

ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ НИОБИЯ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ОСАЖДЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ

© 2019 г. В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, С.А. Требухов, А.В. Ниценко, Н.М. Бурабаева

Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Респ. Казахстан

Институт ядерной физики, г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 21.11.18 г., доработана 21.01.19 г., подписана в печать 24.01.19 г.

Осаждением распыленных в плазме низкого давления наноразмерных частиц металлов с использованием эффекта термофлуктуационного плавления получены двойные сплавы ниобия с оловом, свинцом и кадмием. Эффект термофлуктуационного плавления предполагает пребывание малой частицы в квазижидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого в результате конденсации пара или слияния (коалесценции) других квазижидких частиц приводит к кристаллизации капли. Найденные критические размеры, при которых частицы находятся в квазижидком состоянии и способны к коалесценции и образованию сплава – твердого раствора, составляют, нм: для Nb – $2,1 \div 2,2$, Sn – $0,4$, Pb – $0,6$, Cd – $3,2$. Границей области существования твердых растворов металлов в ниобии определены концентрации, ат.-%: Sn – $25,5$, Pb – $23,0$, Cd – $64,5$. Твердый раствор представляет собой кристаллическую решетку матричного металла – ниобия, в которой размещены атомы свинца, кадмия и олова. В связи с тем, что размеры атомов внедряемых металлов отличаются от таковых у матричного ниобия, происходят изменение параметров решетки матрицы (Nb) и возникновение в ней дополнительных напряжений вплоть до разрушения последней. Параметры ОЦК-решетки твердых растворов увеличиваются с повышением концентраций Pb, Cd и Sn в связи с их большими, по сравнению с ниобием, размерами атомов. Для сплавов со свинцом и кадмием отмечена смена темпа роста кристаллической решетки, обусловленная сменой схемы размещения атомов примесей в матричной решетке ниобия. На основании полученных критических размеров частиц металлов оценены величины поверхностного натяжения на границе кристалл–расплав, составившие, Дж/м²: $1,17\text{--}1,22$ (для Nb); $1,15 \cdot 10^{-2}$ (Sn); $1,48 \cdot 10^{-2}$ (Pb); $0,142$ (Cd). Получение сплавов тугоплавкого ниобия с оловом, свинцом и кадмием является примером использования размерного эффекта при изготовлении новых материалов.

Ключевые слова: размерный эффект, ниобий, свинец, кадмий, олово, сплав, твердый раствор, термофлуктуационное плавление, параметр решетки, матрица, поверхностное натяжение.

Володин В.Н. – докт. физ.-мат. наук., докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (ИМиО) (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133); гл. науч. сотр. лаборатории ионно-плазменных технологий Института ядерной физики (ИЯФ) (050032, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимов, 1). E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Тулеушев Ю.Ж. – канд. техн. наук., вед. науч. сотр. лаборатории ионно-плазменных технологий ИЯФ. E-mail: Yuriy.tuleushev@inp.kz.

Требухов С.А. – канд. техн. наук, ассоц. проф., зам. ген. директора ИМиО, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а). E-mail: vohubert@mail.ru.

Ниценко А.В. – канд. техн. наук, зав. лабораторией вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения. E-mail: nitc@inbox.ru.

Бурабаева Н.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (ИМиО). E-mail: Nuri_eng@mail.ru.

Для цитирования: Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Получение двойных сплавов ниобия с легкоплавкими металлами осаждением наночастиц. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 5. С. 40–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-40-48.

Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M.

Binary niobium alloying with low-melting metals by precipitation of nanoparticles

Binary niobium alloys with tin, lead and cadmium were obtained by precipitation of nanosized metal particles dispersed in low-pressure plasma using the thermal fluctuation melting effect. The thermal fluctuation melting effect implies that a small particle is in

the quasi-liquid state up to a certain critical size which, if exceeded due to steam condensation or fusion (coalescence) of other quasi-liquid particles, results in the drop crystallization. The critical sizes of particles being in the quasi-liquid state and capable of coalescing and forming an alloy – solid solution – were found: Nb – 2.1–2.2 nm, Sn – 0.4 nm, Pb – 0.6 nm, Cd – 3.2 nm. The following concentrations were determined as the boundary of a range where solid metal solutions exist in niobium, at%: Sn – 25.5, Pb – 23.0, Cd – 64.5. The solid solution is a crystal lattice of the niobium as a matrix metal comprising lead, cadmium and tin atoms. The Nb matrix lattice parameters change with additional stresses arising in it up to its destruction due to the fact that the atom sizes of embedded metals differ from those of matrix niobium. The body-centered cubic lattice parameters of solid solutions increase with the rising Pb, Cd и Sn concentrations since they have larger atomic sizes as compared to niobium. A change in the crystal lattice growth rate was observed for lead and cadmium alloys due to a change in the impurity atom arrangement in the niobium matrix lattice. The critical sizes of metal particles obtained were used to estimate surface tension parameters at the crystal/melt interface as follows: 1.17–1.22 J/m² for Nb, 1.15·10⁻² – for Sn; 1.48·10⁻² – for Pb; 0.142 – for Cd. Refractory niobium alloying with tin, lead and cadmium is an example of using the size effect to produce new materials.

