

структур, а також те, що одночасно зменшуються величини паразитних резисторів і конденсаторів із-за зменшення перекриття, дана технологія займе також своє достатнє місце в субмікронній технології (<1 мкм) з локальною діелектричною ізоляцією.

*It has been elaborated the submicronic technology of high-voltage bipolar and Bi-CMOS large integrated circuits based on three-layers silicon epitaxial (p<sup>-</sup>-n<sup>-</sup>-n<sup>+</sup>) with local dielectric isolation.*

1. Новосядлий С.П. Технология формирования высококачественных кремниевых эпитаксиальных структур //Технология и конструирование в электронной аппаратуре –1998. – № 3–4. – С.23–26.
2. Novosiadlyi S., Mychalchuk M., Fedasyuk D. Basic Principles and Elements of Highly Effective System Technology of VLSI Microelectronics //Proceedings of the 6-th International Conference “Mixed Design of Integrated Circuits and Systems MIXDES-99” Krakov, Poland. – 1999. – P.267–270.
3. Патент 11378 (UA) MKU НОІЛ 21:205. Спосіб виготовлення кремнієвих епітаксійних структур /Новосядлий С.П., Бірновий Б.І. (Україна), №4471683: опубл.25.12.1996, бюл.№4. – 1с.

**Басістий П.В., Бачинський Ю.Г., Дідора Т.Д., Федоров В.В.**

## **ВПЛИВ ВОДНЮ НА ФОРМУВАННЯ БЛИЖНЬОГО АТОМНОГО ПОРЯДКУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ni-Mo(W)-Re.**

*Досліджено вплив легування ренієм та водневої обробки на властивості сплавів системи Ni-Mo та Ni-W. Виявлено, що розчинення водень стимулює процес створення впорядкованих фаз, тобто шляхом підбору умов водневої обробки можна неспрямовано керувати фізико-механічними властивостями сплавів системи Ni-Mo(W)-Re.*

Дослідження процесів атомного впорядкування має важливе значення при розробці нових конструкційних матеріалів, оскільки необхідного рівня їх фізико-механічних властивостей можна досягнути не додатковим легуванням, а цілеспрямовано змінюючи фазово-структурний стан сплавів хіміко-термічною обробкою. В останній час інтенсивно розвиваються роботи, спрямовані на створення водневих технологій керування властивостями металів та сплавів. В їх основу покладені закономірності впливу водню на кінетику фазових перетворень – поліморфізм, гідридуотворення, атомне впорядкування. Зокрема, показано [1], що термічна обробка у водні прискорює процес формування впорядкованих атомних надструктур і збільшує ступінь дальнього атомного порядку в бінарних сплавах систем Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Mo і т.д., що використовується для керування їх магнітними і

міцнісними властивостями. Однак, у випадку багатокомпонентних сплавів, де атомне впорядкування обмежується утворенням лише ближнього атомного порядку, його взаємозв'язок з втіленим воднем, за винятком впливу фазоутворення на водневу проникність [2], практично не вивчався.

Сплави систем Ni-Mo і Ni-W є основою для створення багатьох конструкційних матеріалів і широко використовуються в сучасній техніці. Їх властивості в значній мірі визначаються особливостями формування структури в процесі виплавки та термообробки і залежать від об'ємного вмісту впорядкованих фаз типу  $DO_{22}$  -  $Ni_3Mo(W)$  і  $DIa$  -  $Ni_4Mo(W)$ . Для підвищення пластичності і зварюваності ці сплави легують ренієм, який здійснює унікальний вплив - одночасно підвищує міцність та пластичність [3]. Необхідно відмітити, що в результаті такого легування вміст компонентів відрізняється від стехіометричного для впорядкованих фаз. Для таких систем найбільш характерним фазовим перетворенням є утворення певного типу ближнього (локального) атомного порядку з відповідними морфологічними і структурними особливостями [4]. В цьому випадку можна говорити лише про формування і розподіл впорядкованих мікрообластей, які можуть бути як рівноважними, так і метастабільними, і тому їх утворення неоднозначно впливатиме на властивості сплаву. З метою визначення закономірностей впливу водню на кінетику утворення ближнього атомного порядку нами вивчені особливості зміни водневої проникності, фізичних і міцнісних властивостей трійних сплавів системи Ni-Mo(W)-Re, хімічний склад яких приведений в табл. 1.

