

УДК 541.1+669. 73'293.5  
МРНТИ 81.09.03  
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.35>

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4.2018.  
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

В. Н. ВОЛОДИН<sup>1,3</sup>, Ю. Ж. ТУЛЕУШЕВ<sup>3</sup>, А. В. НИЦЕНКО<sup>1,2</sup>, Н. М. БУРАБАЕВА<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан \*e-mail: nuri\_eng@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ФОРМИРОВАНИ СПЛАВА НИОБИЯ С КАДМИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Received: 19 June 2018 / Peer reviewed: 6 September 2018 / Accepted: 8 October 2018

**Резюме.** Ранее проведенными исследованиями установлено значительное – в несколько сотен градусов понижение температуры плавления металлов с уменьшением размера частиц. Подобное явление объяснено эффектом термофлуктуационного плавления, при котором ультрадисперсная частица находится в квазижидком состоянии, при увеличении размера которой до некоторого критического происходит кристаллизация. При сосуществовании и соприкосновении двух разноименных частиц металлов в квазижидком состоянии возможна коалесценция их с образованием раствора при низкой температуре. Подобные исследования для системы ниобий-кадмий к настоящему времени отсутствуют. Для образования сплавов при низкой температуре (50-100 °С) необходимо определение критических размеров частиц ниобия и кадмия, способных образовывать сплав в этих условиях. Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении ниобия и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся относительно потоков плазмы не обогреваемые подложки в виде субслоев определенной толщины каждого из металлов при низком давлении и последовательном уменьшении размеров частиц субслоев, где установлено, что при получении сплава – твердого раствора кадмия в ниобии критическим размером кластеров ниобия является 2,12-2,15 нм, кадмия – 3,12-3,19 нм. Определены коэффициенты в гиперболической зависимости понижения температуры плавления от размера кристаллитов, равный для ниобия -  $5.02 \cdot 10^{-6}$ , для кадмия –  $6.89 \cdot 10^{-7}$  К·м. Зависимости понижения температуры плавления ( $\Delta T$ ) имеют вид: для ниобия –  $\Delta T_{Nb} = 2,51 \cdot 10^{-6} \cdot r^{-1}, K$ , для кадмия –  $\Delta T_{Cd} = 3,44 \cdot 10^{-7} \cdot r^{-1}, K$ , где  $r$  – радиус малой частицы, м. Оценочная величина поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав для температур 50-100 °С составила для ниобия – 2.33-2.38 Дж/м<sup>2</sup>, для кадмия 0.28-0.34 Дж/м<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** ультрадисперсная частица, ниобий, кадмий, плавление, кристаллизация, квазижидкое состояние, термофлуктуационное плавление, твердый раствор, сплав.

**Введение.** Первые сведения о понижении температуры плавления малых частиц чистых металлов относятся к середине сороковых годов прошлого столетия. Векшинским С.А при исследовании оптическим методом тонких пленок чистой меди, полученных конденсацией из паровой фазы в вакууме на полированной кварцевой подложке, обнаружено образование сферических кристаллитов в более тонких частях пленки при температуре, «далекой» от температуры плавления меди (Векшинский С. А. 1944). Это не явилось следствием разрыва пленки в жидком состоянии на отдельные капли и плавления отдельных кристаллитов, уже достаточно выросших за счет поглощения соседних более мелких, а следствием работы сил поверхностного натяжения.

Большинство экспериментальных работ по исследованию размерной зависимости температуры плавления металлических частиц и тонких пленок выполнено для металлов с  $t_{пл} < 1000$  °С (Al, In, Ge, Sn, Bi). [1-5]. Изучение плавления наночастиц и тонких пленок указанных металлов в матрицах и на подложках показало, что с уменьшением размеров частиц и толщины пленок происходит понижение температуры плавления.