Keywords: size effect, niobium, lead, cadmium, tin, alloy, solid solution, thermal fluctuation melting, lattice parameter, matrix, surface tension.

Volodin V.N. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Tech.), prof., principal scientist of Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication (IMOB) (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133), principal scientist of Laboratory of ion-plasma technology of the Institute of Nuclear Physics (INP) (050032, Republic of Kazakhstan, Almaty, Ibragimov str., 1). E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Tuleushev Yu.Zh. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of Laboratory of ion-plasma technology of INP. E-mail: Yuriy.tuleushev@inp.kz.

Trebukhov S.A. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof., deputy general director of IMOB, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication (050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satpaev str., 22a). E-mail: vohubert@mail.ru.

Nitsenko A.V. – Cand. Sci. (Tech.), head of the Laboratory of vacuum processes, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. E-mail: nitc@inbox.ru.

Burabaeva N.M. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of vacuum processes, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. E-mail: Nuri_eng@mail.ru.

Citation: Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Binary niobium alloying with low-melting metals by precipitation of nanoparticles. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 40–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-40-48.

К настоящему времени существует проблема получения сплавов металлов, имеющих весьма большие различия в физических свойствах — таких, как температура плавления, давление пара, плотность и т.п. В то же время создание подобных сплавов предполагает новые их свойства, и требуются технологии получения потенциальных материалов с необычными характеристиками.

Одним из способов нивелирования различия, в первую очередь, температур плавления при получении твердых растворов — сплавов, является использование размерного фактора. Значительное, от нескольких десятков до сотен градусов, уменьшение температуры плавления дисперсных частиц различных металлов с уменьшением размеров капель вызвало всплеск интереса исследователей к этой области материаловедения. Первые сведения о понижении температуры плавления малых частиц чистых металлов относятся к середине 1940-х годов [1]. К настоящему времени выполнено весьма значительное количество работ, посвященных влиянию размера

частиц на температуру плавления [2–11], термодинамику малых образований [12–16], структуру материала, оформление процесса [17, 18] и многое другое. Подобные исследования повлекли за собой введение в научный обиход понятия «термофлуктуационное плавление» [19]. Последнее подразумевает пребывание весьма малой частицы в квазжидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого влечет за собой ее кристаллизацию.

Автор [16] при рассмотрении термодинамики малых систем отметил несколько ключевых моментов, в частности: для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фазовых переходах теряют смысл; для очень малых и изолированных систем огромную роль начинают играть флуктуации; в таких системах становится невозможным разумное определение понятия температуры; температуры плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказываются ниже соответствующих значений в объемной фазе того же материала и др.

Принимая во внимание изложенное, а также тот факт, что образование сплава — твердого раствора — является подтверждением пребывания ультрадисперсных частиц в квазижидком состоянии при низкой температуре, нами выполнено исследование по получению двойных сплавов ниобия с такими легкоплавкими металлами, как олово, свинец и кадмий, осаждением распыленных металлов, а также определению критических размеров нанокластеров, способных к коалесценции, и границ существования полученных таким образом материалов.

При выборе металлов и систем предпочтение было отдано элементам с очень большой разницей в величинах температуры плавления, °С [20]: Nb — 2460; Sn — 232; Pb — 327; Cd — 321 и температуры кипения (при которой давление пара равно атмосферному давлению), °С [21]: Nb — 4757; Sn — 2623; Pb — 1743; Cd — 766. Получение твердых растворов при температурах менее 200 °С является экспериментальным подтверждением преобладающего вклада размерного фактора в процесс образования сплавов вне зависимости от природы материала.

Следует отметить, что из указанных двойных систем лишь для системы Nb—Sn построена диаграмма состояния [20], где поле существования твердых растворов на основе ниобия при температурах ниже 200 °С практически вырождено. Диаграммы состояния для двух других систем (Nb—Pb и Nb—Cd) не построены. Причем если в первой из них известно о существовании соединения Nb₃Pb, то какие-либо сведения о сплавах и соединениях ниобия с кадмием отсутствуют.