**Таблиця 1.**  
*Хімічний склад досліджуваних сплавів.*

Сплав	Ni	Mo	W	Re	Домішки
NiMoRe 15-10	Осн.	15,6	-	9,85	<0,12
NiWRe 15-15	Осн.	-	15,2	14,87	<0,12
NiWRe 20-10	Осн.	-	20,4	10,12	<0,12

### **Методика експерименту.**

Для визначення температурного інтервалу протікання фазових перетворень в сплавах системи Ni-Mo(W)-Re вивчали фізичні властивості (електроопір на змінній струмі, термо-ЕРС, густину і модуль Юнга), а також вимірювали дифузійні параметри водню в інтервалі температур 573-1273 К.

Електроопір вимірювали на змінній струмі з застосуванням автоматизованого компенсатора [5], що дозволяє отримати неперервні залежності зміни цієї характеристики від температури і часу проведення

експерименту. Модуль Юнга визначали динамічним методом за резонансною частотою коливань зразка при механічних та електростатичних збудженнях [6]. Зміну густини вивчали методом гідростатичного зважування.

Водневу проникність і коефіцієнт дифузії водню вимірювали методом Беррера в одному експерименті на об'єметричній установці з автоматизованим манометром Мак-Леода [7]. Зміну границь міцності, текучості і пластичності сплавів після термообробки у вакуумі і дифузійно очищенім водні ( $10^{-5}$  Па) вивчали на установці ИМАШ Ала-Тоо (20-75).

### Результати досліджень та їх обговорення.

Вивчення дифузійних параметрів водню в досліджуваних сплавах показало, що їх воднева проникність практично однакова і описується двома експоненціальними залежностями:

в інтервалі температур 1273-873 К

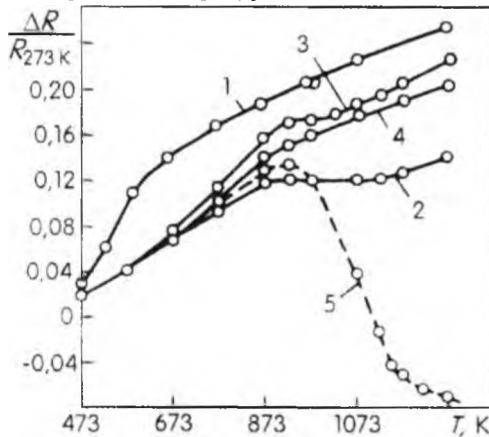


Рис. 1. Температурні залежності електроопору нікелю (1) і сплавів Ni-Mo-Re 15-10 (2), Ni-W-Re 15-15 (3), Ni-W-Re 20-10 (4) і Ni-Mo 15 (5).

$$P(\text{моль} / \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = (5,2 + 0,6) \cdot 10^{-7} \cdot \exp[-(6,4 \pm 0,2) \text{кДж/моль} / RT],$$

при температурах 873-573 К

$$P(\text{моль} / \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = (5,4 - 0,4) \cdot 10^{-8} \cdot \exp[-(4,8 \pm 0,2) \text{кДж/моль} / RT].$$

Наявність злому при одній і тій же температурі вказує на однакову фізичну природу протікання фазових перетворень. Оскільки компоненти, які входять в склад досліджуваних сплавів, ніяких фазових перетворень в інтервалі 673-1273 К не терплять, а в бінарних системах Ni-Mo і Ni-W можливе утворення впорядкованих структур, то найбільш

ймовірною причиною появи аномалії водневої проникності є перехід порядок-безпорядок в розміщенні атомів по вузлах ґратки.

Для перевірки цього твердження використовували метод електропровідності. Як випливає з отриманих результатів (рис.1), хід температурних залежностей електроопору при нагріві до 873 К (криві 2-4) носять майже лінійний характер і не відрізняються від залежності, отриманої раніше [1] для сплаву Ni + 15%Mo (крива 5). Дальший нагрів приводить до появи перегинів, температурне положення яких співпадає з аномалією водневої проникності. Крім того, на залежності електроопору сплаву Ni-Mo-Re 15-10 в області температур 873-1023 К появляється плато (крива 2), яке звужується при переході до сплаву Ni-W-Re 15-15 (крива 3). При цьому положення високотемпературного перегину зміщується від 1023 до 973 К. Зміна концентрації легуючих елементів в сплаві Ni-W-Re 20-10 у порівнянні з Ni-W-Re 15-15 приводить до повного пропадання області плато (крива 4) і монотонного росту електроопору вище 873 К.