Обзор ранних исследований, в которых измерены переохлаждения малых изолированных металлических капель, размером 2-100 мкм, охлаждаемых с постоянной скоростью, выполнен в работе Холломон Д.Н. и Тарнбалл Д. (Холломон Д. Н., Тарнбалл Д. 1956.), результаты которой приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Максимальное переохлаждение малых металлических капель диаметром 1-100 мкм

Металл	Температура плавления мас. образцов, К	Переохлаждение ( $\Delta T$ ), К				
Ртуть	234	79	-	-	-	90
Галлий $\alpha$	303	76	-	-	-	-
Галлий $\beta$	257	-	-	-	106	104
Индий	429	-	-	-	-	100
Олово	505	118	115	-	132	184
Висмут	544	80	110	-	115	227
Серебро	1234	227	-	-	-	-
Золото	1336	230	-	-	-	-
Медь	1356	236	-	-	-	-
Марганец	1517	308	-	-	-	-
Никель	1726	319	-	470	-	-
Кобальт	1765	330	-	480	-	-
Железо	1801	295	550	-	-	-
Палладий	1827	332	-	-	-	-
Платина	2042	370	-	-	-	-

Позднее эффекту понижения температуры плавления с уменьшением размера малых частиц металлов до десятков нанометров было посвящено весьма большое количество исследований, выполненных с использованием электронно-микроскопических и электронографических методов исследования (таблица 2). Из приведенных в таблицах данных видно, что величина переохлаждения увеличивается с повышением температуры плавления металлов и уменьшением размера кристаллитов. Так, авторы электронографическим методом исследовали понижение температуры плавления малых частиц золота размером менее 20 нм и установили, что частицы размером около 2 нм были в жидком состоянии при температуре около 700 К, что на 660 К менее  $T_m$  массивного образца.

Объяснением этому является термофлуктуационное плавление, отмеченное Комником Ю.Ф. подразумевающее пребывание весьма малой частицы металла в квазжидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого влечет за собой ее кристаллизацию.

Позже экспериментальным подтверждением понижения температуры плавления ультрадисперсных частиц в значительно большем интервале, достигающем тысяч градусов, стали исследования по формированию двойных пленочных систем, таких как тантал – кадмий [6], тантал – алюминий [7] и др.

Полученные таким образом сплавы, а также интерметаллические соединения значительно отличаются по свойствам от традиционно изготовленных плавлением.

**Целью** настоящего исследования явилось получение сплавов ниобия и кадмия соосаждением ультрадисперсных кластеров при низкой температуре, первым этапом которого стало определение критических размеров частиц, обеспечивающих термофлуктуационное плавление.

**Методика и результаты экспериментов.** В исследовании использован метод получения сплавов с применением эффекта термофлуктуационного плавления.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении ниобия и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся относительно потоков плазмы не обогреваемые подложки в виде субслоев определенной толщины каждого из металлов. Изменение температуры плавления пленок при этом с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц вследствие того, что формирование их вели по «островковому» принципу, приведенного в справочнике. Рост размеров капель при формировании пленок на подложке определялся практически только коалесценцией островков с ростом размеров последних. Температура подложек в конце формирования образцов не превышала 50-100 °С.

В качестве размерного фактора использована толщина чередующихся слоев разноименных металлов. Методика заключалась в постепенном уменьшении толщины слоев ниобия и кадмия в результате пересечения перемещающейся подложкой потоков металлсодержащей плазмы.