Методика и техника эксперимента

Одним из способов формирования потоков ультрадисперсных частиц нанометровых (менее 100 нм) размеров является распыление металлов в плазме низкого давления. Исследования были выполнены с использованием ионно-плазменной установки авторской конструкции (рис. 1) с двумя независимыми магнетронными распылительными системами.

Установка представляет собой вакуумную камеру, на стенках которой размещены планарные магнетроны постоянного тока с водоохлаждаемыми мишенями. Внутри вакуумной камеры смонтирован цилиндр с возможностью вращения вокруг оси для крепления на нем и перемещения подложек относительно магнетронов. В качестве плазмо-

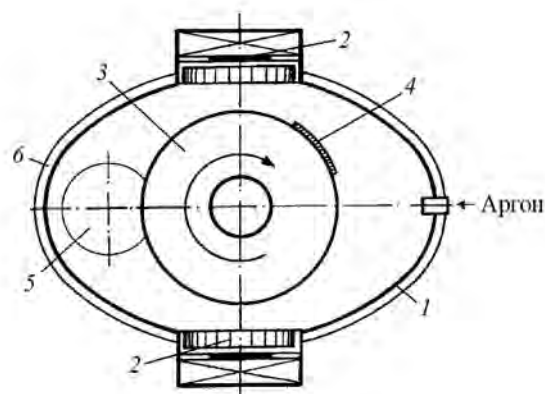


Рис. 1. Схема ионно-плазменной установки

1 — корпус вакуумной камеры; 2 — магнетроны; 3 — цилиндр; 4 — подложка; 5 — окно для эвакуации газов; 6 — кессон

образующего газа использован аргон, прошедший очистку на геттере — распыленном титане.

Температура подложек во время формирования образцов не превышала 100 °С. Соотношение концентраций металлов в образцах изменяли скоростью распыления мишеней магнетронных распылителей. Соотношение осажденных компонентов контролировали весовым способом — по количеству распыленного и осажденного металла во время формирования покрытия — и, параллельно, методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 Института ядерной физики (Алматы).

В экспериментах применялись металлы с содержанием основного элемента, мас. %: Nb — 99,6; Sn — 99,99; Pb — 99,99; Cd — 99,98. Мишени выполнены в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 4 мм.

Приготовление образцов включало последовательные операции распыления мишеней из ниобия и второго входящего в сплав металла в плазме низкого давления и осаждения распыленных частиц на перемещающиеся относительно потоков плазмы необогреваемые подложки в виде островковых пленок (нанометровых субслоев) до предполагаемой суммарной толщины покрытия. Толщину субслоев рассчитывали делением суммарной толщины покрытия на количество проходов подложки относительно потоков металлсодержащей плазмы.

Использование толщины субслоя в качестве размерного фактора обусловлено тем, что изменение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц [1] вследствие того, что формирование их ведется по «островковому» принципу.

Определение критического размера частиц металлов осуществляли уменьшением толщины субслоев попеременным включением распылителей ниобия и второго металла в результате каждого пересечения перемещающейся подложкой потока металлосодержащей плазмы. Причем потоки с разноименными частицами металлов разнесены на 180 град друг относительно друга, что исключало образование растворов при касании или пересечении потоков. Кроме того, время перемещения подложки от осевой линии одного магнетронного распылителя до осевой линии второго составляло 3 с — этого времени достаточно для кристаллизации весьма малых частиц в предположении существования этого процесса. Критическим размером частиц металлов считали толщину субслоев, при которой происходило появление твердого раствора в покрытии.

Границей существования сплавов считали концентрацию элементов, при которой происходило появление других, кроме твердого раствора, фаз.

Для получения покрытий применяли подложки из поликора ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и монокристаллического кремния. Рентгеноструктурные исследования систем ниобия с оловом и свинцом выполнены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с кобальтовым излучением ($\lambda_{K\alpha} = 0,179021$ нм), системы Nb—Cd — на дифрактометре «D8 Advance» («Bruker», Германия) с медным излучением ($\lambda_{K\alpha} = 0,154051$ нм) с графитовыми монохроматорами. Значение параметра решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

Результаты и их обсуждение

Система Nb—Sn. При определении критических размеров субслоев ниобия и олова в системе

Nb—Sn предварительно, для сравнения и точности идентификации, были получены пленки ниобия и олова путем поочередного нанесения короткопериодных (с малым числом периодов решетки) слоев (КПС) из двух идентичных мишеней при попеременном включении магнетронных распылителей. При этом получены следующие параметры решеток:

— объемно-центрированной кубической (ОЦК) ниобия: $a = 0,3327 \pm 0,0004$ нм (КПС по 5,8 нм);

— гексагональной олова: $a = 0,5831 \pm 0,0003$ нм, $c = 0,3182 \pm 0,0002$ нм (КПС по 7,5 нм).

