

(Институт ядерной физики Министерства индустрии и новых технологий РК)

## **СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ БЕТА-ТАНТАЛА С МЕДЬЮ В ПЛЕНКАХ**

*(Представлена академиком НАН РК Э.Г.Боос)*

### **Аннотация**

Установлено межузельное размещение атомов меди в решетке бета-тантала при формировании сплавов соосаждением ультрадисперсных частиц тантала и меди, полученных распылением в плазме низкого давления. Прослежено изменение химической стойкости, электрохимического потенциала и электрического сопротивления сплавов в зависимости от концентрации меди в сплаве. Прослеживается изменение свойств в соответствии со структурой сплавов. Присутствие меди в сплаве способствует кратному упрочнению материала по сравнению с чистым танталом.

**Ключевые слова:** бета-тантал, медь, сплав решетка, коррозия, потенциал, электросопротивление, твердость.

**Тірек сөздер:** бета-тантал, мыс, қорытпа, тор, коррозия, әлеует, электркедергі, қаттылық.

**Keywords:** beta-tantalum, copper, alloy, lattice, corrosion potential, electrical resistance, hardness.

Ранее [1] авторами соосаждением ультрадисперсных частиц распыленных в плазме низкого давления тантала и меди получены твердые растворы - сплавы во всем интервале концентраций компонентов и прослежено изменение параметров тетрагональной кристаллической решетки. Растворы на основе тантала до 1 ат. % Cu являются растворами меди в  $\alpha$ - модификации тантала, при концентрации меди более указанной - модификациями твердых растворов  $\beta$ -Та с монотонно изменяющимися параметрами тетрагональной решетки  $a$  и  $c$ , при этом параметр  $a$  проходит максимум при концентрации меди около 25-27 ат.%, параметр  $c$  - минимум при 30-40 ат. % Cu, максимальный объем элементарной ячейки  $\beta$ -Та соответствует 30 ат. % Cu.

Из [2] известно, что радиус атома Ta равен 0.1626 нм, Cu – 0.1413 нм, то есть образование раствора замещения должно сопровождаться уменьшением параметров решетки  $\beta$ -Ta. Обратное изменение размеров ячейки свидетельствует о междуузельном размещении атомов Cu в решетке Ta. О междуузельном размещении атомов Ta в решетке  $\beta$ -Ta говорится в работе [3]. Зависимость  $a$  и  $c$  от концентрации меди до экстремумов дает основание предполагать размещение атомов меди в плоскостях (001) решетки  $\beta$ -Ta. Дальнейшее увеличение количества атомов меди приводит к размещению их вне плоскости (001) - в объеме элементарной ячейки. По программе CaRine [4] произведен расчет размещения атомов меди в решетке  $\beta$ -тантала, в результате которого показано, что для состава 53 ат. % Cu + 47 ат. % Ta наиболее плотная упаковка атомов в элементарной ячейке достигается в том случае, когда атомы меди в виде линейных цепочек, размещенных в каналах структуры  $\beta$ -тантала, находятся друг от друга на расстояниях, характерных для межплоскостных расстояний  $d_{111}$  меди. Общий вид элементарной ячейки  $\beta$ -Ta с 53 ат. % меди, приведен на рис. 1.

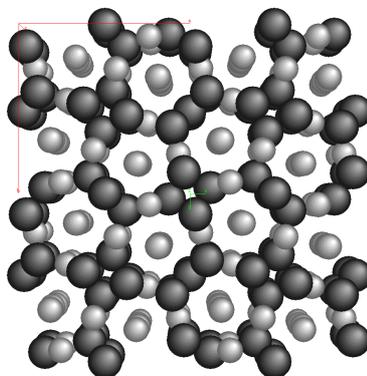


Рисунок 1 – Общий вид в направлении [001] элементарной ячейки  $\beta$ -Ta с 53 ат. % меди.

Светлые шары – атомы меди, темные шары – атомы тантала

*Коррозионная стойкость сплавов тантал-медь.* Исходя из коррозионной стойкости тантала растворы из бета-тантала должны наследовать свойства матричного элемента. В связи с этим проведены исследования по определению кислотостойкости полученных покрытий выдержкой образцов в растворе разбавленной (1:1) азотной кислоты в течение 24 часов. В результате установлено, что твердые растворы меди в  $\beta$ -Ta до концентрации 60,9 ат.% Cu являются стойкими в сильно агрессивной среде (рис. 2). Для составов покрытий в интервале концентраций 66,6 – 73,7 ат.% Cu отмечено незначительное взаимодействие с раствором и образование очагов повреждений. Последующее увеличение содержания меди сопровождается снижением стойкости покрытия и образованием сквозных повреждений, что хорошо видно на снимке поверхности образца с 82,4 ат.% Cu. Здесь же видны остатки продуктов взаимодействия (светлые участки) составляющих компонентов покрытия с азотной кислотой. Проведенные для сравнения испытания растворения медного покрытия идентичной толщины показали время растворения, равное 2-3 сек.

