

05.1

## Упругие свойства карбидных, нитридных и боридных керамик со структурой типа WC

© И.Р. Шеин, Д.В. Суетин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2008 г.

Полно-потенциальным методом присоединенных плоских волн с обменно-корреляционным потенциалом в приближении обобщенной градиентной аппроксимации (FLAPW-GGA) проведены расчеты упругих констант ( $C_{ij}$ ) боридов, карбидов и нитридов (ReB, WC, WN и TaN) со структурой типа WC. Впервые выполнены численные оценки и дается анализ упругих параметров (модулей объемного сжатия, сдвига, Юнга, отношения Пуассона и коэффициентов Ламэ) соответствующих поликристаллических керамик.

PACS: 62.20.Dc, 71.20.Be

Карбид вольфрама (WC) широко применяется для изготовления износостойких инструментальных сплавов, высокопрочных и жаростойких материалов, различных покрытий аэрокосмического назначения и т.д. [1–4]. В последние годы начаты работы по получению ЦС в нано-размерном состоянии в виде порошков, нановолокон, нанотрубок и нанокompозитов [4–8]. Карбид вольфрама имеет гексагональную структуру (простр. группа  $P6m2$ ), где атомы  $W$  и  $C$  находятся в тригонально-призматической координации [1–4]. Кроме карбида вольфрама, известен еще ряд фаз со структурой типа WC — нитриды Ta и W и борид Ru. Все эти материалы синтезируются и используются в виде поликристаллических кермик, а их технологические перспективы определяются совокупностью их физико-химических свойств, к важнейшим из которых относятся механические характеристики.

Имеющиеся экспериментальные оценки упругих параметров WC-подобных керамик [1–3] заметно отличаются в зависимости от способа их синтеза, пористости, размеров зерен, наличия примесей и т.д. Оценка в рамках единого подхода упругих параметров этих керамик представляется важной как для анализа их изменения в зависимости от состава,

**Таблица 1.** Параметры решетки ( $a$  и  $c$ , в nm), концентрация валентных электронов ( $n$ , в e/cell) и независимые коэффициенты упругости ( $C_{ij}$ , в GPa) для бинарных фаз со структурой типа WC согласно FLAPW-GGA расчетам.

фаза	$a$	$c$	$n$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
RuB	0.2862	0.2844	11	501.2	188.2	149.7	712.9	155.2
WC	0.2924	0.2849	10	772.8	209.9	157.8	960.6	302.2
WN	0.2865	0.2912	11	643.7	186.9	228.6	713.5	92.5
TaN	0.2926	0.2868	10	685.4	219.6	176.5	886.7	282.3

так и для прогноза механических свойств более сложных по составу материалов (например, твердых сплавов WC+M, где M = Co, Fe [1,4]) на их основе.

В настоящей работе впервые представлены систематические *ab initio* расчеты упругих констант ( $C_{ij}$ ) всех известных гексагональных (типа WC) боридов, карбидов и нитридов: RuB, WC, TaN и WN, а также численные оценки основных упругих параметров: модулей сжатия ( $B$ ) сдвига ( $G$ ), Юнга ( $Y$ ), коэффициента сжимаемости ( $\beta$ ), отношения Пуассона ( $\nu$ ) и констант Ламэ ( $\mu, \lambda$ ) соответствующих поликристаллических керамик.

Расчеты констант  $C_{ij}$  указанных фаз проведены полно-потенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [9]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [10]; их результаты представлены в таблице 1. Видно, что для всех фаз их пять независимых упругих констант  $C_{ij}$  удовлетворяют известному критерию Борна:  $C_{11} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $C_{44} > 0$ , и  $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$ , свидетельствуя, что эти фазы являются механически стабильными системами. Факторы анизотропии  $A = C_{11}/C_{33}$  изменяются в ряду: 0.70 (RuB) < 0.77 (TaN) < 0.81 (WC) < 0.90 (WN). Кроме того, для анизотропных (слоистых) систем большие величины  $C_{13}/C_{12}$  и малые —  $C_{33}/C_{11}$  указывают, что межатомные связи вдоль оси  $a$  более сильные, чем вдоль оси  $c$ . В нашем случае величина  $C_{13}/C_{12}$  возрастает в ряду 0.75 (WC) < 0.80 (RuB) ~ 0.80 (TaN) < 1.22 (WN), тогда как отношение  $C_{33}/C_{11}$  уменьшается в ряду: 1.42 (RuB) > 1.29 (TaN) ~ 1.24 (WC) > 1.11 (WN). Параметры  $C_{ij}$  получены на основе FLAPW-GGA расчетов монокристаллов MX. Для определения макроскопических параметров упругости материалов обычно исполь-