В пределах точности измерений параметры решетки олова соответствовали табличным значениям. После отжига составленной из КПС пленки ниобия при температуре 900 °С в течение 5 ч параметр его решетки уменьшился до $a = 0,3305 \pm 0,0004$ нм, что также соответствовало табличному значению. Условия и результаты экспериментов для системы Nb—Sn (с произвольно взятой концентрацией олова ~25 ат.%) приведены в табл. 1.

Дифрактометрическими исследованиями установлено, что до толщины единичных слоя ниобия 4,3 нм и олова 1,7 нм система Nb—Sn представлена отдельными рентгенографируемыми фазами, имеющими каждая свою кристаллическую решетку с табличными или несколько искаженными межатомными расстояниями и границу раздела фаз.

При последующем понижении размера частиц наблюдалось некоторое промежуточное состояние, при котором олово не выделяется в отдельную фазу, фиксируемую рентгенографически, но нет и твердого раствора. При достижении толщины субслоев 1 нм для ниобия и 0,4 нм для олова происходит самопроизвольное образование твердого раствора с типом кристаллической решетки ОЦК легируемого металла (Nb), но с измененным параметром вследствие присутствия второго элемента (Sn).

Таблица 1

Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий—олово

Толщина слоев, нм		Параметры решетки обнаруженных фаз, нм		
Nb	Sn	Nb	Sn	
		a	a	c
27,0	10,0	$0,3347 \pm 0,0009$	$0,5831 \pm 0,0003$	$0,3182 \pm 0,0002$
13,0	5,0	$0,3328 \pm 0,0008$	$0,5831 \pm 0,0003$	$0,3182 \pm 0,0002$
4,3	1,7	$0,3366 \pm 0,0012$	$0,5793 \pm 0,0006$	$0,3182 \pm 0,0002$
2,2	0,9	$0,3380 \pm 0,0004$	—	—
1,0	0,4	Твердый раствор олова в ниобии: $a = 0,3346 \pm 0,0004$		

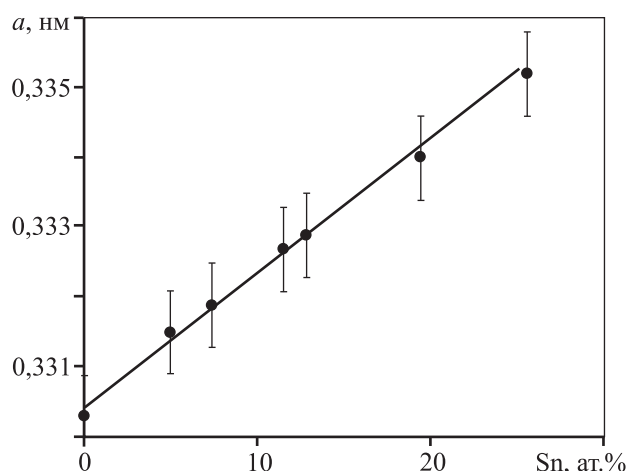


Рис. 2. Зависимость параметра решетки твердого раствора олова в ниобии от концентрации олова

Для определения концентрационной границы существования твердых растворов изготовлены 10 пленочных образцов системы Nb—Sn в интервале концентраций 5,0—56,7 ат.% Sn. При этом толщину субслоев поддерживали в пределах, обеспечивающих образование твердых растворов непосредственно в процессе осаждения распыленных частиц металлов. В результате установлено существование сплавов до концентрации олова 25,5 ат.% в ниобии. Дальнейшее повышение доли олова в ниобии ведет к аморфизации системы. Изменение параметра решетки твердого раствора в зависимости от содержания олова в концентрационных пределах его существования приведено на рис. 2.

Зависимость параметра решетки твердого раствора с ростом концентрации олова в указанных пределах линейно увеличивается: $a = 2 \cdot 10^{-4} x_{\text{Sn}} + 0,3305$ [нм], где x_{Sn} — концентрация олова, ат.%, что согласуется с известным положением о влиянии атомных размеров примеси на величину параметра решетки твердого раствора [22] — атомы

олова имеют больший атомный радиус $[(r_a)_{\text{Sn}} = 0,1862$ нм], чем атомы ниобия $[(r_a)_{\text{Nb}} = 0,1625$ нм].

Таким образом, получение сплавов осаждением нанокластеров позволяет в этом случае многократно повысить растворимость олова в ниобии по сравнению с традиционным способом изготовления — плавлением. Термическая же стабильность полученных твердых растворов требует дополнительных исследований.

