

(институт ядерной физики, г. алматы)

**твердые растворы и аморфные смеси  
в области станнидов ниобия**

**аннотация**

установлено существование стабильных твердых растворов и аморфных смесей в двойной системе ниобий-олово в области интерметаллических соединений равновесной диаграммы состояния. твердые растворы существуют до концентрации 26 ат.% sn, температурная граница изменяется с 650 до 400°с. область существования аморфных смесей ниобий-олово простирается до 52-53 ат. % sn, температурная устойчивость системы при этом понижается до 180°с.

**ключевые слова:** растворы аморфные, смеси интерметаллические, диаграммы, температура.

**кілт сөздер:** ерітінділер, аморфтық қоспалар, інтеметалдық, диаграммалар, температура.

**keywords:** solutions amorphous intermetallic mixture, charts, temperature.

принято считать, что фазовые диаграммы двойных систем определяются только физико-химическими свойствами входящих в них компонент, а область существования фазы на диаграмме не зависит от последовательности превращений при ее образовании. традиционное построение подобных диаграмм предполагает отслеживание изменения температуры при постоянной скорости нагрева или охлаждения образцов, смешение компонент в которых происходит при температурах выше порога активации возможных необратимых реакций. ответить в этом случае на вопрос о фактической растворимости компонент – то есть определить область существования твердых растворов - при этом не представляется возможным, поскольку возможные реакции, например, образования интерметаллических соединений, уже произошли необратимым образом. однако вопрос о существовании твердых растворов в области составов, соответствующих области гомогенности интерметаллидов, представляется важным как в научном, так и техническом плане.

в последнее время появился ряд работ, в которых с помощью метода механического сплавления (мс) в металлических системах [1] возможно образование аморфных фаз и пересыщенных твердых растворов, которые рассматриваются как метастабильные состояния.

соосаждение плазменно-распыленных ультрадисперсных частиц металлов позволяет произвести смешение компонент значительно ниже температурного порога реакции образования соединений. в связи с этим выполнены исследования, имеющие целью определение возможности существования упомянутых твердых растворов (тр), наличия

предполагаемых температурной и концентрационной границ их устойчивости. в качестве объекта исследования выбрана хорошо изученная система nb-sn, имеющая большой теоретический интерес и прикладное значение в области сверхпроводников.

методика приготовления образцов изложена авторами в работах [2,3]. при этом учтен рост пленки по островковому механизму, что обеспечивает перемешивание исходных компонент бездиффузионным методом. в экспериментах использованы ниобий, содержащий 99,95 мас.% основного элемента и олово – 99,99 мас. %. изготовлены 10 пленочных образцов системы nb-sn в интервале концентраций 5,0-56,7 ат.% sn.

**для изучения температурной стабильности тр образцы покрытий подвергали изохронному отжигу в вакуумной печи при давлении  $1 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-2}$  па в течение 1 часа при каждом температурном шаге в пределах интервала существования твердых растворов до фазового перехода тр в интерметаллическое соединение. поддержание температуры осуществляли с точностью  $\pm 2^\circ\text{c}$ .**

структурные исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре с кобальтовым излучением ( $\lambda_{\text{к}\alpha} = 0,179021$  нм) и графитовым монохроматором.

при одновременном соосаждении ультрадисперсных частиц ниобия и олова получены тр на основе ниобия с концентрациями олова, значительно превышающими предел растворимости на существующих фазовых диаграммах (табл. 1).

таблица 1 – параметр решетки ( $a$ ) тр с изменением концентрации олова

sn, ат.%	0	5,0	7,3
$a$ , нм	$0,3303 \pm 0,0004$	$0.3315 \pm 0.0004$	$0.3319 \pm 0.0004$
sn, ат.%	12,7	19,3	25,5
$a$ , нм	$0.3329 \pm 0.0005$	$0.3340 \pm 0.0005$	$0.3352 \pm 0.0006$

параметр решетки ниобия монотонно изменяется от  $0,3303 \pm 0,0004$  нм у чистого ниобия до  $0.3352 \pm 0.0006$  нм при 25,5 ат. % sn. полученные растворы превышают предельно достижимую по методу кристаллизации из сплава концентрацию sn в 14 раз.

превышение концентрации sn в ниобии более 26 ат. % переводит систему в аморфное состояние (ас), что может быть вызвано достижением предельного решеточного давления, приводящего к разрушению кристаллической решетки матрицы. область существования ас в указанных системах простирается до 52-53 ат.% sn, превышение этой концентрации сопровождается выделением фазы sn.

полученные тр являются устойчивыми до температурного порога реакции образования интерметаллических соединений. так покрытие nb-sn с концентрацией sn 11,5 ат.% сохранило структуру тр после цикла изохронных термообработок при 400, 450, 500, 550, 600 и лишь при  $650^\circ\text{c}$  отмечено начало образования фазы  $\text{nb}_3\text{sn}$ . повышение

температуры сопровождается изменением параметра решетки (табл.2) в сторону его уменьшения.