Таблица 2 – Значения переохлаждений малых металлических капель размером 1-100 нм

Металл	Температура плавления массивного образца, К	Переохлаждение ( $\Delta T$ ), К	Источник
Ртуть	234	79	Жданов Г.С., Верцнер В.Н. Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути. // Физика твердого тела. – 1966. – Т. 8. – № 4. – С.1021-1027.
		91	Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. // Thin Solid Films. – 1977. – V.46. – № 2. – P. 177-185.
		84-94	Жданов Г. С. Применение электронной микроскопии для исследования кинетики и механизма роста кристаллов. // Книга: Рост кристаллов. – Москва: Наука, 1980. – Т. 13. – С. 85-96.
Галлий	257	104	Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. // Thin Solid Films. – 1977. – V.46. – № 2. – P. 177-185.
Индий	430	60-110	Pocza J.F. Investigation of nucleation by “in situ” technique. // International Conference Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunctions and Layer Structures, Budapest. –1970. – V. 3. – P. 61-78.
		30-100	Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок. //Физика твердого тела. – 1977. – Т.19. – № 1. – С. 299-301.
		192	Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metals films. // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 9. – № 3. – P. 359-369.
Олово	505	172	Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. // Thin Solid Films. – 1977. – V.46. – № 2. – P. 177-185.
		165-205	Жданов Г. С. Применение электронной микроскопии для исследования кинетики и механизма роста кристаллов. // Книга: Рост кристаллов. – Москва: Наука, 1980. – Т. 13. – С. 85-96.
Висмут	544	147	Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metals films. // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 9. – № 3. – P. 359-369.
		181-201	Hanszen K.J. On the formation of liquid in vacuum-deposited bismuth layers. // Proceedings 6 <sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy. Tokyo. – 1966. – P. 526-528.
		165	Peppiatt S.J. The melting of particles. II. Bismuth. // Proceedings of the Royal Society A. London. – 1975. – V. A345. – № 1642. – P. 401-412.
		221	Hanszen K.J. On the formation of liquid in vacuum-deposited bismuth layers. // Proceedings 6 <sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy. Tokyo. – 1966. – P. 526-528.
		157	Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metals films. // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 9. – № 3. – P. 359-369.
		157	Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. // Thin Solid Films. – 1977. – V.46. – № 2. – P. 177-185.
Свинец	600	197-237	Stowell M.J. The Solid-Liquid Interfacial Free Energy of Lead from Supercooling Data. // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics – 1970. – V. 22. – № 176. – P. 1-6. Published online: 02 Sep 2006.
		192	Гладких Н.Т., Ларин В.И., Северин В.М., Хоткевич В.И. Механизм конденсации металлов в вакууме и определение межфазной поверхностной энергии на границе твердая фаза-расплав. // Книга: Кинетика и механизм кристаллизации. – Минск: Наука и техника, 1973. – С. 126-130.
Серебро	1234	410	
Золото	1336	445	
Медь	1356	453	

Причем потоки с разноименными частицами металлов разнесены на  $180^\circ$  друг относительно друга, что позволило локализовать процесс на поверхности подложки. Время перемещения подложки от осевой линии одного магнетронного распылителя до второго составляло 3 с, что достаточно для кристаллизации весьма малых частиц в предположении существования этого процесса. Образование твердого раствора, в этом случае, являлось подтверждением изначально пребывания частиц металлов в жидком состоянии, их слияния и последующей кристаллизации. В экспериментах использованы ниобий, содержащий 99,95 мас. % (Иртышского химико-металлургического завода) основного элемента и кадмий – 99,98 мас. %, полученный вакуумной дистилляцией из черного металла [8].

Скорость перемещения подложек относительно потоков плазмы –  $5 \cdot 10^{-2}$  м·с<sup>-1</sup>. Составом покрытия управляли изменением соотношения электрических мощностей, подаваемых на распыляющие ниобий и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству

распыленных металлов во время формирования покрытия. Суммарную толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов и их плотности, толщину субслоев кадмия и ниобия – делением суммарной толщины на количество проходов относительно потоков плазмы.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154051$  нм с графитовым монохроматором.