Система Nb—Pb. Определение критических размеров КПС ниобия и свинца в системе Nb—Pb выполнено для ориентировочной концентрации ~20 ат.% Pb (остальное Nb) — результаты приведены в табл. 2.

Установлено, что до толщины единичных слоев ниобия и свинца соответственно 4,5 и 2,2 нм система Nb—Pb представлена отдельными фазами, имеющими каждая свою кристаллическую решетку с табличными или несколько искаженными межатомными расстояниями и границу раздела фаз.

При достижении толщины КПС 2,1 нм для ниобия и 1,0 нм для свинца происходит самопроизвольное образование твердого раствора с типом кристаллической решетки ниобия (ОЦК), но измененным параметром вследствие присутствия свинца.

Для установления концентрационной границы существования твердых растворов в системе Nb—Pb изготовлены 8 образцов в интервале концентраций 6,6—29,6 ат.% Pb. Толщину субслоев поддерживали в пределах, достаточных для образования твердых растворов. Выявлено существование сплавов до концентрации свинца 23,0 ат.% в ниобии. Увеличение концентрации свинца в ниобии более указанной сопровождается аморфизацией системы. Зависимость параметра решетки твердого раствора от содержания свинца в твердом растворе приведена на рис. 3.

Таблица 2

Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий—свинец

Толщина слоев, нм		Параметры решетки (a, нм) обнаруженных фаз	
Nb	Pb	Nb	Pb
22,0	10,0	$0,3340 \pm 0,0009$	$0,4931 \pm 0,0002$
13,0	6,6	$0,3330 \pm 0,0007$	$0,4930 \pm 0,0002$
7,3	3,6	$0,3363 \pm 0,0011$	$0,4930 \pm 0,0001$
4,5	2,2	$0,3378 \pm 0,0012$	$0,4930 \pm 0,0001$
2,1	1,0	Твердый раствор свинца в ниобии: $a = 0,3346 \pm 0,0004$	
1,0	0,6	Твердый раствор свинца в ниобии: $a = 0,3348 \pm 0,0005$	

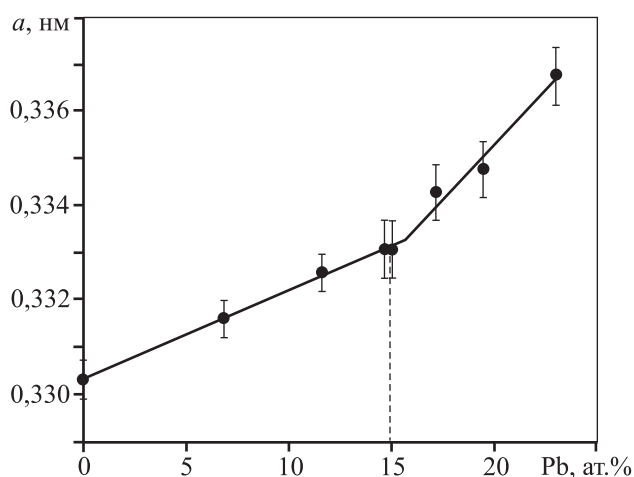


Рис. 3. Зависимость параметра решетки твердого раствора от концентрации свинца в ниобии

Параметр ОЦК-решетки ниобия линейно возрастает с повышением содержания свинца в сплаве с изломом данной зависимости при концентрации ~ 15 ат.% Pb. В интервале концентраций 0—15 ат.% Pb зависимость имеет вид $a = 2 \cdot 10^{-4} x_{\text{Pb}} + 0,3305$ [нм], при 15—23,0 ат.% Pb — $a = 4 \cdot 10^{-4} x_{\text{Pb}} + 0,3265$ [нм], где x_{Pb} — содержание свинца, ат.%. Рост параметра решетки твердого раствора обусловлен большим размером атома свинца в сравнении с ниобием [$r_{\text{aPb}} = 0,1935$ нм]. Увеличение темпа роста a в интервале 15—23,0 ат.% Pb может быть объяснено следующим.

В ОЦК-решетке ниобия на элементарную ячейку приходится 2 атома. При рассмотрении многопериодической решетки полное заполнение при замене одного атома Nb в ней на один атом свинца соответствует концентрации 11,1 ат.% Pb. В присутствии двух атомов примеси на ячейку, хаотично расположенных в пространстве, предельная

концентрация свинца составляет 22,2 ат.% в силу того, что размер атома свинца на 19,1 % больше, чем ниобия. Последнее подтверждено экспериментально — увеличение содержания свинца более 23,0 ат.% приводит к разрушению матричной решетки вследствие накопления в ней больших упругих напряжений и аморфизации сплава. На основании этого расчетный слом тренда зависимости параметра решетки следует ожидать при ~ 14 ат.% Pb, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Система Nb—Cd. Результаты определения критических размеров КПС ниобия и кадмия в системе Nb—Cd приведены в табл. 3.

