

01.05.11

Особенности влияния состава и кристаллической структуры на поведение электрофизических свойств сплавов системы $Ni_{(1-x)}W_x$ при низких температурах

© В.В. Деревянко, М.С. Сунгуров, Т.В. Сухарева, В.А. Финкель[¶], Ю.Н. Шахов

ННЦ „Харьковский физико-технический институт“ НАН Украины,
Харьков, Украина

[¶] E-mail: finkel@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2018 г.)

Рассмотрена проблема установления корреляции между химическим и фазовым составом сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) с одной стороны и характером температурных зависимостей удельного электрического сопротивления с другой стороны. На основе полученных в эксперименте кривых $\rho(T)$ восстановлены концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(x)$ в широком диапазоне температур ($50 \leq T \leq 273$ К). На кривых $\rho(x)$ обнаружены особенности связанные с изменением характера кристаллической структуры объектов исследования (концентрационный фазовый переход ГЦК–ОЦК), их магнитной структуры и протеканием перколяционных процессов в двухфазной среде ГЦК + ОЦК.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46513.088

1. Введение

Сплавы системы никель–вольфрам представляют существенный интерес, так как сочетают в себе уникальную комбинацию электрических, магнитных, механических и других свойств. Эти сплавы находят широкое применение в различных областях современной техники [1–4], в том числе и в качестве составной части „архитектуры“ высокотемпературных сверхпроводников второго поколения (2G HTS) [5–9].

Фазовая диаграмма [10] сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ имеет следующие особенности: при температуре $T > 1450^\circ\text{C}$ сплав находится в жидком состоянии. Согласно результатам последних исследований [11] при затверждении жидкости при относительно низком содержании вольфрама ($x \leq 0.2$) реализуется однофазная область твердого раствора Ni–W с ГЦК (гранцентрированная кубическая решетка) кристаллической структурой. При дальнейшем повышении содержания вольфрама образуется эвтектическая смесь кристаллитов сплавов Ni–W с ГЦК- и ОЦК- (объемноцентрированная кубическая решетка) кристаллической решеткой различного состава. Свообразный характер фазовой диаграммы, безусловно, должен отразиться на характере концентрационных зависимостей электрофизических, магнитных и др. свойств, а также на особенностях механизмов переноса электрического заряда в сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$.

Напомним, что исследование электрофизических свойств сплавов системы Ni–W было начато еще в конце XIX-го века [12].

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является установление природы и механизмов влияния химического и фазового состава сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ на поведение их кристаллической структуры и электрофизические свойства в широком диапазоне температур.

Для достижения цели работы была реализована следующая программа исследований:

— Синтез сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ в широком диапазоне концентраций $x = 0–0.5$.

— Исследование кристаллической структуры полученных образцов сплавов методами рентгеноструктурного анализа.

— Изучение температурных зависимостей удельного электрического сопротивления сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$.

— Восстановление и анализ концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления сплавов в широком диапазоне температур $T = 50–270$ К.

2. Методика эксперимента

Исходными материалами для синтеза сплавов Ni–W являлись порошки Ni и W чистотой 99.98–99.99% по металлическим примесям. Для очистки от газовых примесей, которые, как правило, присутствуют в порошках промышленного производства применялись следующие методы [13]:

— отжиг порошков никеля в вакууме ($p \sim 10^{-5}$ Торр) при $T \sim 1120$ К;

— высокотемпературный отжиг порошков вольфрама при $T \sim 1370$ К в газовой восстановительной среде Ar + 4%H₂.

Далее порошки тщательно перемешивали в необходимых пропорциях с помощью мельницы-ступки *Pulverizette* и прессовали на лабораторном прессе в виде параллелепипедов. Сплавы получали методом порошковой металлургии. Заключительной операцией являлся отжиг в высоком вакууме ($p \sim 10^{-5}–10^{-6}$ Торр) при $T \sim 1450$ К в течение $t = 4$ h.

Была получена серия образцов сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ в широком диапазоне концентраций вольфрама: $x = 0; 0.025; 0.05; 0.075; 0.085; 0.095; 0.11; 0.13; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3; 0.4; 0.5$. Характерные размеры образцов для проведения структурных и электрофизических исследований составляли $15 \times 2 \times 2$ mm.