Таким образом, проведены эксперименты по определению размерности кластеров ниобия и кадмия для образования сплавов. На основании априорной информации и с учетом данных о системе тантал – кадмий [9] для определения критических размеров частиц выбрана система ниобий – кадмий вблизи ниобиевого края потенциальной диаграммы состояния. Условия и результаты формирования образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав покрытия, толщина субслоев и обнаруженные фазы

Толщина субслоев ниобия, нм	Толщина субслоев кадмия, нм	Фазовый состав
15,20	16,17	Nb + Cd
8,11	8,32	Nb + Cd
5,93	5,81	Nb + Cd
4,75	4,63	Nb + Cd
3,40	4,12	Аморфный Nb + Cd
2,15	3,19	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3326 \pm 0.0005$ нм
0,91	2,13	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3320 \pm 0.0004$ нм
5,61	1,25	Nb + Cd
3,51	1,46	Аморфный Nb + Cd
2,12	1,12	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3321 \pm 0.0002$ нм
1,23	2,13	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3325 \pm 0.0003$ нм
0,64	2,51	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3329 \pm 0.0005$ нм
0,64	10,17	Аморфный Nb + Cd
0,91	8,32	Аморфный Nb + Cd
1,23	5,81	Аморфный Nb + Cd
0,88	3,12	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3327 \pm 0.0006$ нм
0,96	2,13	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3322 \pm 0.0004$ нм
0,74	1,43	Тв. р-р Cd в Nb, $a=0.3320 \pm 0.0002$ нм

Примечание:  $a$  – параметр кубической кристаллической решетки.

**Обсуждение результатов.** В результате дифрактометрических исследований полученных образцов (таблица 3) установлено, что при критических размерах субслоев ниобия и кадмия менее 2,12-2,15 и 3,12-3,19 нм (соответственно) получен твердый раствор кадмия в ниобии с кубической структурой и средним параметром кристаллической решетки  $0,3324 \pm 0,0004$  нм. Образование твердого раствора при температурах 50-100 °С является подтверждением пребывания кластеров ниобия и кадмия в квазижидком состоянии и способностью к коалесценции частиц с образованием раствора кадмия в ниобии и последующей кристаллизации при достижении критического размера.

В связи с тем, что понижение температуры плавления ( $\Delta T$ ) малых частиц металлов в большинстве случаев достаточно хорошо описывается гиперболой:

$$\Delta T = k \cdot \frac{1}{2r}, K,$$

где:  $2r$  – размер частиц, м;  $k$  – коэффициент, К·м, были определены коэффициенты ( $k$ ) в уравнении понижения температуры плавления от массивных образцов ниобия и кадмия до 2,12 и 3,12 нм. Зависимости в этом случае приобретают вид:

$$\text{для ниобия} - \Delta T_{Nb} = 5,02 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{2r}, K,$$

$$\text{для кадмия} - \Delta T_{Cd} = 6,89 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{2r}, K.$$

Приведенные выражения позволяют оценить понижение температуры 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 ( $\Delta p = 2\sigma/r$ ) вследствие малой ее величины:

$$\Delta T = T_o - T = \frac{2\sigma T_o}{\Delta H \rho_s r},$$

где:  $T_o$  – температура плавления массивного образца, К;  $T$  – температура плавления (К) частицы радиусом  $r$ , м;  $\Delta H$  – теплота плавления на единицу массы, Дж/кг;  $\rho_s$  – плотность кристаллической частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав, Дж/м<sup>2</sup>;  $\sigma$  – тоже жидкой фазы на границе с паром.

Для расчетов величина теплоты плавления ниобия (27,61 кДж/моль) заимствована из

справочного издания [10], для кадмия – 5,98 кДж/моль [11], и пересчитана на размерность Дж/кг.

Отсюда оценочно рассчитано (для температур 50-100 °С) поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав, составившее для ниобия – 2,33-2,38 Дж/м<sup>2</sup>, для кадмия 0,28-0,34 Дж/м<sup>2</sup>.