В результате дифрактометрических исследований полученных образцов установлено (см. табл. 3), что при КПС ниобия и кадмия соответственно менее 2,2 и 3,2 нм получен твердый раствор кадмия в ниобии с ОЦК-структурой [23].

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе Nb—Cd с размерами субслоев менее критических сформированы 11 образцов покрытий с содержанием кадмия от 13,8 до 84,2 ат.%.

Результаты дифрактометрических исследований показали, что при концентрации кадмия в покрытии в интервале 0—64,5 ат.% (68,7 мас.%) пленки представлены твердыми растворами кадмия в ниобии с ОЦК-структурой. При содержании в покрытии 32,0 ат.% Nb и 68 ат.% Cd обнаружена неизвестная фаза (X). Твердых растворов на основе кадмия не выявлено.

На графической зависимости параметра решетки от концентрации кадмия в сплаве (рис. 4) имеются два линейных участка в интервалах 0—50,0 и 50,0—64,5 ат.% Cd, описываемых соответствен-

Таблица 3

Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий-кадмий

Толщина слоев, нм		Параметры решетки обнаруженных фаз, нм		
Nb	Cd	Nb	Cd	
		<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
15,0	16,0	0,3340 ± 0,0009	0,2981 ± 0,0002	0,5620 ± 0,0003
8,1	8,3	0,3345 ± 0,0007	0,2980 ± 0,0003	0,5621 ± 0,0002
5,9	5,8	0,3353 ± 0,0011	0,2980 ± 0,0002	0,5622 ± 0,0003
4,8	4,6	0,3358 ± 0,0012	0,2982 ± 0,0002	0,5620 ± 0,0003
3,4	4,1	Nb аморфный	Cd аморфный	
2,2	3,2	Твердый раствор кадмия в ниобии: <i>a</i> = 0,3326 ± 0,0005 нм		
0,9	2,1	Твердый раствор кадмия в ниобии: <i>a</i> = 0,3358 ± 0,0006 нм		

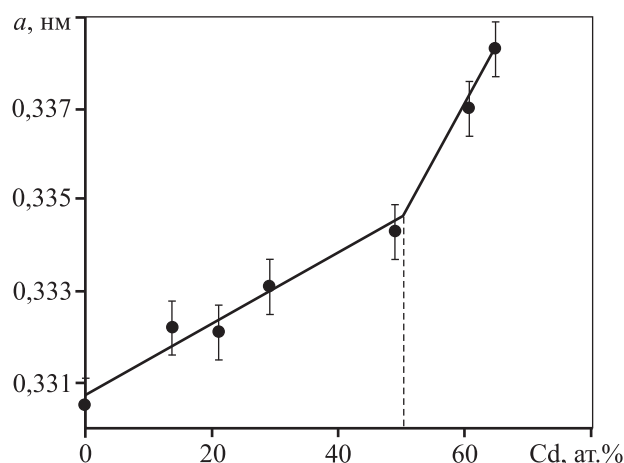


Рис. 4. Зависимость параметра решетки твердого раствора от концентрации кадмия в ниобии

но уравнениями $a = 8 \cdot 10^{-5} x_{Cd} + 0,3306$ [нм] и $a = 3 \cdot 10^{-4} x_{Cd} + 0,3218$ [нм], где x_{Cd} — содержание кадмия в сплаве, ат.%. Видно, что пересечение линий соответствует концентрации кадмия в сплаве 50 ат.% и формально стехиометрии потенциального соединения NbCd. Однако дифрактометрические исследования показали наличие лишь фазы твердого раствора кадмия в ниобии. Во всех случаях твердый раствор представлен ОЦК-решеткой. Повышение содержания кадмия влечет за собой прогнозируемый рост параметра решетки вследствие того, что атомы кадмия имеют больший атомный радиус, чем атомы ниобия: $(r_a)_{Cd} = 0,1727$ нм, $(r_a)_{Nb} = 0,1625$ нм.

Увеличение темпа роста параметра решетки твердого раствора кадмия в ниобии после 50 ат.% Cd обусловлено, по нашему мнению, тем, что по мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом ниобия в центре элементарной ячейки, и после заполнения центров при увеличении его концентрации еще один атом кадмия встраивается в решетку ниобия, замещая атомы ниобия в одной из вершин куба.