Методами рентгеноструктурного анализа исследовались фазовый состав сплавов, интенсивность дифракционных линий и концентрационные зависимости параметров кристаллических решеток ГЦК- и ОЦК-фаз системы $Ni_{(1-x)}W_x$ на дифрактометре DRON UM-1, используя $CuK\alpha$ -излучение.

Электрофизические измерения образцов сплавов указанных концентраций выполнялись с помощью программно-измерительного комплекса на базе криогенератора Leybold RGD-210. Для установления температурных зависимостей удельного электросопротивления $\rho(T)$, измерения проводились в условиях повышения температуры $T = 50-270$ K с шагом $\Delta T = 0.1$ K при плотности тока $j = 500$ mA/cm². Параметры измерительного процесса были строго стандартизированы [14].

3. Результаты исследования

3.1. Особенности кристаллической структуры объектов исследования

Имеет место следующая динамика изменения дифракционной картины в системе $Ni_{(1-x)}W_x$. На рентгенограммах объектов исследования при составах сплавов соответствующих концентрациям вольфрама $0 \leq x < \sim 0.15$ присутствуют дифракционные линии, принадлежащие исключительно ГЦК-фазе твердого раствора Ni(W). При концентрациях $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ наблюдается две системы дифракционных линий твердого раствора Ni(W) с кристаллической ГЦК структурой и твердого раствора W(Ni) с ОЦК-структурой.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости интенсивностей наиболее сильных дифракционных линий ГЦК- (1) и ОЦК-фаз (2) сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$. Как видно, при концентрациях $0 \leq x < \sim 0.15$ величина $I_{111}(x)$ ГЦК-фазы монотонно возрастает достигая максимума при $x \approx \sim 0.15$. Далее, в диапазоне концентраций $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ величина интенсивности дифракционной линии I_{111} уменьшается с ростом x . Как отмечалось выше при номинальном составе сплава, соответствующему концентрации $x \approx 0.15-0.20$ появляются дифракционные линии ОЦК фазы твердого раствора. При $\sim 0.15 < x \leq 0.5$ интенсивность дифракционной линии I_{110} ОЦК-фазы монотонно возрастает.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости параметров кристаллических решеток твердых растворов $Ni_{(1-x)}W_x$ с ГЦК-структурой (кривые с индексом 1) и ОЦК-структурой (кривые с индексом 2). При концентрациях $0 \leq x < \sim 0.15$ зависимость $a_{fcc}(x)$ носит практически линейный характер. При переходе в двухфазную область в узком диапазоне концентраций

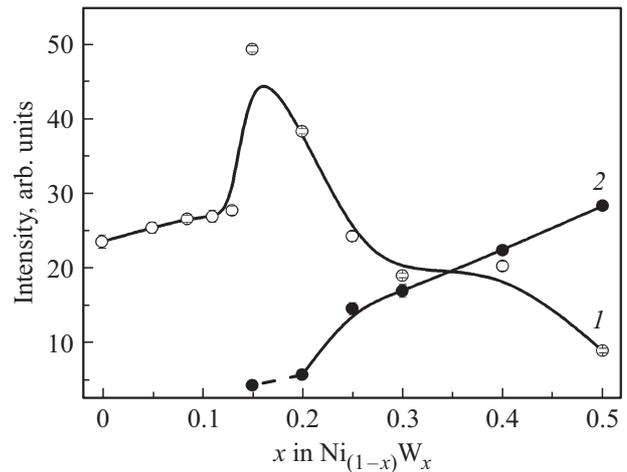


Рис. 1. Концентрационные зависимости интенсивностей наиболее сильных дифракционных линий (111) ГЦК- (1) и (110) ОЦК-фаз (2) сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$. На рисунке показаны экспериментальные точки, размеры которых соответствуют погрешности измерений.

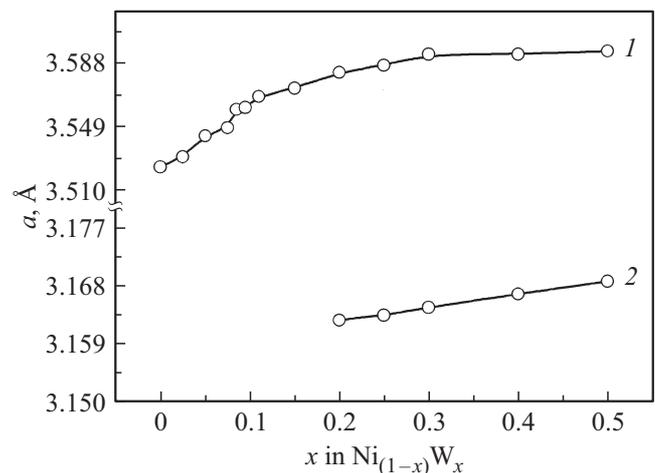


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров решетки сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ с различной кристаллической структурой: 1 — ГЦК; 2 — ОЦК. Измерения проводились при комнатной температуре.