Співпадання деяких критичних температур фазових перетворень (рис.1) дозволяє судити про характер процесів, які відбуваються в ірїйних сплавах,

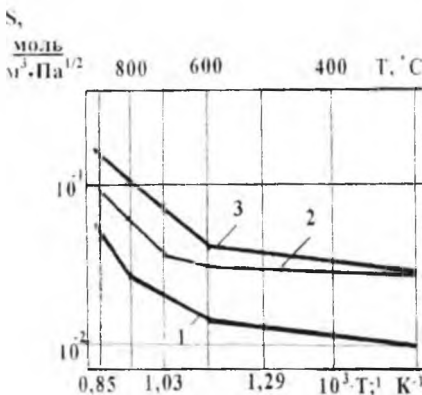


Рис 2а. Політерми розчинності водню в сплавах Ni-Mo-Re 15-10 (1), Ni-W-Re 15-15 (2) і Ni-W-Re 20-10 (3).

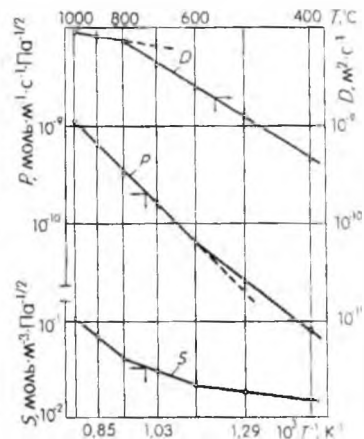


Рис. 2б. Температурні залежності дифузійних параметрів водню у сплаві Ni-15%Mo-10%Re

використовуючи результати вивчення бінарної системи Ni-Mo [1]. Так, зниження електроопору сплаву Ni + 15%Mo (крива 5) викликано утворенням і ростом зародків впорядкованих фаз Ni<sub>13</sub>Mo і Ni<sub>4</sub>Mo, а також підвищення середнього ступеня атомного порядку, а виявлений

вище 1073 К злом відображає розпад структури  $Ni_4Mo$ , внаслідок чого підвищується концентраційна неоднорідність металічної матриці і зростає електроопір. Ослаблення ефекту зниження електроопору та звуження температурної області плато, які спостерігаються при переході до трьохкомпонентної системи, обумовлені, на наш погляд, впливом ренію на процеси атомного впорядкування.

Дослідження поведінки втіленого в сплавах Ni-Mo(W)-Re водню показало (рис.2а), що зміна типу та структури ближнього порядку неодинаково впливає на дифузію і розчинність водневих атомів. Визначним в цьому випадку є те, що перехід від ближнього впорядкування твердого розчину до інтенсивних процесів гетерогенізації при локальному впорядкуванні, який викликає злом на залежності водневої проникності поблизу 873 К, приводить до зменшення теплової абсорбції водню (рис.2б), а зміна структурного типу всередині впорядкованих мікрообластей, якому відповідає високотемпературний перегин залежності  $S = f(T)$ , супроводжується пониженням дифузійної рухливості (рис.2б) і пропорційний збільшенню розчинності водню.

Кореляція результатів, отриманих при вимірюванні електроопору і дифузійних параметрів водню, а також неодинакова чутливість  $R$ ,  $D$  і  $S$  приводить до зміни хімічного складу сплавів і типу ближнього порядку, який реалізується в них, дозволяє судити про температурний інтервал існування фаз, які утворюються і їх фізичної природи. Однак, для встановлення

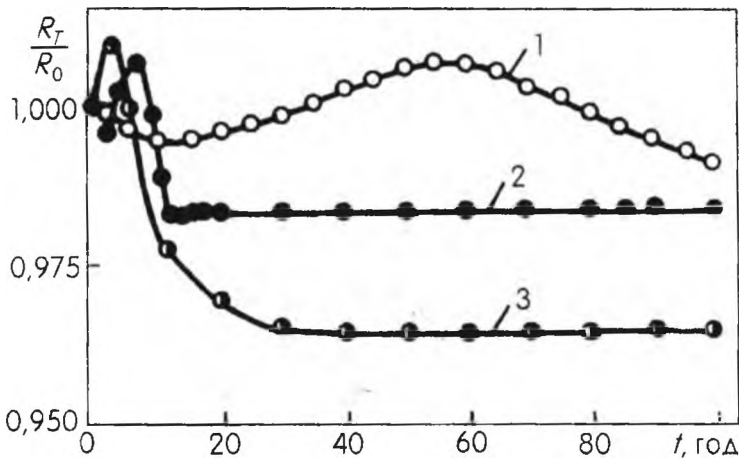


Рис. 3. Кінетика зміни електроопору сплаву Ni-Mo-Re 15-10 при 973 К у вакуумі (1), водні (2) і при 1173 К у вакуумі (3).