Рассматривая в целом выполненное исследование по получению сплавов ниобия с оловом, свинцом и кадмием осаждением наноразмерных частиц, можно констатировать практическое подтверждение теории термофлуктуационного плавления, в соответствии с которой весьма малые частицы находятся в квазизидком состоянии, имеют возможность слияния весьма малых разноразмерных, имеющих значительные различия в физических свойствах, частиц металлов, что недо-

стижимо при традиционном термическом способе получения.

При проведении исследования не установлено влияние высокого давления пара кадмия на процесс образования сплавов, что косвенно свидетельствует о протекании формирования твердых растворов при низкой температуре.

Следует отметить, что критические размеры КПС олова и свинца с большой долей вероятности могут быть скорректированы в сторону больших значений, так как увеличение размеров субслоев олова и свинца и сохранение размеров КПС ниобия, соответствующих критическому, при существующем способе изготовления выводит систему вне пределов области существования твердых растворов вследствие получения систем с большей концентрацией легирующего элемента.

В связи с тем, что понижение температуры плавления (ΔT , К) малых частиц металлов в большинстве случаев достаточно хорошо описывается гиперболой:

$$\Delta T = k/(2r), \quad (1)$$

где $2r$ — размер частиц, м; k — коэффициент, К·м, нами определены коэффициенты k в уравнении (1) при снижении температуры плавления от массивных образцов ниобия (T_0) до $T = 373$ К (100 °С) (табл. 4).

Полученные коэффициенты в гиперболическом уравнении позволяют оценить понижение температур плавления указанных металлов в зависимости от размеров частиц.

Вместе с тем понижение температуры плавления описывают формулой Томсона без учета поправки Лапласа на изменение давления в жидкой капле вследствие малой ее величины:

$$\Delta T = T_0 - T = 2\sigma T_0 / (\Delta H r_s),$$

где T_0 — температура плавления массивного образца, К; T — температура плавления [К] частицы радиусом r , м; ΔH — теплота плавления на едини-

Таблица 4

Коэффициент k [К·м] уравнения (1) для рассматриваемых металлов

Система	Nb	Sn	Pb	Cd
Nb–Sn	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-8}$	—	—
Nb–Pb	$4,96 \cdot 10^{-6}$	—	$1,36 \cdot 10^{-7}$	—
Nb–Cd	$5,19 \cdot 10^{-6}$	—	—	$7,07 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5

Поверхностное натяжение металлов на границе кристалл—расплав

Система	σ , Дж/м ²			
	Nb	Sn	Pb	Cd
Nb—Sn	0,56	$1,15 \cdot 10^{-2}$	—	—
Nb—Pb	1,17	—	$1,48 \cdot 10^{-2}$	—
Nb—Cd	1,23	—	—	0,142

цу массы, Дж/кг; ρ_s — плотность кристаллической частицы, кг/м³; σ — поверхностное натяжение на границе кристалл—расплав, Дж/м².

Для расчетов значения плотности и теплоты плавления металлов заимствованы из справочного издания [24], затем для σ они пересчитаны на размерность Дж/кг.

Оценочно рассчитанные (для температуры 100 °С) значения поверхностного натяжения металлов на границе кристалл—расплав приведены в табл. 5.

Видно, что поверхностное натяжение для наноразмерных частиц ниобия на один—два порядка отличается от такового для олова, свинца и кадмия. Величина σ для свинца достаточно хорошо согласуется с данными работы [12], в которой на основании электронно-микроскопических исследований вычислена для частиц свинца размером 10—300 нм величина межфазной энергии: $\sim 6,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², что совпадает с нашими данными при размере Pb-частиц 25 нм. Полученные данные помимо металлургов-технологов могут быть полезны для исследователей в области металловедения и физики металлов.

Заключение

В результате выполненного исследования подтверждена возможность пребывания в квазижидком состоянии ультрадисперсных частиц металлов, способных к коалесценции и образованию сплавов при низкой температуре. Установлено, что уменьшение размеров частиц ниобия (менее 1,0—2,2 нм), кадмия (<3,2 нм), олова и свинца (<1 нм) приводит к образованию твердых растворов на основе ниобия при температуре около 100 °С. Параметры ОЦК-решетки твердых растворов увеличиваются из-за большего размера атомов олова, свинца и кадмия по отношению к ниобию. Для систем ниобия со свинцом и кадмием отмечена

смена темпа роста кристаллической решетки, обусловленная сменой схемы размещения атомов примесей в матричной решетке ниобия. Отсутствие влияния высокого давления пара кадмия подтверждает протекание процесса образования сплавов при низкой температуре.