$x \approx 0.15-0.2$ имеет место тенденция к существенному уменьшению наклона кривой $a_{fcc}(x)$. При $x > 0.2$ ход кривой $a_{fcc}(x)$ практически не зависит от содержания вольфрама в сплаве. Необходимо отметить, что зависимость параметра кристаллической решетки ОЦК-фазы $a_{bcc}(x)$ монотонно возрастает на всем диапазоне концентраций существования двухфазной области ГЦК + ОЦК ($\sim 0.15 < x \leq 0.5$).

3.2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$

На рис. 3 приведен набор температурных зависимостей удельного электрического сопротивления $\rho(T)$

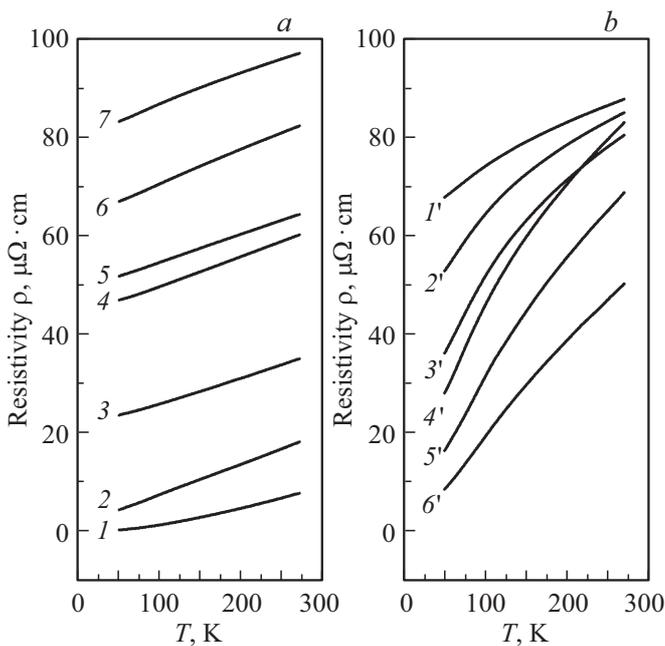


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$: *a* — однофазных ГЦК-сплавов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$: 1) $x = 0$; 2) $x = 0.025$; 3) $x = 0.05$; 4) $x = 0.085$; 5) $x = 0.095$; 6) $x = 0.11$; 7) $x = 0.13$. *b* — двухфазных сплавов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ с ГЦК + ОЦК структурой: 1') $x = 0.15$; 2') $x = 0.2$; 3') $x = 0.25$; 4') $x = 0.3$; 5') $x = 0.4$; 6') $x = 0.5$.

для всех исследуемых сплавов. В ходе зависимостей наблюдаются следующие тенденции:

1. Во всем диапазоне температур наблюдается устойчивый рост $\rho(T)$ при повышении температуры.

2. В области существования однофазного ГЦК твердого раствора $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ (рис. 3, *a*) имеет место увеличение общего уровня электрического сопротивления $\Sigma = \int_{50}^{270} \rho(T) dT$ по мере роста концентрации (0 < x < ~ 0.15) атомов вольфрама в сплаве.

3. При $x > \sim 0.15$ в области сосуществования твердых растворов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ с ГЦК- и ОЦК-кристаллическими решетками (рис. 3, *b*) величина Σ снижается с ростом вольфрама.