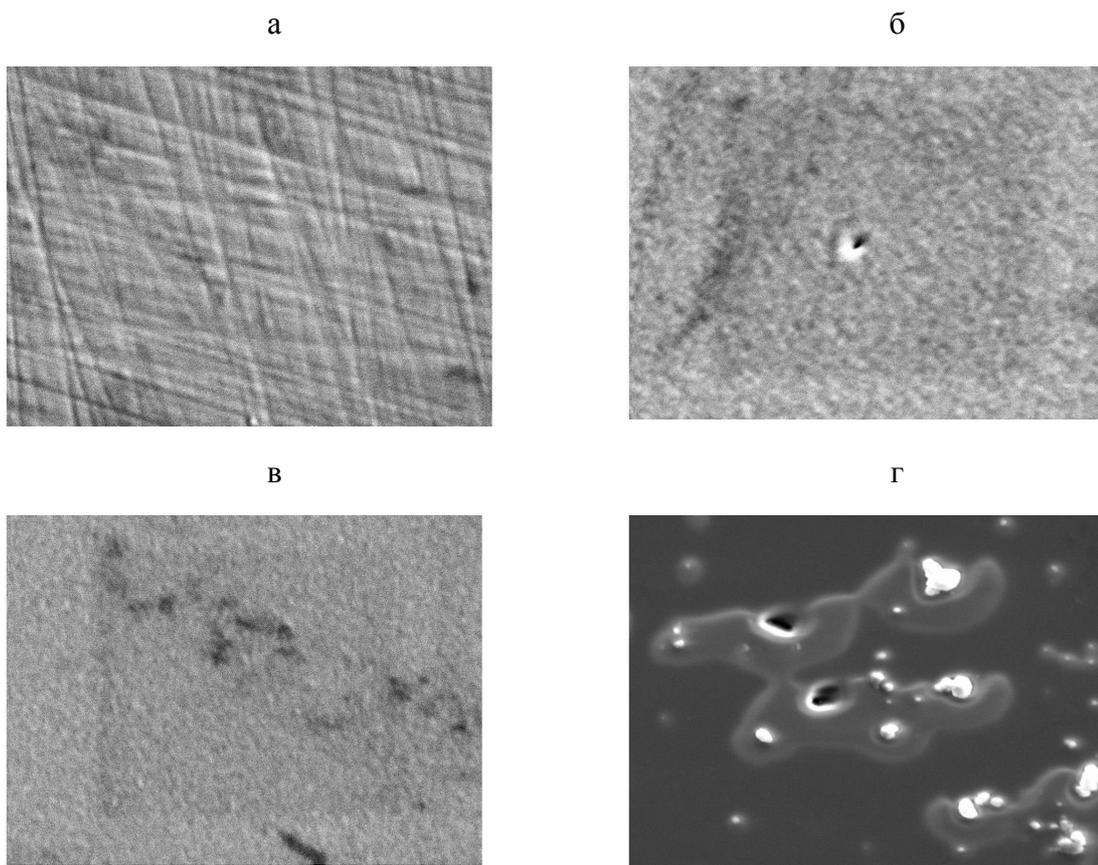


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки покрытий сплавов  $\beta$ -Ta-Cu после травления в течении 24 часов:

а – при концентрации Cu 60,6 ат.%; б -66,6 ат. %; в -73,9 ат.%; г-82,4 ат.%. Увеличение  $\times 4000$ .

*Потенциометрические измерения* во всем интервале составов сплавов проведены в электрохимической ячейке с хлор-серебряным электродом в титрованных растворах  $H_2SO_4$  и  $CuSO_4$  с концентрацией 0,1 моль/л. Измерения показали (рис. 3) наличие минимумов на кривых зависимости потенциала от концентрации при 73,7 ат.% Cu, что достаточно хорошо соответствует определенному ранее порогу кислотостойкости и связано с изменением энергии связи и размещения атомов меди в решетке  $\beta$ -Ta при переходе твердых растворов на основе тантала к твердым растворам на основе меди.