**Выводы.** В результате проведенного исследования по определению критических размеров частиц ниобия и кадмия, полученных ионно-плазменным распылением, при получении сплава – твердого раствора кадмия в ниобии при низкой (50-100 °С) температуре установлено, что при формировании образцов кластерами ниобия менее 2 нм и кадмия менее 3 нм происходит коалесценция квазижидких образований.

Определены коэффициенты в гиперболической зависимости понижения температуры плавления от размера кристаллитов, равный для ниобия –  $5,02 \cdot 10^{-6}$ , для кадмия –  $6,89 \cdot 10^{-7}$  К·м. На основании уравнения Томсона без учета поправки Лапласа оценена величина поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав, составившая для ниобия – 2,33-2,38 Дж/м<sup>2</sup>, для кадмия 0,28-0,34 Дж/м<sup>2</sup>.

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

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Qingshan Fu, Yongqiang Xue, Zixiang Cui. Size - and shape - dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V.116. – P. 79-85. Doi:org/10.1016/j.jpcs.2018.01.018.
- 2 Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F., et al. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. Journal Applied Physics. – 2012. – V. 111. – № 4. – P. 043515 (1-4). DOI:org/10.1063/1.3686624.
- 3 Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. Solid State Communications. – 2011. – V. 151. – №. 3. – P. 229-233. DOI:org/10.1016/j.ssc.2010.11.025.
- 4 Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – № 2. – P. 248-253. DOI: org/10.1016/S1003-6326(09)60130-8.
- 5 Jiang H., Moon K., Dong H., et al. Size dependent melting properties of tin nanoparticles. Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 429. – № 4-6. – P. 492-496. DOI: org/10.1016/j.cplett.2006.08.027.

6 Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. Структура пленок ниобий-вольфрамовых сплавов, полученных напылением металлов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 11. – С. 61-66.

7 Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A. Tantalum-Cadmium Films Coating: Preparation, Phase Composition and Structure. // The Physics of Metals and Metallography. – 2015. – V. 116. – № 1. – P. 56-62. DOI: 10.1134/S0031918X15010123.

8 Володин В.Н., Баянжанова Ш.Т., Храпунов В.Е., Терликбаев М.А., Василец С.Г. Заводские испытания вакуумдистилляционного рафинирования кадмия с высоким содержанием примесей. // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – № 6. – С. 21-27.

9 Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. Всероссийский институт научной и технической информации РАН (Москва) – 1981. Вып. VI. ч.1. – 299 с.

10 Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А., Алимжан Б. Структура и фазовый состав напыленных пленок системы тантал-углерод. // Физика металлов и материаловедение. – 2016. – Т.117. – № 8. – С. 817-822. DOI: 10.7868/S0015323013020137.

11 Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. Москва: Техносфера, 2010. – 350 с.

## REFERENCES

1 Qingshan Fu, Yongqiang Xue, Zixiang Cui. Size - and shape - dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2018**. 116. 79-85. Doi:org/10.1016/j.jpccs.2018.01.018. (in Eng.).

2 Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F., et al. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *Journal Applied Physics*. **2012**. 111. 4. 043515 (1-4). DOI:org/10.1063/1.3686624. (in Eng.).

3 Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Communications*. **2011**. 151. 3. 229-233. DOI:org/10.1016/j.ssc.2010.11.025. (in Eng.).

4 Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by

chemical reduction synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2010**. 20. 2. 248-253. DOI:org/10.1016/S1003-6326(09)60130-8. (in Eng.).

5 Jiang H., Moon K., Dong H., et al. Size dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. **2006**. 429. 4-6. 492-496. DOI:org/10.1016/j.cplett.2006.08.027. (in Eng.).

6 Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Zhakanbaev E.A. *Struktura plenok niobij-vol'framovykh splyavov, poluchennykh napyleniem metallov* (Structure of films of niobium-tungsten alloys obtained by sputtering metals). *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya = Surface Investigation: X-ray, synchrotron and neutron studies*. **2014**. 11. 61-66. (in Russ.).