4. Обсуждение результатов

4.1. Природа и механизмы процессов изменения характера кристаллической структуры сплавов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

Как следует из рис. 1 и 2 в зависимости от содержания вольфрама в сплаве изменяется фазовый состав — имеет место концентрационный фазовый переход ГЦК–ОЦК — и меняется соотношение между количеством ГЦК- и ОЦК-фаз в сплавах $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. Как известно [15], интенсивность дифракционных линий для

однофазного твердого раствора имеет следующий вид:

$$I_{hkl} \sim PLG \cdot H \cdot R_{hkl}^2,$$

где PLG — произведение геометрических множителей, зависящих от угла дифракции 2θ ; H — множитель повторяемости (число эквивалентных кристаллографических плоскостей (hkl));

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^t f_j \cdot \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

— структурная амплитуда; $f_j \left(\frac{\sin \vartheta_{hkl}}{\lambda}\right)$ — фактор атомного рассеяния; λ — длина волны рентгеновских лучей; x_j, y_j, z_j — координаты атомов в кристаллической решетке.

Рост интенсивности наиболее сильной дифракционной линии ГЦК в однофазной ГЦК-области сплава в диапазоне концентраций $0 < x < \sim 0.15$ обусловлен исключительно увеличением количества доли более тяжелых атомов вольфрама в сплаве $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. С подобным ходом концентрационной зависимости $I_{111}(x)$ естественно согласуется поведение параметра кристаллической решетки ГЦК-фазы (рис. 2, *a*).

В двухфазной области ($\sim 0.15 < x \leq 0.5$) изменение характера зависимости $I_{111}(x)$ сопровождается появлением и ростом интенсивности дифракционных линий ОЦК-фазы твердого раствора (рис. 2, *b*). Следует полагать, что характер изменения интенсивностей наиболее сильных дифракционных линий ГЦК- и ОЦК-фазы обусловлен совместным действием двух различных механизмов влияния содержания вольфрама в сплавах на их фазовый состав: увеличение суммарного количества ОЦК-фазы в эвтектической смеси (рис. 1) и рост содержания вольфрама в ОЦК-фазе (рис. 2).

В совокупности с приведенными выше данными о структурных исследованиях, обсуждение результатов электрофизических измерений, по нашему мнению позволит расширить представление о природе и механизмах процессов, протекающих в сплавах $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$ в зависимости от их состава и температуры (см. 4.2 и 4.3).

4.2. Природа и механизмы влияния химического и фазового состава на процессы переноса электрического заряда в сплавах системы $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$

Данные прямых измерений $\rho(T)$ (рис. 3) позволяют установить в частности вклад магнитного состояния сплавов на характер поведения „остаточного электро-сопротивления“ $RRR = \rho(270 \text{ K})/\rho(50 \text{ K})$ в зависимости от содержания вольфрама. На рис. 4 приведена концентрационная зависимость $RRR(x)$ сплавов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{W}_x$. В ходе кривой обнаружено наличие трёх различных типов поведения $RRR(x)$:

1. В диапазоне концентраций $0 < x \leq 0.1$ имеет место сильное падение RRR , обусловленное понижением ферромагнитной точки Кюри ($T_c = 631 \text{ K}$ для чистого Ni

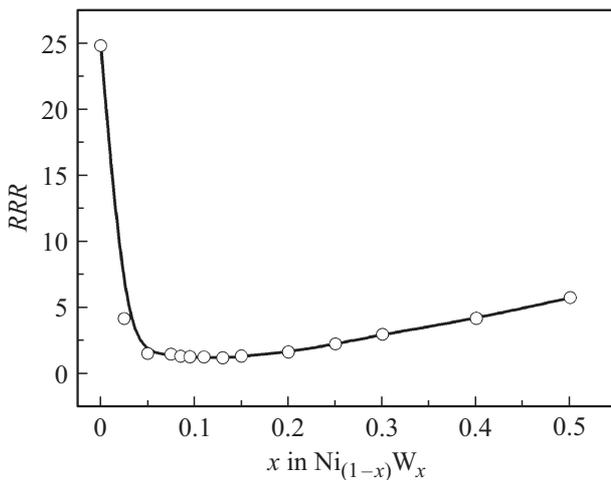


Рис. 4. Концентрационная зависимость „остаточного электро-сопротивления“ $RRR(x)$ сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$.

падает до $T_c = 0$ при $x \sim 0.1$) и, как следствие, общего уровня намагнитченности M в диапазоне температур $T = 50-270$ К.

2. В диапазоне концентраций $0.1 < x < \sim 0.15$, то есть в области существования парамагнитной ГЦК-фазы RRR практически не зависит от содержания вольфрама в сплаве.