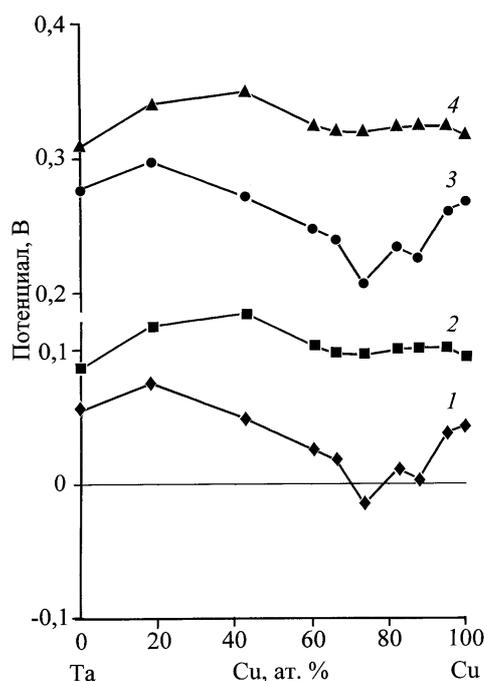


Рисунок 3 – Зависимость электрохимического потенциала от концентрации меди в сплавах: 1,3 - в растворах  $\text{CuSO}_4$ ;

2 – тоже в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3,4– хлор –серебряный электрод; 1,2 – пересчет на водородный потенциал.

При этой концентрации происходит полное заполнение максимально возможным числом атомов меди междоузельного пространства элементарной ячейки  $\beta$ -тантала и начало размещения атомов меди в узлах его кристаллической решетки.

*Электрическое сопротивление* измерено для сплавов во всем интервале концентраций системы при комнатной температуре (297 К) и температуре жидкого азота (77 К) четырехзондовым методом.

Результаты измерения электросопротивления образцов тантал-медных покрытий приведены на рис. 4. Удельное электросопротивление растет при увеличении концентрации меди в составе покрытия от 0 до 20 ат.%, при этом зафиксирован очень низкий термический коэффициент электросопротивления, поскольку удельное сопротивление при комнатной температуре и при температуре 77 К практически совпадают.

Удельное сопротивление образца системы тантал-медь с концентрацией меди 60,9 ат. % толщиной 1,5 мкм при комнатной температуре  $0,55 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{м}$ , а при температуре жидкого азота –  $0,48 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{м}$ , температурный коэффициент данного покрытия в указанном температурном интервале составляет  $63,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что почти на порядок меньше температурных коэффициентов тантала и меди, равных соответственно  $\alpha_{\text{Ta}} = 382 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_{\text{Cu}} = 433 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Так как величина электросопротивления зависит от взаимодействия электронов с узлами кристаллической решетки (электрон-фононное взаимодействие) и взаимодействия электронов с дефектами решетки, то из малой зависимости сопротивления от температуры и большой зависимости его от концентрации меди можно сделать вывод о том, что при концентрации меди до 20 ат.% атомы меди в кристаллической решетке  $\beta$ -тантала размещаются в междоузлиях его решетки, образуя точечные дефекты. Дальнейшее увеличение концентрации меди приводит к уменьшению удельного сопротивления исследуемых образцов, но до величины удельного сопротивления, соответствующего электросопротивлению чистого тантала. Сопротивление тантал-медных покрытий падает только до концентрации меди ~80 ат.%, что свидетельствует о размещении меди в междоузлиях решетки  $\beta$ -тантала сначала в атомном, а затем в кластерном виде. Только при концентрации меди > 80 ат.% медь начинает выделяться в отдельную фазу, что согласуется с приведенными ранее данными о кислотостойкости тантал-медных покрытий.

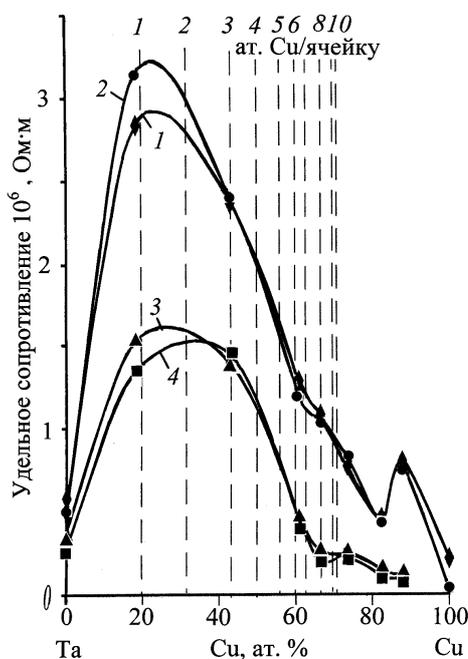


Рисунок 4 – Зависимость удельного электросопротивления сплавов от концентрации меди:

1,2 – исходные образцы; 3,4 после отжига при 400оС; 1,3 при комнатной температуре; 2,4 -при 77К

*Измерение твердости* пленочного самонесущего покрытия (фольги) выполнено с образцами с концентрацией меди 75,3 ат. % и толщиной 13 мкм. Образец тантал-медной фольги после напыления легко отслоился от поликоровой подложки, на которую производилось напыление. Один из образцов тантал-медной фольги перед измерениями

был отожжен при температуре 475°C для снятия напряжений, которые могли возникнуть в фольге при напылении. Измерения произведены на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г и размещении образца во избежание прогиба на полированной пластине из нержавеющей стали. В результате измерений для необожженного образца твердость (по Бринелю) составила НВ=5194 МПа, после отжига НВ= 4214 МПа, при табличной твердости тантала НВ=2250 МПа. То есть твердость исходного образца, определенная вдавливанием, более чем в два раза больше чем у чистого тантала, после нормализующего отжига – в 1,87 раза, что сравнимо с твердостью высокопрочной стали 35ХГСА, у которой НВ=4100-4500 МПа.