зуют схемы Войгта (V) и Реусса (R) (см. [11,12]), в рамках которых модули сжатия ( $B_{V,R}$ ) и сдвига ( $G_{V,R}$ ) для гексагональных систем определяются как:

$$B_V = \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right),$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11}C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 C_{55} C_{66}}{3B_V C_{55} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2 (C_{55} + C_{66})}$$

Для оценок этих параметров для WC-подобных керамик — поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, применяли аппроксимацию Войгта–Реусса–Хилла (VRH), см. [11,12], и получали величины усредненных модулей сжатия ( $B_{VRH} = 1/2(B_V + B_R)$ ) и сдвига ( $G_{VRH} = 1/2(G_V + G_R)$ ), затем определяли модули Юнга ( $Y_{VRH}$ ), а также отношения Пуассона ( $\nu$ ) и коэффициенты Ламэ ( $\mu, \lambda$ ) как:

$$Y_{VRH} = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}}; \quad \nu = \frac{B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})}$$

$$\mu = \frac{Y_{VRH}}{2(1 + \nu)}; \quad \lambda = \frac{\nu Y_{VRH}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

Указанные параметры всех WC-подобных керамик суммированы в таблице 2. Видно, что модуль сжатия  $B_{VRH}$  уменьшается в последовательности  $B_{VRH}(WC) > B_{VRH}(TaN) > B_{VRH}(WN) > B_{VRH}(RuB)$ , соответственно, сжимаемость этих фаз ( $\beta = 1/B_{VRH}$ ) имеет обратную последовательность, т. е. максимальным модулем упругости и минимальной сжимаемостью обладает WC. Исходя из известных корреляций [13] между модулем сжатия (сжимаемостью) и механической прочностью материалов, можно утверждать, что максимальной прочностью будет обладать керамика WC, минимальной — керамика RuB. Этот вывод подтверждается расчетами модуля сдвига  $G_{VRH}$  (табл. 2). Действительно, твердость материала зависит от его сопротивления (которое определено

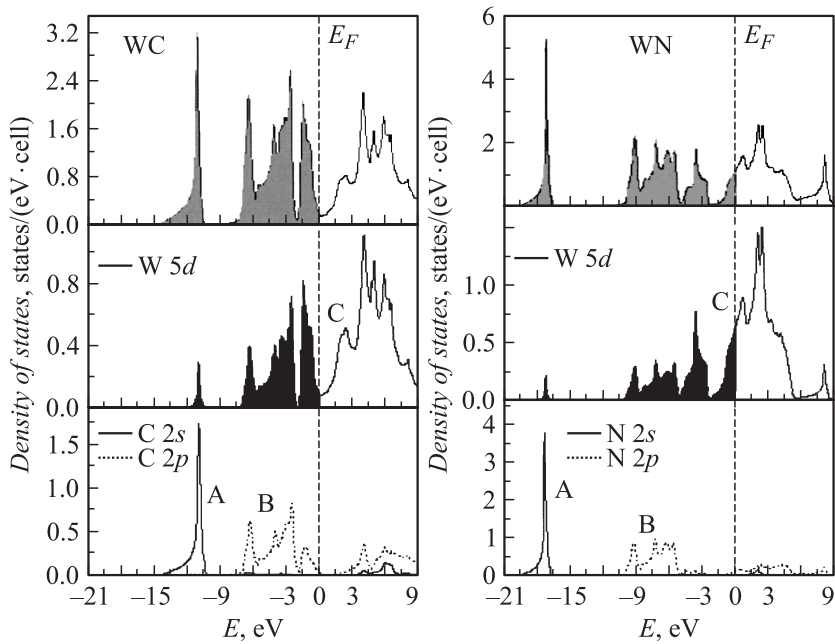
**Таблица 2.** Упругие параметры поликристаллических фаз со структурой типа WC в аппроксимации Войгта–Реусса–Хилла (VRH): модули сжатия, сдвига, Юнга ( $B_{VRH}$ ,  $G_{VRH}$ ,  $Y_{VRH}$ , в GPa), коэффициенты сжимаемости ( $\beta$ , 1/GPa), отношение Пуассона ( $\nu$ ), коэффициенты Ламэ ( $\mu$ ,  $\lambda$ , GPa).

