Delta G_0^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(T)$ — мінімальне значення функції $\Delta G^{\beta,\gamma,\delta,\varepsilon}(C_B, T)$.

У таблиці 2 наведено параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфних (β і δ) та кристалічних (γ і ε) фаз, що спостерігаються під час фазоутворення у сплавах системи Fe-Zr.

У таблиці 3 наведено параметри розрахунку відносної інтегральної вільної енергії Гіббса аморфних (β і δ) та кристалічних (γ і ε) фаз, що наявні під час фазоутворення у сплавах системи Ni-Zr. Теплоти й температури

плавлення 1-го та 2-го компонентів сплавів, необхідні для розрахунку за формулою (6), становлять: $\Delta H_0^{\text{Fe}} = 15.5$ кДж/моль, $\Delta H_0^{\text{Ni}} = 17.64$ кДж/моль, $T_0^{\text{Fe}} = 1809$ К, $T_0^{\text{Ni}} = 1728$ К, $T_0^{\text{Zr}} = 2128$ К.

III. ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з отриманими рівняннями розраховано значення відносних інтегральних вільних енергій Гіббса $\Delta G(C_2, T)$ для систем Fe-Zr та Ni-Zr залежно від концентрації для α -фази (початкова аморфна фаза), для двох аморфних фаз β і δ та відповідно для кристалічних γ і ϵ фаз.

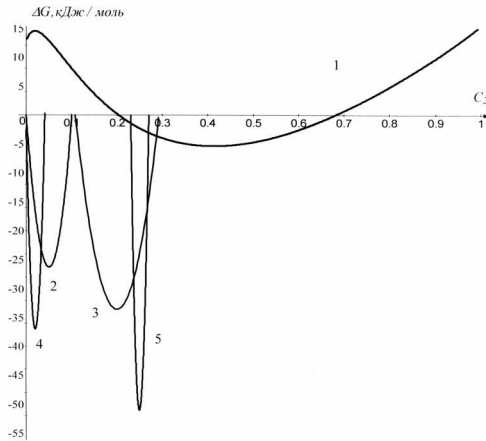


Рис. 1. Концентраційна залежність інтегральної відносної вільної енергії Гіббса для початкової аморфної α -фази (1), двох аморфних фаз, що виникають при розшаруванні: β (2) і δ (3) та двох кристалічних фаз γ (4) і ϵ (5) для системи FeZr.

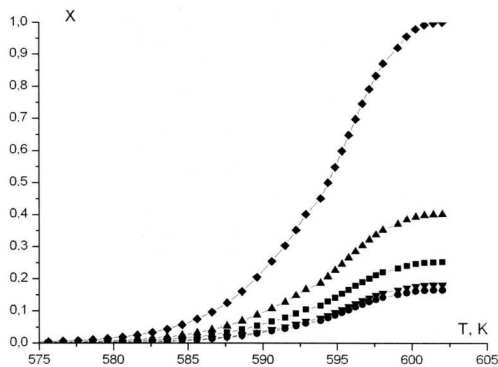


Рис. 2. Результати розрахунку об'ємної кристалічної частки β , γ , δ , ϵ -фаз, які з'являються під час неперервного відпалу аморфного сплаву Fe₉₀Zr₁₀.

На рис.1 наведено концентраційні залежності відносних інтегральних вільних енергій Гіббса відповідно для α -фази (початкова аморфна фаза), для двох аморфних фаз β і δ , які з'являються внаслідок розшарування аморфного сплаву Fe₉₀Zr₁₀ та для двох кристалічних фаз (γ і ϵ -фази), що утворилися при подальшому фазоутворенні.

Застосовуючи теорію гомогенного зародкоутворення [1] з урахуванням отриманих рівнянь (6-7) для концентраційних залежностей відносних інтегральних вільних енергій Гіббса $\Delta G^{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}(C_2, T)$, розраховано об'ємні частки фаз $X^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(T)$, що послідовно утворюються під час неперервного нагріву аморфного сплаву Fe₉₀Zr₁₀, та загальну об'ємну частку $X(T)$ (рис. 2).

Аналогічні розраховані залежності для сплаву Ni₆₄Zr₃₆ зображено на рис.3 ($\Delta G^{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}(C_2, T)$) та рис.4 ($X^{\beta, \gamma, \delta, \epsilon}(T)$ та $X(T)$).

Аналіз рисунків 1 та 2 показує, що справді, побудована концентраційна залежність відносної інтегральної вільної енергії Гіббса початкової аморфної має специфічний S-подібний вигляд (за рахунок великого значення $\frac{\Delta V}{V_0}(C, T)$ і від'ємного значення $\Delta S(C, T)$), що віддзеркалює тенденцію сплаву до розшарування.

