

Заводинский В. Г.  
V. G. Zavodinsky

05.16.01

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА QUANTUM MECHANICAL STUDY OF TUNGSTEN CARBIDE NANOPARTICLES

**Заводинский Виктор Григорьевич** — доктор физико-математических наук, профессор, директор Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН ул. Тихоокеанская 153, (г. Хабаровск). E-mail: vzavod@mail.ru

**Victor G. Zavodinsky** — Doctor in Physics and Mathematics, Professor, Director of the Material Technology Institute at the Khabarovsk Research Centre of the Far-Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, 153 Tikhookeanskaya str., Khabarovsk, Russia vzavod@mail.ru

**Аннотация:** Методами теории функционала электронной плотности и псевдопотенциала изучены структура, энергия и механические свойства наночастиц WC. Обнаружено, что малые частицы (содержащие менее 15 атомных пар WC) обладают кубоподобной структурой типа NaCl. В области 10-20 пар WC частицы с кубической и тригональной структурой имеют примерно равные энергии, однако их внутренняя атомная структура сохраняет свойственный для NaCl характер чередования атомов W и C. Тригональная частица  $W_{15}C_{15}$  была использована для изучения твердости и прочности на разрыв. Оказалось, прочность наночастицы намного превышает прочность массивного материала. Вакансии W и C снижают прочность частиц, однако атомы кобальта, внедряясь в вакансионные позиции, могут восстанавливать прочность и твердость наночастиц почти до величин, характерных для бездефектного случая. Плотность электронных состояний наночастиц WC имеет вид, близкий к плотности состояний массивной кубической фазы карбида вольфрама, с высокой плотностью вблизи уровня Ферми.

**Summary:** By the methods of the electron charge/pseudo charge functional theory the structure, energy and mechanics of WC nanoparticles were studied. It was revealed that smaller particles (containing less than 15 atomic pairs of WC) have a cube-like structure of the NaCl type. In the range of between 10 to 20 pairs of WC, particles with cubic or trigonal structure have more or less equal energy, although their inner atomic structure retains its NaCl-like pattern of W and C sequence. A trigonal particle  $W_{15}C_{15}$  was used for

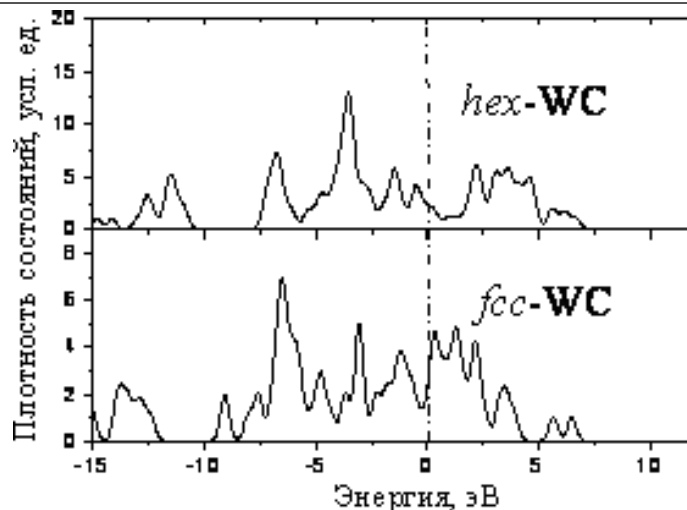


Рис. 1. Рассчитанные плотности состояний для массивного гексагонального (hex-WC) и кубического (fcc-WC) карбида вольфрама. Вертикальная пунктирная линия означает уровень Ферми

studying hardness and breaking strength. It turned out that strength of a nanoparticles was much in excess of that of bulk material. W and C vacancies reduce particle strength, on the other hand cobalt atoms when taking these vacant positions may recover strength and hardness of nanoparticles up to the values characteristic of defect-free example. Density of electron states for WC nanoparticles looks similar to the density of the cubic phase in bulk of tungsten carbide, with a high density closer to the Fermi level.

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, кобальт, наночастицы, псевдопотенциал, твердость, прочность

**Keywords:** tungsten carbide, cobalt, nanoparticles, pseudo charge, strength, hardness.

Данная работа поддержана грантами Российской академии наук и Российского фонда фундаментальных исследований.

### Введение

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама (кристаллиты WC внутри матрицы Co) широко используются как материал для режущего инструмента. Недавние исследования показывают, что рабочие характеристики твердых сплавов существенно улучшаются при уменьшении размеров кристаллитов до 300-500 нм [1-4]. Однако природа такого изменения неясна. Более того, не ясно, как изменятся свойства твердых сплавов при дальнейшем уменьшении кристаллитов WC. Кроме того, отсутствует информация об атомной и электронной структуре наночастиц WC и об их механических свойствах. Показано [5, 6], что наночастицы с размерами 300-500 нм имеют треугольную внешнюю форму, однако их внутренняя атомная структура неизвестна. Отдельный вопрос связан с кобальтом. Исследова-