параметр	RuB	WC	WN	TaN
$B_{VRH}$	296.7	382.4	364.6	376.7
$G_{VRH}$	171.9	294.6	158.2	269.3
$G_{VRH}/B_{VRH}$	0.58	0.77	0.43	0.71
$\beta$	0.003370	0.002615	0.002743	0.002654
$\nu$	0.257	0.194	0.310	0.211
$Y_{VRH}$	432.2	703.2	414.7	652.5
$\lambda$	182.2	186.0	259.0	197.1
$\mu$	171.9	294.6	158.2	269.3

подвижностью дислокаций) другому материалу, проникающему через его поверхность. Таким образом, один из факторов твердости — прочность межатомных связей по отношению к сдвиговой деформации, от которой зависит подвижность дислокаций [14]. В нашем случае модуль сдвига  $G_{VRH}$  понижается (как и  $B_{VRH}$ ) в последовательности  $G_{VRH}(WC) > G_{VRH}(TaN) > G_{VRH}(WN) > G_{VRH}(RuB)$ .

Еще одним важным параметром механического поведения материалов является их хрупкость. В качестве критерия хрупко-пластичного перехода используем модель [15], в рамках которой для изоструктурных материалов критерием служит величина  $B/G$ : материал относят к хрупким, если  $B/G < 1.75$ . Согласно нашим расчетам, указанные величины составляют: 1.3 (WC) < 1.4 (TaN) < 1.7 (RuB) < 2.3 (WN). Таким образом, все рассмотренные керамики можно разделить на две группы: хрупких (WC, TaN) и пластичных (RuB, WN).

Отношение Пуассона  $\nu$  для WC-подобных керамик изменяется обратно пропорционально величинам их приведенных модулей сдвига ( $G_{VRH}/B_{VRH}$ , табл. 2), которые, в свою очередь, меняются в интервале от 0.43 (WN) до 0.77 (WC). Как известно, отношение Пуассона  $\nu$  для ковалентно-связанных материалов мало:  $\nu \sim 0.1$  [13]. В нашем случае значения  $\nu$  керамик меняется от 0.194 (WC) до 0.310 (WN), т.е. максимальный вклад ковалентной составляющей в общую систему межатомных взаимодействий будет для наиболее хрупких материалов — WC и TaN. Кроме того, для ковалентных материалов типичное



**Рис. 1.** Полные (вверху) и парциальные плотности состояний для гексагональных WC и WN. Вертикальные линии — уровень Ферми  $E_F = 0$  eV.

соотношение между модулями сдвига и сжатия составляет  $G \sim 1.1 B$ . Согласно этому критерию, максимальный вклад ковалентной составляющей связи будет для WC и TaN, минимальный — для WN и RuB (см. табл. 2). Таким образом, все WC-подобные керамики в зависимости от их механического поведения можно разделить на две группы. В первую войдут WC и TaN, обладающие максимальными значениями  $B_{VRH}$ ,  $G_{VRH}$  и модуля Юнга  $Y_{VRH}$ . Для этих керамик характерен ковалентный тип межатомных взаимодействий, и они будут проявлять максимальную прочность, минимальную сжимаемость, но будут являться наиболее хрупкими материалами. Наоборот, более пластичными, но менее твердыми будут керамики WN и RuB.

Указанные отличия механических свойств WC-подобных керамик получают объяснение при анализе особенностей их электронной структуры. Из рис. 1 видно, что структура спектров WC и WN подобна:

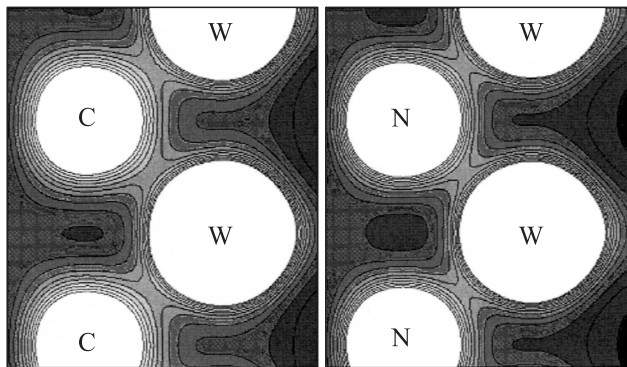


Рис. 2. Карты распределения зарядовой плотности WC и WN в плоскости (110).