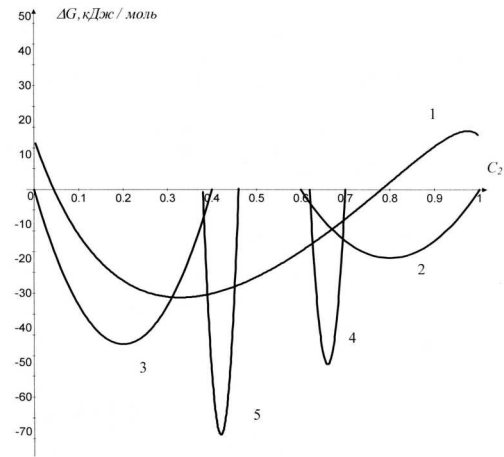


Рис. 3. Концентраційна залежність інтегральної відносної вільної енергії Гіббса для початкової аморфної α -фази (1), двох аморфних фаз, що виникають при розшаруванні: β (2) і δ (3) та двох кристалічних фаз γ (4) і ϵ (5) для системи NiZr.

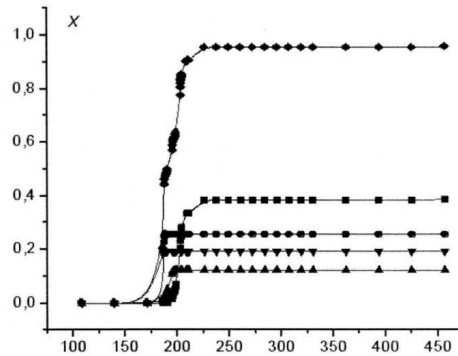


Рис. 4. Результати розрахунку об'ємної кристалічної частки β , γ , δ , ϵ -фаз, які з'являються під час неперервного відпалу аморфного сплаву Ni₆₄Zr₃₆.

З рисунка 4 видно, що при неперервному нагріванні сплаву $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ в околі 475 К з'являються дві аморфні фази з концентрацією цирконію 20 ат.%, та 80 ат.%, а потім на фоні цих фаз — інтерметалічні сполуки $\text{Ni}_{58}\text{Zr}_{42}$ та $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{68}$.

З аналізу рисунків 3 та 4 можна зробити висновок про те, що результати розрахунків, проведених за допомогою запропонованих рівнянь, досить добре збігаються з експериментальними даними з дослідження фазоутворення в розглянутих системах.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано апроксимаційне рівняння для концентраційної залежності відносної інтегральної вільної енергії Гіббса для початкової аморфної фази

зи $\Delta G^\alpha(C_2, T)$, яке враховує залежність ентропії від зміни об'єму

2. Побудовані концентраційні залежності $\Delta G^\alpha(C_2, T)$ для систем Fe–Zr та Ni–Zr, розраховані за допомогою отриманого виразу, мають специфічний S-подібний вигляд (за рахунок великого значення $\frac{\Delta V}{V_0}(C, T)$ і від'ємного $\Delta S(C, T)$), що віддзеркалює тенденцію сплавів цих систем до розшарування.
3. Показано, що застосування теорії гомогенного зародкоутворення нових фаз при нагріванні аморфних сплавів з урахуванням запропонованого виразу для концентраційної залежності інтегральної відносної вільної енергії Гіббса для початкової аморфної фази $\Delta G^\alpha(C_2, T)$ якісно правильно описує явище фазового розшарування й подальшого зростання кристалічних фаз у досліджених сплавах.

-
- [1] А. П. Шпак, В. І. Лисов, Ю. А. Куницький, Т. Л. Цареградська, *Кристалізація і аморфізація металевих систем* (Академперіодика, Київ, 2002).
 - [2] А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, В. І. Лисов, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Академперіодика, Київ, 2002)
 - [3] Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, *Физ. тверд. тела* **40**, 10 (1998).
 - [4] W. S. Lai, B. X. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 35 (1997).
 - [5] Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е. Федоров, *Физика жидких металлов* (Вища школа, Киев, 1979).
 - [6] В. И. Лысов, Е. И. Харьков, Н. Л. Цыганов, *Металлофизика* **5**, 2 (1983).
 - [7] Р. П. Элиот, *Структуры бинарных сплавов*, (Металлургия, Москва, 1970).
 - [8] Т. В. Куликова, Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных, *Изв. Челяб. науч. центра*, вып. 1(10), 41 (2001).

THEORETICAL STUDIES OF THE PHASE STRATIFICATION PROCESS IN AMORPHOUS BINARY ALLOYS

V. I. Lysov, T. L. Tsaregradskya, O. V. Turkov, G. V. Saenko, V. V. Yarysh
Kyiv Taras Shevchenko National University, 64, Volodymyrska St., Kyiv, 01033, Ukraine

The processes of phase formations in amorphous alloys of systems Fe–Zr and Ni–Zr are considered. There is offered a new expression for the description of concentration dependence of relative free Gibbs energy for the initial amorphous phase which takes into account the dependence of entropy on the volume change at the alloy formation. Concentration dependences of free Gibbs energy for the initial amorphous phase, for amorphous phases which occur during phase stratification and crystal phases which are allocated at the further phase formations are constructed. The constructed concentration dependences of the relative integral free Gibbs energy for the initial amorphous phase have a specific S-like shape, which shows the tendency of the studied alloys to stratification. Volumetric parts of new phases for the $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ and $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ alloys are designed within the framework of the modified theory of homogeneous nucleation for binary alloys. It is shown that the offered equations qualitatively truly describe the process of phase stratification and further growth in their crystal phases that is some coordination of the results of theoretical calculations with the experiment is observed.