таблица 2 – изменение параметра решетки тр nb-11,5 ат.% sn с температурой отжига

Т, °С	400	500	600	650
$a_{\text{ср. нм}}$	$0,3341 \pm 0.0005$	$0,3335 \pm 0.0005$	$0,3330 \pm 0.0005$	$0,3319 \pm 0.0004$

после термообработки при 650°С в течение 1 часа отмечено образование фазы интерметаллида nb<sub>3</sub>sn и скачкообразное уменьшение параметра вследствие обеднения тр оловом, переходящим в фазу nb<sub>3</sub>sn. тр олова в ниобии, содержащий 19,3 ат.% sn, сохраняет устойчивость до температуры 500°С, после чего также начинается образование интерметаллида nb<sub>3</sub>sn.

увеличение концентрации олова в тр с 5,0 до 27,5 ат.% приводит к понижению температуры устойчивости системы с 650 до 400 °С. при этом наблюдается область сосуществования тр и вновь образующейся фазы интерметаллида nb<sub>3</sub>sn. так для состава с 11,5 ат.% sn указанная область находится в интервале 500-750°С. причем из-за нехватки олова в указанном составе фаза интерметаллида сосуществует в этом случае с ниобием, а при 42 ат.% sn в исходной системе отмечено уже выделение олова в отдельную фазу в присутствии nb<sub>3</sub>sn.

изменение концентрации олова в ас до 45 ат.% приводит к резкому понижению температурной стабильности системы, остающейся практически постоянной до 56,7 ат.%, температура в этом случае не превышает 180°С. в системе, состав которой соответствует 56,7 ат.%, при 200°С установлено начало фазообразования nbsn<sub>2</sub>, завершение которого соответствует 450°С. при отжиге ас с 45 ат.% sn с 250°С начинается выделение фазы nbsn<sub>2</sub>, причем с повышением температуры до 450°С ас распадается на смесь интерметаллидов nb<sub>6</sub>sn<sub>5</sub> и nbsn<sub>2</sub>.

в интервале концентраций олова 25,5-31 ат.% в ас температура начала выделения фазы nb<sub>3</sub>sn остается постоянной, равной 450 °С. завершение фазообразования nb<sub>3</sub>sn из ас соответствует температуре 500 °С с получением интерметаллида, параметр решетки которого больше табличного. повышение температуры отжига для тр с 25,5 ат.% sn до 750 °С сопровождается появлением фазы nb<sub>6</sub>sn<sub>5</sub> вследствие уменьшения параметра решетки nb<sub>3</sub>sn до табличного и выделения избыточного по отношению к стехиометрическому олова.

ближняя на диаграмме к ниобию часть области ас, содержащая 27,5 ат.% sn, стабильна до температуры 380°С, выше которой наблюдается непосредственное образование фазы nb<sub>3</sub>sn. полный переход ас этой концентрации в интерметаллид завершается при 550°С.

выявленная таким образом зависимость температурного порога стабильности твердых растворов олова в ниобии и ас от концентрации олова дает возможность приблизительно ограничить область существования тр и ас на фазовой диаграмме [4-6] в области существования интерметаллических соединений (рис.1).

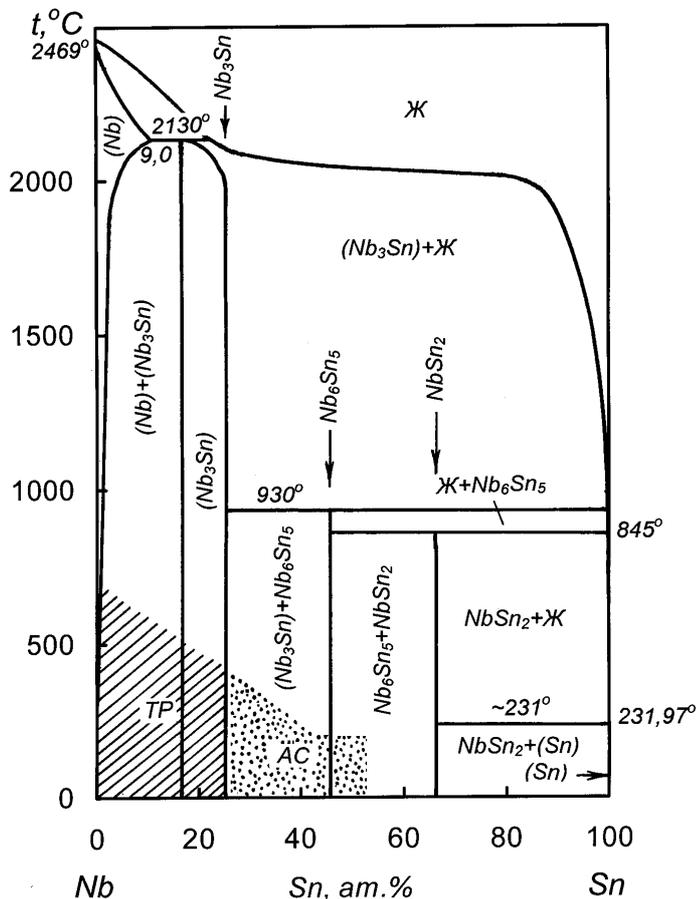


рисунок 1 – фазовая диаграмма ниобий-олово:

тр-твердые растворы; ас – аморфные смеси

из изложенного следует, что непосредственное тем или иным способом формирование тр и ас при отсутствии градиента концентрации по всему объему покрытия позволяет получить фазы, ранее не наблюдаемые при построении фазовых диаграмм. следует отметить, что авторы не ставили целью определение точных границ указанной области тр и ас, однако и приближенные значения позволяют говорить о концентрационной и температурной (в определенных пределах) стабильности металлических систем, полученных ионно-плазменным осаждением.

таким образом, показано несоответствие известным фазовым диаграммам области существования твердых растворов олова в ниобии, полученных соосаждением ультрадисперсных частиц субнанометрового размера. установлено понижение

термического порога инициирования реакции синтеза интерметаллидов со структурным типом  $a15$  для  $Nb_3Sn$  на  $350-400^\circ C$ .

## литература

1 чердынцев в.в., калошкин с.д., томилин и.а. и др. фазовый состав и особенности структуры механосплавленных железомарганцевых сплавов // фмм. 2002. т.94. вып.4. с.80-86.

2 тулеушев а.ж., тулеушев ю.ж., володин в.н. синтез пленок плюмбида ниобия  $Nb_3Pb$  при пониженной температуре // фмм. 2002. т.94. вып.4. с.77-79.

3 тулеушев а.ж., тулеушев ю.ж., володин в.н. механизм понижения температуры синтеза сверхпроводящих покрытий на основе ниобия // фмм. 2002. т.94. вып.5. с.74-79.

4 charlesworth j. p., macphail i., madsen p.e. experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies // j. mater. sci. 1970. v.5. n 7. p.580-603.

5 барабаш о.м., коваль ю.н. кристаллическая структура металлов и сплавов. киев. наукова думка. 1986. с.175.

6 диаграммы состояния двойных металлических систем. под ред. лякишева н.п., м.: машиностроение. 2001. т.3. кн.1. 872 с.

## references

1 cherdyntsev v.v., kaloshkin s.d., tomlin i.a. etc. the phase composition and structural features of mechanical alloying ferromanganese alloys // fiz. 2002. t.94. issue 4. p.80-86.

2 tuleushev a.zh., tuleushev yu.zh., volodin v.n. synthesis of niobium films plyumbida  $Nb_3Pb$  in cold // fmm. 2002. t.94. issue 4. p.77-79.

3 tuleushev a.zh., tuleushev yu.zh., volodin v.n. the mechanism of reducing the synthesis temperature superconducting coatings on niobium // fmm. 2002. t.94. issue 5. p.74-79.

4 charlesworth j. p., macphail i., madsen p.e. experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies // j. mater. sci. 1970. v.5. n 7. p.580-603.

5 barabash o.m., koval yu.n. the crystal structure of metals and alloys. kiev. dumka. 1986. p.175.

6 diagrams of binary metallic systems. ed. lyakisheva np, mashinostroenie. 2001. v.3. book 1. p.872.

## резюме

в.н. володин, ю.ж. төлеушев, е.а.жақанбаев

(ядролық физика институты, алматы қ.)

ниобийдің стannиттері аймағындағы қатты ерітінділер және  
аморфтық қоспалар

тепе-теңдік диаграмма күйінің металаралық қосылыстары аймағында ниобий-қалайы қосарлы жүйесіндегі тұрақты қатты ерітінділер мен аморфтық қоспалардың болуы анықталған. қатты ерітінділер 26 ат.% 8п концентрацияға дейін болады, температуралық шекарасы 650 бастап 400°с дейін өзгереді. ниобий-қалайының аморфтық қоспаларының болу аймағы 52-53 ат. % 8п дейін созылады, бұл жағдайда жүйенің температуралық тұрақтылығы 180°с дейін төмендейді.

**кілт сөздер:** ерітінділер, аморфтық қоспалар, интерметалдық, диаграммалар, температура.

**summary**

*v.n. volodin, yu.zh. tuleushev, e.a. zhakanbaev*

(institute of nuclear physics, almaty)

solid solutions and amorphous mixtures in area of niobium stannides

the presence of stable solid solutions and amorphous mixtures in the binary niobium-tin system was established in the area of intermetallic compounds of the equilibrium diagram. the solid solutions exist to the concentration 26 at.% sn, the temperature limit changes from 650 to 400°c. the area of amorphous niobium-tin mixtures presence extends up to 52-53 at.% sn, the temperature stability of the system in this case is reduced to 180°c.

**keywords:** solutions amorphous intermetallic mixture, charts, temperature.

*поступила 14.01.2013 г*