полоса *A* составлена т.н. квазиостовными (т.е. не участвующими в организации межатомных связей)  $C(N) 2s$  состояниями, полоса *B* имеет гибридный характер и включает перекрывающиеся  $W 5d$  и  $C(N) 2p$  состояния, ответственные за ковалентные связи  $W-C(N)$ . Полоса *C* организована  $W 5d$  состояниями, образующими  $W-W$  связи в сетках атомов вольфрама. Заполнение этих полос зависит от концентрации валентных электронов (квэ, в ячейке); для WC (и TaN) квэ = 10 е, для WN (и RuB) квэ = 11 е. Для WC (квэ = 10 е) зона  $W 5d$  состояний — пустая, т.е. основными в WC являются ковалентные  $W-C$  связи. Для WN с ростом квэ (до 11 е) происходит заполнение полосы  $W 5d$  состояний, т.е. образование „дополнительных“  $W-W$  связей. Кроме того, в сравнении с  $C 2p$  состояниями в спектре WC, для WN полоса  $N 2p$  состояний сдвигается вниз по шкале энергий, что приводит к уменьшению гибридизации состояний  $W-N$ , рис. 1. В результате по сравнению с WC для нитрида усиливается роль металлических связей  $W-W$ , тогда как ковалентные связи вольфрам–неметалл существенно ослаблены. Это можно непосредственно наблюдать при сравнении карт распределения электронной плотности для WC и WN, рис. 2. Аналогичные закономерности установлены нами при сравнении спектров TaN и RuB.

Подводя итог, можно заключить, что прочностные и хрупко-пластичные свойства WC-подобных керамик непосредственно зависят от соотношения ковалентных и металлических связей, реализующихся в

этих материалах. Последние, в свою очередь, определяются степенью заполнения соответствующих состояний, определяемых квэ. Поскольку эти величины могут меняться — в зависимости от химического состава WC-керамик, то механические свойства этих материалов могут направленно регулироваться — например, за счет введения в металлическую или неметаллическую подрешетки исходной бинарной WC-подобной фазы различных легирующих добавок.

## Список литературы

- [1] *Goldschmidt H.J.* Interstitial Alloys, Butterworth, London, 1967.
- [2] *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971.
- [3] *Oyama S.T.* (Ed.) The Chemistry of Transition Metals Carbides and Nitrides, Blackie Academic Professional, Capman and Hall, 1966.
- [4] *Kurlov A.S., Gusev A.I.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 7. P. 687–708.
- [5] *Nersisyan H.H., Won H.L., Won C.W., Lee J.E.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. № 2. P. 153–158.
- [6] *Shanmugam S., Jacob D.S., Gedanken A.* // J. Phys. Chem. 2005. V. B109. № 19. P. 19056–19059.
- [7] *Keller N., Pietruszka B., Keller V.* // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 7. P. 1774–1777.
- [8] *Wang S.J., Chen C.H.M., Chang S.C., Wong C.H., Uang K.M., Chen T.M., Ko R.M., Lion B.W.* // Nanotechnology. 2006. V. 16. № 2. P. 273–277.
- [9] *Blažič P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J.* WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [10] *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 8. P. 3865–3868.
- [11] *Шеин И.Р., Куйко В.С., Макурин Ю.Н., Горбунова М.А., Ивановский А.Л.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 6. С. 1015–1020.
- [12] *Шеин И.Р., Шеин К.И., Ивановский А.Л.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 3. С. 72–79.
- [13] *Haines J., Leger J.M., Bocquillon G.* // Annu. Rev. Mater. 2001. V. 31. P. 1–23.
- [14] *Jhi S.-H., Ihm J., Louie S.G., Cohen M.L.* // Nature (London). 1999. V. 399. N 6732. P. 132–134.
- [15] *Pugh S.F.* // Phil. Mag. 1953. V. 45. № 6. P. 833–841.