Таким образом, установлено междоузельное размещение атомов меди в матрице бета-тантала вначале в виде атомов, а затем, по мере увеличения концентрации, в виде кластеров. Пленочные сплавы бета-тантала с медью до концентрации 60 ат. % Cu химически устойчивы в сильно агрессивной среде (разбавленной азотной кислоты). Для сплавов системы отмечен очень низкий термический коэффициент электросопротивления, причем концентрационная зависимость последнего коррелирует с таковой для процесса коррозии, что свидетельствует о структурной природе эффектов. Полученные сплавы в пленках отличаются повышенной твердостью по отношению к исходному танталу.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н, Жаканбаев Е.А. Наноразмернолегированные медью покрытия из бета-тантала:получение, структура и свойства // ФММ. 2013. Т.114. №7. С.625-632.

2 Кан Р.У., Хаазен П. Физическое металловедение. М.: Metallurgija, 1987, Т.1, С.477-478.

3 Arakcheeva A., Chapius G., Grinevich V. The self-hosting structure of  $\beta$ -Ta // Acta cryst. 2002. V. 58 B. C.1-7.

4 CARINE CRYSTALLOGRAPHY V.3.0. Software CaRIne Crystallography, attn : Mr Cyrille Boudias, 17, rue du Moulin du Roy, 60300 SENLIS, FRANCE.  
<http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr>

## REFERENCES

1 Tuleushev Ju.Zh., Volodin V.N, Zhakanbaev E.A. Nanorazmernolegirovannye med'ju pokrytija iz beta-tantala:poluchenie, struktura i svojstva // FMM. 2013. T.114. №7. S.625-632.

2 Kan R.U., Haazen P. Fizicheskoe metallovedenie. M.: Metallurgija, 1987, T.1, S.477-478.

3 Arakcheeva A., Chapius G., Grinevich V. The self-hosting structure of  $\beta$ -Ta // Acta cryst. 2002. V. 58 B. C.1-7.

4 CARINE CRYSTALLOGRAPHY V.3.0. Software CaRIne Crystallography, attn : Mr Cyrille

*В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев, Е.А. Жақанбаев*

(ҚР индустрия және жаңа технология министрлігінің Ядролық физика институты)

## ҮЛДІРЛЕРДЕГІ МЫСТЫ БЕТА-ТАНТАЛ ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ КЕЙБІР ҚАСИЕТТЕРІ

### Резюме

Төмен қысымды плазмада тозандатумен алынған тантал мен мыстың ультрадисперстік бөлшектерін бірге тұнбалаумен қорытпалардың қалыптасуы кезінде бета-тантал торында мыс атомдарының түйінаралық орналасуы анықталды. Қорытпада мыстың концентрациясынан тәуелді қорытпалардың химиялық бекемдігінің, электрхимиялық әлеуетінің және электрлік кедергісінің өзгеруі бақыланды. Қорытпалардың құрылымымен сәйкес қасиеттерінің өзгерісі бақыланып отыр. Қорытпада мыстың болуы таза танталмен салыстырғанда материалдың еселі беріктенуіне мүмкіндік туғызады.

**Тірек сөздер:** бета-тантал, мыс, қорытпа, тор, коррозия, әлеует, электркедергі, қаттылық.

*В. Н. ВОЛОДИН, Ю. Ж. ТУЛЕУШЕВ, Е.А. ЖАҚАНБАЕВ*

(Институт ядерной физики Министерства индустрии и новых технологий РК)

## СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ БЕТА-ТАНТАЛА С МЕДЬЮ В ПЛЕНКАХ

### Summary

The interstitial location of copper atoms was established in the beta-tantalum lattice during alloys formation by co-precipitation of ultra-disperse particles of tantalum and copper, produced

by sputtering in the low pressure plasma. The change of chemical resistance, electrochemical potential and electric resistance of the alloys was traced depending on the concentration of copper in the alloy. There is evidence of properties change in accordance with the alloys structure. The presence of copper in the alloy promotes multiple hardening of the material compared to the pure tantalum.

**Keywords:** beta-tantalum, copper, alloy, lattice, corrosion potential, electrical resistance, hardness.

*Поступила 03.09.2013 г.*