механізму процесів, які при цьому відбуваються необхідні відомості про кінетику ближнього впорядкування в присутності водню, які можна отримати, досліджуючи швидкість фазоутворення в процесі ізотермічного відпалу. Отримані результати проаналізуем на прикладі сплаву Ni-Mo-Re 15-10.

Немонотонний характер представлених на рис.3 кінетичних залежностей зміни електроопору пояснюється, на наш погляд, наступним. Його пониження на першій стадії відпалу у вакуумі (крива 1) є наслідком протікання процесів анігіляції структурних дефектів, існуючих у сплаві в початковій стані. Після 10 год. відпалу процес вступає на другу стадію – утворення гетерогенної дрібнодисперсної суміші надструктурних областей у невпорядкованій матриці. При цьому збільшення кількості міжфазових границь і поява напруг, пов'язаних з відмінністю параметрів ґраток виділень і матриці при когерентним їх спряженні, є додатковим механізмом розсіювання електронів провідності, викликає ріст електроопору сплаву. Збільшення розмірів впорядкованих областей та ріст ступеня порядку всередині них чинити протилежний вплив на електроопір сплаву. Конкуруючі впливи цих двох факторів і приводять до появи максимуму електроопору після 55 год. відпалу у вакуумі. З подальшим збільшенням часу термообробки процес фазоутворення стабілізується і електроопір зменшується (третя стадія). Відпал у водні (крива 2) майже в 4 рази прискорює час всіх процесів в сплаві, які відбуваються без зміни їх послідовності.

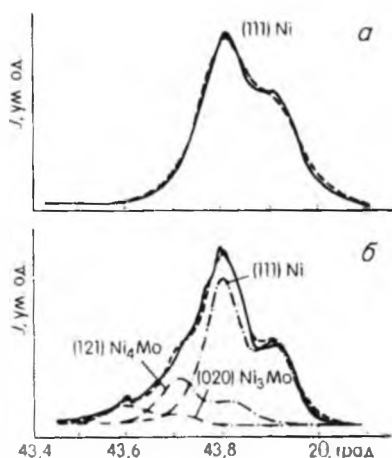


Рис. 4. Профільний аналіз інтенсивності рентгенівського  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, відбитого від площини (111)  $\gamma$ -твердого розчину сплаву Ni-Mo-Re 15-10 у вакуумі (а) и водні (б): 973 К, 20 год.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначали рентгеноструктурним методом. Згідно кінетичної залежності зміни електропопу (рис.3, крива 1), вибраний час відпалу зразків для фазового аналізу (20 год.) відповідає початку процесу атомного впорядкування сплаву. Із дифрактограм, представлених на рис.4, випливає, що ця стадія характеризується тільки наявністю концентраційних неоднорідностей, оскільки апроксимаційна залежність на окремі максимуми не розділяється, а її форма майже адекватна розрахунковій (рис.4а). Аналогічний відпал зразків сплаву Ni-Mo-Re 15-10 в атмосфері водню приводить до повної реалізації стаціонарного стану ближнього атомного порядку (рис.1, крива 2). При цьому параметр ґратки  $\alpha$ -фази збільшується і зменшується півширина її ліній. Перший ефект пов'язаний з розвитком концентраційних неоднорідностей в процесі фазоутворення, другий – з зменшенням напруг в кристалічній ґратці. Ріст другої фази в сплаві підтверджується поділом відображення (111)  $\alpha$ -фази на окремі максимуми, відповідними надструктурними відображеннями (020) фази Ni<sub>3</sub>Mo і (121) фази Ni<sub>4</sub>Mo (рис.4б).