На основании полученных критических размеров частиц металлов оценены величины поверхностного натяжения на границе кристалл—расплав, составившие $\sigma = 0,56 \div 1,22$ Дж/м² для ниобия, на один—два порядка меньше — для олова и свинца и на порядок (0,142 Дж/м²) — для кадмия. Получение твердых растворов (сплавов) тугоплавкого ниобия с оловом, свинцом и кадмием является технологическим примером использования размерного эффекта при изготовлении новых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05132506/ГФ).

Литература/References

1. Векшинский С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов. М.: Огиз-Гостехиздат, 1944. *Vekshinskii S.A. New method for metallographic study of alloys. Moscow: Ogiz-Gostekhizdat, 1944 (In Russ.).*
2. Жданов Г.С., Верцнер В.Н. Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути. *Физика твердого тела*. 1966. Т. 8. No. 4. P. 1021—1027. *Zhdanov G.S., Vertsner V.N. Direct observation of the processes of condensation and crystallization of mercury. Fizika tverdogo tela. 1966. Vol. 8. No. 4. P. 1021—1027 (In Russ.).*
3. Peppiatt S.J. The melting of small particles. II. Bismuth. *Proc. Royal Soc. A. London*. 1975. Vol. A345. No. 1642. P. 401—412.
4. Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 46. No. 2. P. 177—185.
5. Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок. *Физика твердого тела*. 1977. Vol. 19. No. 1. С. 299—301. *Zhdanov G.S. Temperature hysteresis of the phase transition and the mechanism of crystallization of thin metal films. Fizika tverdogo tela. 1977. Vol. 19. No. 1. P. 299—301 (In Russ.).*
6. Овсиенко Д.Е., Маслов В.В., Костюченко В.П. Переохлаждение никеля и кобальта в малых объемах. *Кристаллография*. 1971. Vol. 16. No. 2. С. 405—407.

- Ovsienko D.E., Maslov V.V., Kostyuchenko V.P.* Supercooling of nickel and cobalt in small volumes. *Kristallografiya*. 1971. Vol. 16. No. 2. P. 405—407 (In Russ.).
7. *Buffat Ph., Borel J.-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 13. No. 6. P. 2287—2298.
8. *Perepezko J.H., Rasmussen D.H.* Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. Vol. 156—158. P. 463—472.
9. *Roduner E.* Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006. Vol. 35. P. 583—592. DOI: 10.1039/b502142c.
10. *Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q.* Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. No. 2. P. 248—253.
11. *Jiang H., Moon K., Dong H.* Size dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 429. No. 4. P. 492—496.
12. *Stowell M.J.* The solid-liquid interfacial free energy of lead from supercooling data. *J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 1970. Vol. 22. No. 176. P. 1—6.
13. *Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C.* Size — and shape — dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. Vol. 116. P. 79—85.
14. *Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F.* Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. No. 4. P. 043515 (1—4).
15. *Luo W., Su K., Li K., Li Q.* Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Commun.* 2011. Vol. 151. No. 3. P. 229—233.
16. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010.
Roduner E. Dimensional effects in nanomaterials. Moscow: Tekhnosfera, 2010 (In Russ.).
17. *Takagi M.* Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metals films. *J. Appl. Phys.* 1954. Vol. 9. No. 3. P. 359—369.
18. *Pocza J.F.* Investigation of nucleation by «in situ» technique. In: *Int. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunct. and Layer Struct.* (Budapest). 1970. Vol. 3. P. 61—78.
19. *Скрянов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
Skripov V.P., Koverda V.P. Spontaneous crystallization of supercooled liquids. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 2. Кн. 1. С. 529, 551.
State diagrams of double metallic systems. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 2. Iss. 1. P. 529, 551 (In Russ.).
21. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия. Алматы: ОПНИ—ИЯФ, 2013. С. 151, 153, 184.
Volodin V.N. Liquid-vapor phase transition in double cadmium systems. Almaty: OPNI — IYaF, 2013. P. 151, 153, 184 (In Russ.).
22. *Кан Р.У., Хаазен П.* Физическое металловедение. М.: Metallurgia, 1987. Т. 1, 2.
Kan R.U., Haazen P. Physical metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1987. Vol. 1, 2 (In Russ.).
23. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М.* Размерный эффект при формировании сплава ниобия с кадмием ультрадисперсными частицами при низкой температуре. *Комплекс. использ. минер. сырья*. 2018. No. 4. P. 98—104.
Volodin V.N., Tuleushev Ju.Zh., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Dimensional effect in forming the niobium alloy with cadmium ultradispersed particles with low temperature. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2018. No. 4. P. 98—104 (In Russ.).
24. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 99, 289.
Physical quantities. Ed. I.S. Grigor'ev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energoatomizdat, 1991. P. 99, 289 (In Russ.).