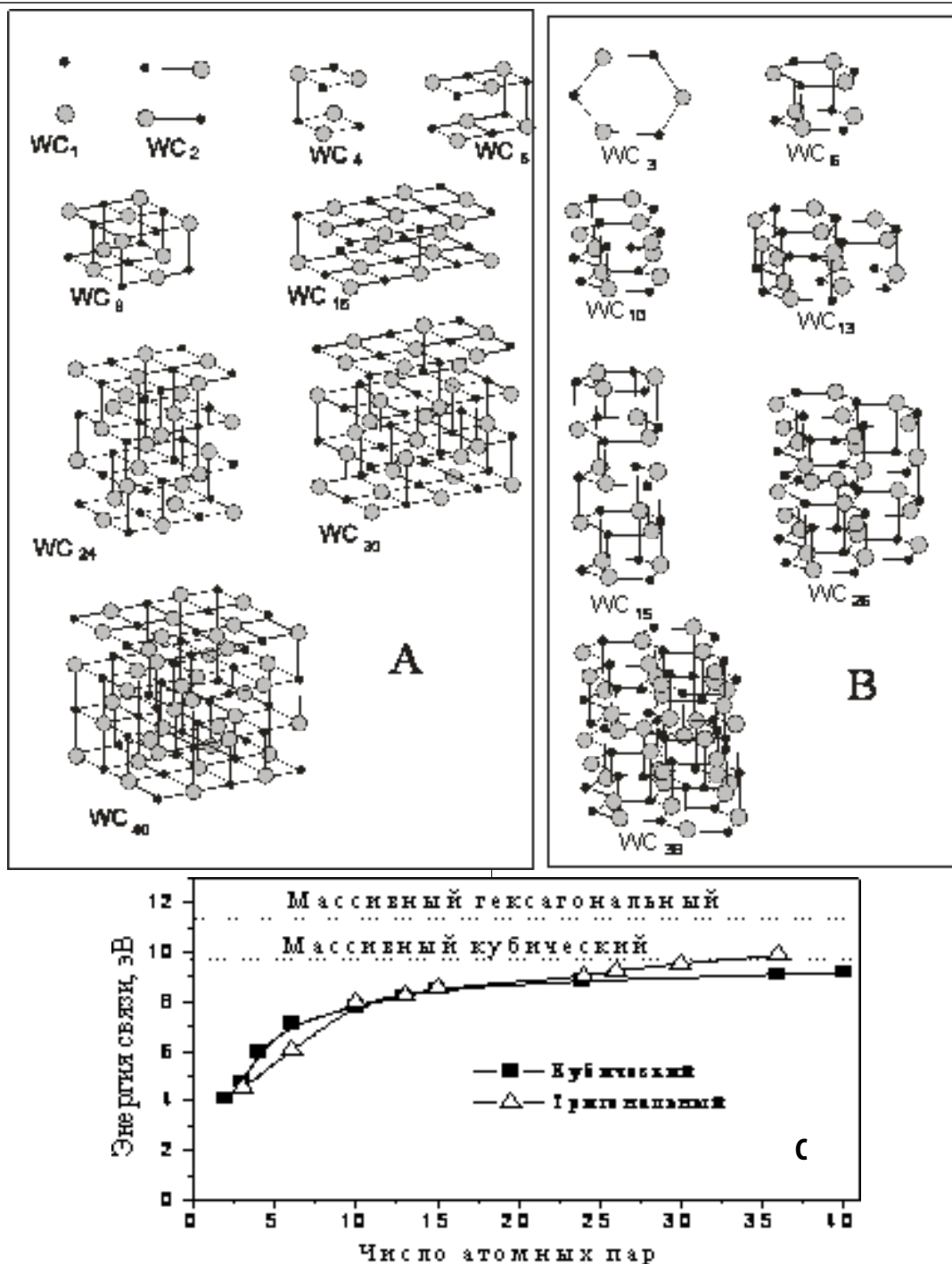


Рис. 2. Атомные схемы наночастиц WC с кубической (A) и тригональной (B) структурой. Малые черные кружки — атомы углерода, большие серые — атомы вольфрама. Панель C демонстрирует зависимость энергии связи (на одну атомную пару WC) от структуры и размера наночастицы WC

ния границы WC/Co с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии показывают [7], что кобальт может проникать внутрь кристаллитов WC. Спрашивается: ограничена ли его роль только цементирующей функцией или кобальт активно влияет на механические свойства карбида вольфрама?

Данная статья посвящена квантово-механическому моделированию наночастиц карбида вольфрама и изучению их электронной структуры и механических свойств.