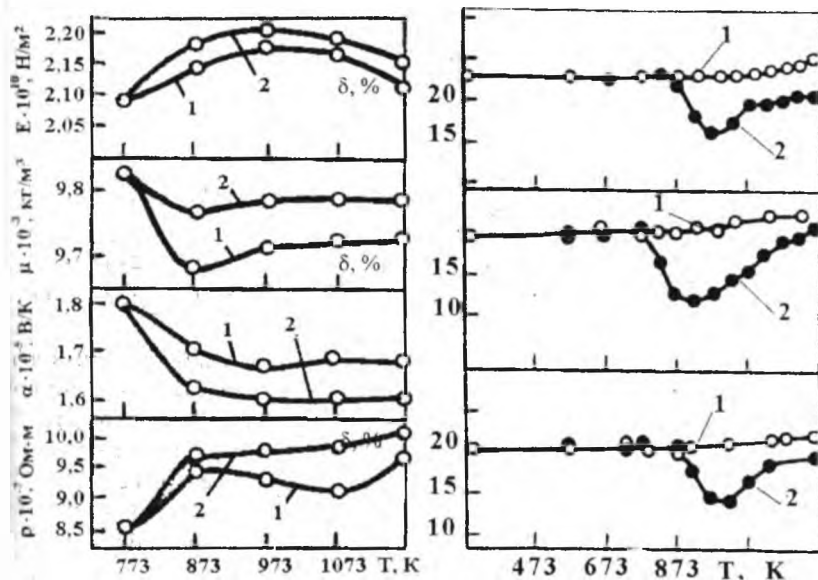


Рис.5. Зміна комплексу фізичних властивостей сплаву Ni-Mo-Re 15-10 (а) і відносного видовження сплавів Ni-Mo-Re 15-10, Ni-W-Re 15-15 і Ni-W-Re 20-10 (б) в залежності від температури відпалу у вакуумі (1) і водні (2).

Визначення складу, структури і місцезнаходження фаз, які утворюються проводили мікрорентгеноспектральним аналізом, досліджуючи зразки сплаву Ni-Mo-Re 15-10, у вихідному стані та відпалені у водні протягом 20, 90 и 150 год. Як впливає з отриманих результатів (табл.2), у вихідних і відпалених зразках вміст всіх компонентів в твердому розчині відповідає складу Ni-Mo-Re 15-10, а у виділеннях змінюється з відпалом – зменшується кількість атомів нікелю з одночасним збільшенням концентрації атомів молібдену до 45%. Концентрація ренію в матриці сплаву та виділеннях практично не змінюється. Металографічний аналіз, а також сканування зразків в поглинутих електронах і характеристичному випромінюванні  $L_{\alpha}$ Mo, показали, що виділення мають овальну форму і розміщені у вигляді ланцюгів по границях зерен, а їх розміри співпадають з розмірами зон, збагачених молібденом. Відпал у водні не змінює форму і характер розміщення виділень, однак помітно збільшує їх розмір і кількість.

**Таблиця 2.**  
*Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву Ni-Mo-Re 15-10 після термообробки у водні.*

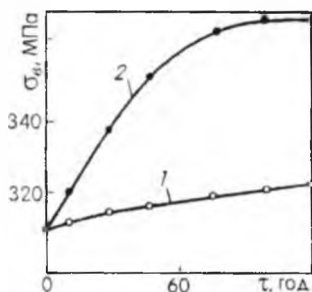
Умови досліджень			Вміст елементів, мас. %					
			Матриця			Включення		
Т. К.	τ, год.	Середов.	Ni	Mo	Re	Ni	Mo	Re
293	–	–	74,0	16,2	9,8	–	–	–
1173	20	Водень	74,3	14,1	11,6	65,4	25,2	9,4
	90	Водень	75,0	15,2	9,8	61,5	30,0	8,5
	150	Водень	74,0	15,0	11,0	45,3	45,0	9,7
	150	Вакуум	75,2	16,5	8,3	57,1	33,0	9,9

Згідно теоретичних розробок Хачатуряна [8], для систем, в яких розшарування твердого розчину супроводжується зміною атомного об'єму, утворення стійкої гетерофазної структури у відпалених сплавах можна пояснити впливом надмірних вакансій. Виходячи з цих уявлень, на першій стадії ізотермічного відпалу багатокомпонентного сплаву (див. рис.3) реалізується фазова рівновага при постійній кількості вакансій, а об'ємна частина і розміри виділень другої фази з тривалістю відпалу (друга і третя стадії) збільшуються в міру досягнення вакансіями міжфазових границь. Таким чином, скорочення часу утворення максимуму електроопору з ростом температури відпалу обумовлено збільшенням рухливості вакансій під впливом теплової енергії кТ. З іншої сторони, як показали проведенні нами теоретичні і експериментальні дослідження самодифузії в системі метал-водень [9,



10], втіленні атоми водню також прискорюють дифузію вакансій. Таким чином, наводнювання впорядкованих сплавів викликає ті ж структурні зміни, що і підвищення температури їх ізотермічного відпалу (рис.3, крива 3).