3. При $x > \sim 0.15$ в области сосуществования двух твердых растворов с ГЦК- и ОЦК-кристаллическими решетками имеет место заметный рост $RRR(x)$, обусловленный усилением вклада ОЦК-фазы (менее плотной по сравнению с ГЦК (напр. рис. 2)) на процессы рассеяния электронов на колебаниях кристаллической решетки $Ni_{(1-x)}W_x$.

4.3. Природа и механизмы влияния температуры на процессы переноса электрического заряда в сплавах $Ni_{(1-x)}W_x$ различного состава

Очевидно, что для дальнейшего развития представлений о природе и механизмах влияния различных факторов на процессы протекания электрического тока в сплавах системы $Ni_{(1-x)}W_x$ необходимо перейти от рассмотрения полученных в эксперименте температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ к изучению концентрационных зависимостей электросопротивления $\rho(x)$ при различных температурах.

В этой связи в настоящей работе была реализована следующая процедура преобразования экспериментальных данных: данные $\rho(T)$, представленные на рис. 3 были подвергнуты интерполяции в области температур $T = 50-270$ К с шагом $\Delta T = 1$ К, далее полученная матрица $\{\rho(T)_x = const\}$ была трансформирована в матрицу $\{\rho(x)_T = const\}$.

Результаты подобного преобразования представлены на рис. 5. Концентрационные зависимости удельного

электрического сопротивления $\rho(x)$, полученные при различных температурах носят сложный, немонотонный характер. Как видно, при понижении T в ходе зависимостей $\rho(x)$ происходят качественные изменения. Условно диапазон температур можно разделить на три области: 1) $210 \leq T \leq 270$ К; 2) $180 \leq T < 210$ К; 3) $50 \leq T < 180$ К.

Установлено, что при относительно высоких температурах в диапазоне $210 \leq T \leq 270$ К, на зависимостях $\rho(x)$ наблюдается три явно выраженных участка:

А. На участке $0 < x \leq 0.13$ имеет место существенный рост зависимости $\rho(x)$, очевидно обусловленный замещением части атомов Ni более тяжелыми атомами W в ГЦК решетке. Аналогичный характер хода концентрационной зависимости $\rho(x)$ проявляется во всем диапазоне температур ($T = 50-270$ К) в области существования однофазного ГЦК твердого раствора $Ni_{(1-x)}W_x$.

В. На участке $\sim 0.15 < x < \sim 0.3$ в двухфазной области, незначительное снижение удельного электрического сопротивления, очевидно, обусловлено тем, что в этом диапазоне концентраций x распространение электрического заряда происходит преимущественно по зернам ГЦК-фазы с более высоким удельным электросопротивлением и частично по маршрутам типа „ГЦК-зерно Ni-W-OЦК-зерно Ni-W“.

С. Падение резистивности более чем в 2 раза на участке $\sim 0.3 < x \leq 0.5$ соответствует началу процесса перколяции электрического заряда по непрерывной цепи „ОЦК-зерно Ni-W-OЦК-зерно Ni-W“, образованной кристаллитами с ОЦК-структурой. Концентрация $x \sim 0.3$ очевидно соответствует содержанию ОЦК-фазы в двухфазной смеси равной $\sim 17\%$, что соответствует порогу протекания [16] (установить более точ-

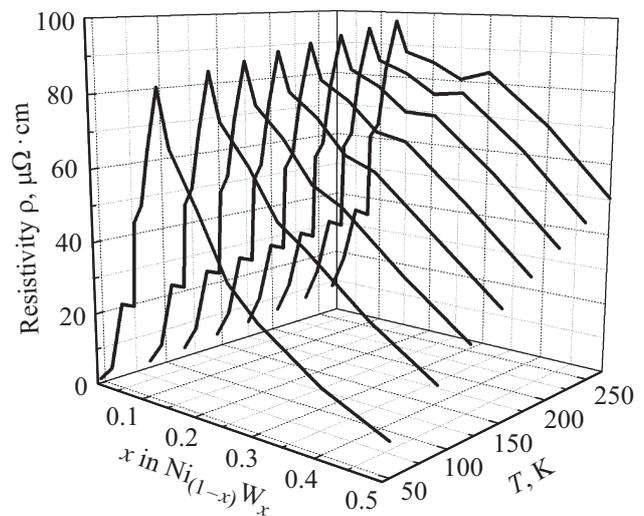


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(x)$ сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$, полученные при различных температурах $T = 50-270$ К.

ное значение порога протекания при ограниченном наборе сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ не представляется возможным).