7 Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A. Tantalum-Cadmium Films Coating: Preparation, Phase Composition and Structure. *The Physics of Metals and Metallography*. **2015**. 116. 1. 56-62. DOI:10.1134/S0031918X15010123. (in Russ.).

8 Volodin V.N., Bayanzhanova Sh.T., Khrapunov V.E., Terlikbaev M.A., Vasilets S.G. *Zavodskie ispytaniya vakuumdistillyatsionnogo rafinirovaniya kadmiya s vysokim sodержaniem primesej* (Factory tests of vacuum-distillation refining of cadmium with a high content of impurities). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2005**. 6. 21-27. (in Russ.).

9 *Termicheskie konstanty veshchestv* (Thermal constants of substances). *Pod redaktsiej Glushko V.P. Vserossijskij institut nauchnoj i tekhnicheskoy informacii Akademii Nauk SSSR = All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the USSR Academy of Sciences*. **1972**. VI. 1. 370. (in Russ.).

10 Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A., Alimzhan B. *Struktura i fazovyy sostav napylyennykh plenok sistema tantal-uglerod* (Structure and Phase Composition of Sputtered Films of the Tantalum-Carbon System). *Fizika metallov i metallovedenie = The Physics of Metals and Metallography*. **2016**. 117. 8. 817-822. DOI:10.7868/S0015323013020137. (in Russ.).

11 Roduner Eh. *Razmernye ehffekty v nanomaterialakh* (Dimensional effects in nanomaterials). Moskva: Tekhnosfera, **2010**. 350. (in Russ.).

В.Н. ВОЛОДИН<sup>1,3</sup>, Ю.Ж. ТУЛЕУШЕВ<sup>3</sup>, А.В. НИЦЕНКО<sup>1,2</sup>, Н.М. БУРАБАЕВА<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан \*e-mail: nuri\_eng@mail.ru

<sup>2</sup> Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

## ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДАҒЫ УЛЬТРАДИСПЕРСТІ ТҮЙІРЛЕРМЕН НИОБИЙ МЕН КАДМИЙ ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУ КЕЗІНДЕГІ ӨЛШЕМДІК ӘСЕРІ

**Түйіндеме.** Бұрынғы жүргізілген зерттеулерге сүйене отырып, метал түйірлерінің өлшемінің кіші болған сайын олардың балқыту температурасының едәуір төмендеуінің анықталғаны көруге болады. Мұндай құбылыста термофлуктуациялық балқу әсері кезінде ультрадисперсті түйіршік квазисұйық күйінде болады, оның өлшемі ұлғайған жағдайда кей түйіршіктерде кристалдануы жүреді. Осындай қатар жүру кезінде және екі әр аттас металдардың

түйіршіктері квазисұйық жағдайында ұюы мүмкін және төмен температурада ерітінді пайда болуы мүмкін. Ниобий-кадмий жүйесі үшін мұндай зерттеулер осы уақытқа дейін болмаған. Төмен температураларда (50-100 °С) қорытпалардың пайда болуы үшін осындайда ниобий және кадмий түйіршіктерінің сын өлшемдерін анықтау қажет. Қорытылған қабат үлгілерін қалыптасу әдісі ниобий мен кадмийдің ион-плазмалық тозандатумен бірге олардың плазма ағындысына қарай қыздырылмаған тұрақты төсенділерге тұндыруында болады, жәнеде төмен қысымда әр металдың анықталған қалыңдығы болатын субқорытпа түрінде, сонымен қатар осы субқорытпалардың түйіршіктерінің өлшемдері дәйекті кішіреюмен жүреді. Осындай қорытпа – ниобиді кадмийдің қатты ерітіндісінің пайда болған кезде ниобийдің критикалық сынама өлшемдері 2,12-2,15 нм, кадмийдікі 3,12-3,19 нм болады. Кристаллиттердің өлшемдеріне байланысты балку нүктесінің төмендейдеуі гиперболалық тәуелділігіне қарай ниобий үшін  $5,02 \cdot 10^{-6} \text{ К} \cdot \text{м}$ , кадмий үшін  $6,89 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м}$  коэффициенттері анықталған. Балку температурасының төмендеуіне байланысты ( $\Delta T$ ) мынадай түрге ие: ниобий үшін  $-\Delta T_{Nb} = 2,51 \cdot 10^{-6} \cdot r^{-1}, \text{ К}$ , кадмий үшін  $-\Delta T_{Cd} = 3,44 \cdot 10^{-7} \cdot r^{-1}, \text{ К}$ , ондағы  $r$  – кіші бөлшектің радиусы, м. 50-100 °С температурадағы кристалл-балқыма үшін шекараларындағы беттік тартылуының бағалау өлшемі ниобий үшін  $2,33\text{-}2,38 \text{ Дж/м}^2$ , кадмий үшін  $0,28\text{-}0,34 \text{ Дж/м}^2$  құрады.