Оскільки атомне впорядкування суттєво впливає на фізико-механічні властивості металів, то отримані результати можна використати для отримання потрібного фазово-структурного стану конструкційних матеріалів термообробкою в атмосфері водню. При цьому необхідні властивості досягаються при значнім зменшенні часу та зниженні температури відпалу у порівнянні з існуючими технологіями їх хіміко-термічної обробки.



**Рис. 6.** Вплив атомного впорядкування на границю короткочасової міцності сплаву Ni-Mo-Re 15-10 в процесі відпалу у вакуумі (1) і водні (2) при 1173 К.

З метою перевірки висловленої гіпотези були проведені дослідження комплексу фізичних властивостей (питомий електроопір, термо-ЕРС, модуль Юнга, густина) сплаву Ni-Mo-Re 15-10 після ізотермічних відпалів 0,5 год. у вакуумі і водні. Як і передбачалось, найбільш суттєві зміни вказаних властивостей спостерігаються в температурній області інтенсивного протікання процесів атомного впорядкування (873-1173 К) (рис.5а). При цьому відпал у водні у порівнянні з вакуумом приводить до збільшення модуля Юнга досліджуваних зразків, знижуючи їх густину і термо-ЕРС. Звідси випливає, що зміною умов термообробки (тиск водню, температура, час відпалу) можна в широких границях змінювати фізичні властивості впорядкованих сплавів. На можливість застосування термообробки у водні для керування механічними властивостями досліджуваних сплавів вказує зміна їх пластичності (рис.5б), яка також проявляється в інтервалі температур 873-1173 К і відсутність у вакуумі. Індивідуальний характер залежності відносного видовження кожного сплаву корелює з особливостями зміни його фазово-структурного стану, встановленими

раніше в процесі вивчення дифузійних властивостей та електроопору (див. рис.1 і 2). При цьому збільшення об'ємного вмісту мікрообластей ближнього атомного порядку після водневої обробки приводить до збільшення границі короткочасної високотемпературної міцності (рис.6). Це розкриває додаткові можливості застосування водню, як технологічного середовища. Наприклад, можна понизити вміст дефіцитних легуючих домішок при створюванні нових конструкційних матеріалів, а необхідний рівень міцнісних властивостей досягнути термообробкою в атомсфері водню.

*The influence of rhenium alloying and hydrogen treatment on properties of alloys of the Ni-Mo and Ni-W systems has been studied. The dissolved hydrogen was found to promote the formation of ordered phases? allowing thus to control purposefully the physicochemical properties of alloys in the Ni-Mo(W)-Re system by selection of conditions for treatment in hydrogen.*

1. Федоров В.В., Антонец П.Н., Никифоров Ю.Д. Влияние водорода на процессы атомного упорядочения в сплавах на основе переходных металлов – Львов. 1988. 53 с. – (Препринт / АН УССР. Физ.-мех. ин-т; № 146).
2. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия. 1974. – 274 с.
3. Саицкий Е.М., Тылкина М.А., Арская Е.П. Диаграмма состояния тройной системы никель–молибден–рений // Исследование и применение сплавов рения (к 50-летию открытия рения) / – М.: Наука, 1975. – С. 51–53.
4. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука. 1977. – 256 с.
5. Приборы и устройства для измерения, контроля и автоматизации производственных процессов. Каталог Львовского политехн. Ин-та. – Львов. 1976. – 58 с.
6. Горбач В.Г., Медведь А.И., Цыбуля В.В. Изменение модуля Юнга и электрофизические свойства сплавов железо–никель при  $\alpha$ - $\gamma$  превращении // Металлофизика. – 1978. – Вып.71. – С. 64–69.
7. Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости. Металлы. ОС Г 92 4949–84. – 1984 – 35 с.
8. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука. 1974. – 384 с.
9. Ускорение процессов самодиффузии в металлах под влиянием растворенного водорода / В.М.Сидоренко, В.В.Федоров, Л.В.Барабаш и др // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – №6. – С. 27–30
10. Механизм влияния водорода на самодиффузию никеля / Ю.И.Арчаков, А.М.Добротворский, В.И.Похмурский, В.В.Федоров // Физ.-хим. механика материалов. – 1995. – №4. – С. 68–75.