При понижении температуры ($180 \leq T < 210$ К) перколяционный характер концентрационной зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(x)$ в двухфазной области сохраняется, однако, за счет усиления вклада транспорта электрического тока по маршрутам „ГЦК-зерно Ni–W–ОЦК-зерно Ni–W–ГЦК-зерно Ni–W“, границы участка на котором реализуется механизм протекания, заметно размываются.

В диапазоне температур $50 \leq T < 180$ К перколяционные процессы перестают играть доминирующую роль в двухфазной области сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$. Перенос электрического заряда происходит преимущественно по цепочкам типа „ГЦК-зерно Ni–W–ОЦК-зерно Ni–W–ГЦК-зерно Ni–W“, при этом существенно возрастает вклад ОЦК фазы в электросопротивление.

Таким образом, в настоящей работе удалось обнаружить существенное влияние температуры на кинетику процессов переноса электрического заряда в двухфазных сплавах системы $Ni_{(1-x)}W_x$.

5. Выводы

На основании исследований кристаллической структуры и характера температурных и концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления для 14 сплавов системы $Ni_{(1-x)}W_x$ ($0 < x \leq 0.5$) различного состава в широком диапазоне температур можно сделать следующие выводы:

1. Развита представления о наличии двух механизмов влияния содержания вольфрама на фазовый состав эвтектической смеси двух твердых растворов $Ni_{(1-x)}W_x$ с различной кристаллической структурой.

2. Установлено, что характер температурных зависимостей удельного электрического сопротивления сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ определяется их химическим и фазовым составом, а также магнитным состоянием сплавов.

3. Установлены основные механизмы протекания электрического тока в эвтектической смеси кристаллитов с ГЦК- и ОЦК-кристаллической структурой:

3.1. При относительно высоких температурах при концентрациях вольфрама ниже значения, соответствующего порогу перколяции, электрический ток протекает исключительно по зернам ГЦК-фазы с повышенным удельным электросопротивлением.

3.2. В окрестности порога протекания перенос электрического заряда происходит главным образом по перколяционным каналам образованным зернами ОЦК-фазы $Ni_{(1-x)}W_x$.

4. Впервые установлена роль температуры в реализации перколяционного механизма переноса электрического заряда в двухфазных эвтектических системах — при понижении температуры вклад перколяционного механизма в электропроводность сплавов $Ni_{(1-x)}W_x$ заметно ослабевает.

Список литературы

- [1] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaizraei, A.R. Rezvanian, V. Torabinejad, A.R.S. Rouhaghdam. Surf. Coatings Technol. **307**, 978 (2016).
- [2] O. Younes, E. Gileadi. Electrochem. Solid State **3**, 543 (2000).
- [3] S. Yao, S. Zhao, H. Guo, M. Kowaka. Corrosion **52**, 183 (1996).
- [4] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi. Langmuir **17**, 8270 (2001).
- [5] Y.X. Zhou, S. Bhuiyan, S. Scruggs, H. Fang, K. Salama. Supercond. Sci. Technol. **16**, 1077 (2003).
- [6] Y.X. Zhou, R. Naguib, H. Fang, K. Salama. Supercond. Sci. Technol. **17**, 947 (2004).
- [7] Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht. Appl. Phys. Lett. **69**, 1795 (1996).
- [8] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno. Appl. Phys. Lett. **60**, 769 (1992).
- [9] Y.X. Zhou, T. Rizwan, K. Salama. IEEE Trans. Appl. Supercond. **13**, 2703 (2003).
- [10] Gabriel, C.H. Allibert, I. Ansara, H.L. Lukas. Z. Metallkunde **76**, 9, 589 (1985).
- [11] Genc, M.L. Ovecoglu, M. Baydogan, S. Turan. Mater. Design **42**, 495 (2012).
- [12] J. Trowbridge, S. Sheldon. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **24**, 181 (1889).
- [13] V.A. Finkel, A.M. Bovda, V.V. Derevyanko, S.A. Leonov, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva. Funct. Mater. **19**, 1, 109 (2012).
- [14] V.V. Derevyanko, M.S. Sungurov, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov. Phys. Solid State **59**, 2, 229 (2017).
- [15] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [16] K.S. Vinod Shante, S. Kirkpatrick. Adv. Phys. **20**, 85 (1971).

Редактор К.В. Емцев