**Түйін сөздер:** ультрадисперсті түйіршіктер, ниобий, кадмий, балку, кристалдану, квазисұйық күй, термофлуктуациялық балку, қатты ерітінді, балқыма.

V. N. VOLODIN<sup>1,3</sup>, Yu. Zh. TULEUSHEV<sup>3</sup>, A. V. NITSENKO<sup>1,2</sup>, N. M. BURABAYEVA<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metallurgy and Ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan \*e-mail: nuri\_eng@mail.ru

<sup>2</sup> The Kazakh national research technical University after K.I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

#### **DIMENSIONAL EFFECT IN FORMING THE NIOBIUM ALLOY WITH CADMIUM ULTRADISPERSED PARTICLES WITH LOW TEMPERATURE**

**Abstract.** Previous studies have established a significant - a few hundred degrees lowering the melting point of metals with a decrease in particle size. Such a phenomenon is explained by the effect of thermofluctuation melting, in which the ultradisperse particle is in a quasi-liquid state, with an increase in the size of which up to some critical crystallization occurs. With the co-existence and contact of two unlike metal particles in a quasi-liquid state, they can coalesce to form a solution at a low temperature. Similar studies for the niobium-cadmium system are currently lacking. For the formation of alloys at low temperature (50-100 °С), it is necessary to determine the critical dimensions of niobium and cadmium capable of forming an alloy under these conditions. The method of formation of samples of alloy coatings consisted in ion-plasma sputtering of niobium and cadmium and their co-precipitation on non-heated substrates moving relative to the plasma streams in the form of sublayers of a certain thickness of each of the metals at low pressure and successively decreasing the sizes of the sublayer particles, in the preparation of an alloy-solid cadmium solution in niobium, the critical size of niobium clusters is 2.12-2.15 nm, cadmium is 3.12-3.19 nm. The coefficients in the hyperbolic dependence of the melting point decrease on the crystallite size, equal to  $5.02 \cdot 10^{-6}$  for niobium, and  $6.89 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м}$  for cadmium are determined. Dependences of the decrease in the melting temperature ( $\Delta T$ ) are as follows: for niobium  $\Delta T_{Nb} = 2.51 \cdot 10^{-6} \cdot r^{-1}, \text{ К}$ , for cadmium  $\Delta T_{Cd} = 3.44 \cdot 10^{-7} \cdot r^{-1}, \text{ К}$ , where  $r$  - is the radius of a small particle, m. The estimated value of the surface tension at the crystal-melt boundary for temperatures 50-100 °С was for niobium -  $2.33\text{-}2.38 \text{ J} / \text{m}^2$ , for cadmium  $0.28\text{-}0.34 \text{ J} / \text{m}^2$ .

**Key words:** ultrafine particle, niobium, cadmium, melting, crystallization, quasi-liquid state, thermofluctuation melting, solid solution, alloy.

Поступила 19.06.2018.