### Использованные методы и подходы

Полная энергия, электронная структура и механические свойства наночастиц WC были рассчитаны с помощью программного пакета FHI96spin, который является модификацией пакета FHI96md [8], ранее использованного для многих систем, включая переходные металлы и их соединения [9-12]. Этот пакет основан на спин-поляризованной версии теории функционала электронной плотности, методе псевдопотенциала и использовании набора плоских волн. В данной работе

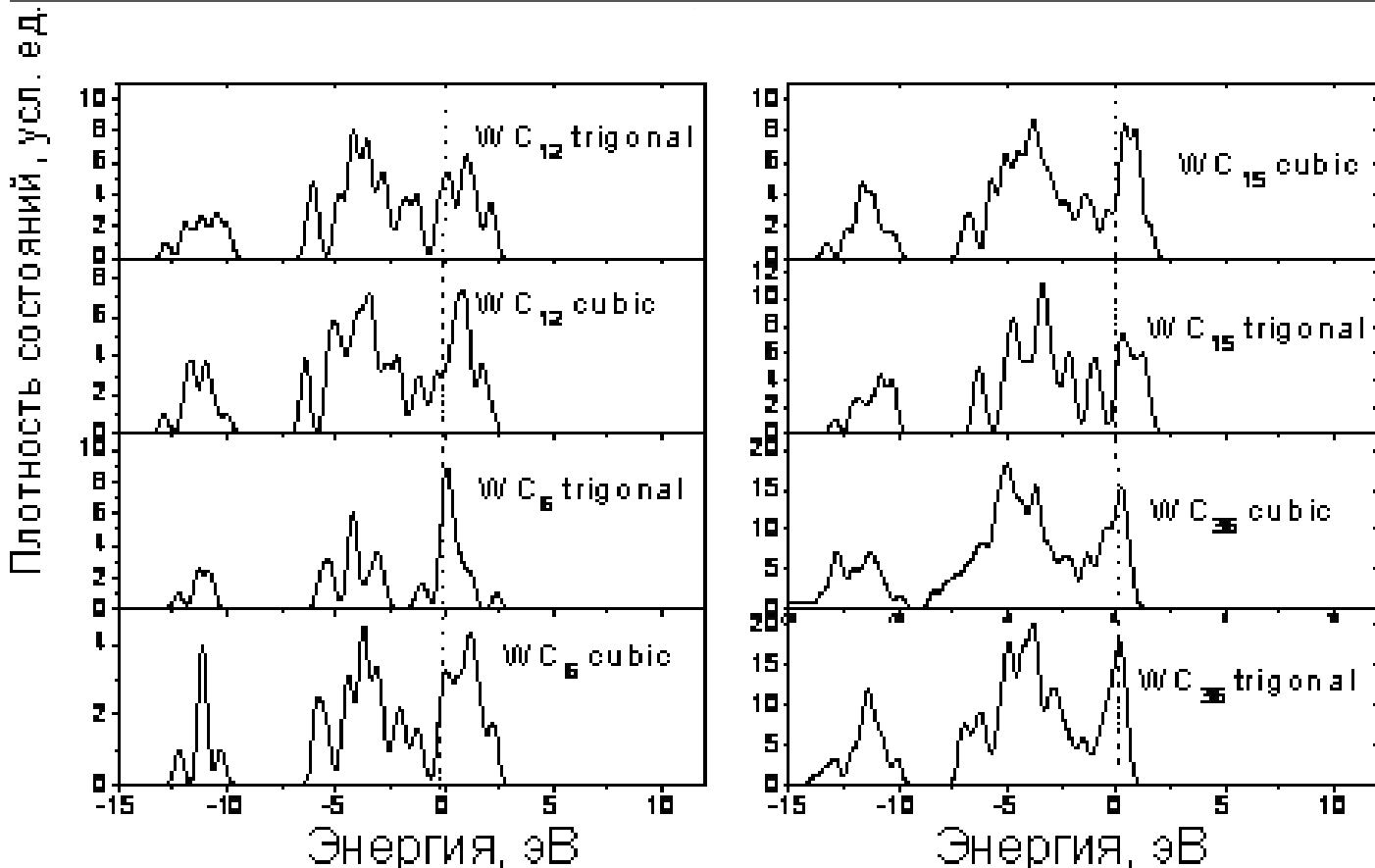


Рис. 3. Плотности состояний для кубических и тригональных наночастиц WC. Вертикальные пунктирные линии обозначают уровень Ферми

я использовал псевдопотенциалы углерода и кобальта, построенные с помощью пакета FHI98PP [13] по схеме Труллера-Мартинса [14], однако для вольфрама была применена схема Хаманна [15]. Все эти потенциалы являются сепарабельными, трансферабельными и нормосохраняющими. Они проверены на отсутствие так называемых «ложных» состояний (ghost states) и использованы для тестового определения равновесных параметров решетки и объемного модуля упругости. Параметры псевдопотенциала приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Критические радиусы для s, p и d компонент ( $r_s$ ,  $r_p$ ,  $r_d$ ) и тип локальной части (lloc) псевдопотенциалов.

Элемент	$r_s, \text{Å}$	$r_p, \text{Å}$	$r_d, \text{Å}$	lloc
W	1,57	1,78	0,88	s
C	1,50	1,50	1,50	d
Co	2,18	2,92	2,18	s

Во всех случаях применялась аппроксимация обобщенных градиентов (generalized gradient approximation) и выполнялась оптимизация атомной геометрии. Поскольку в наш метод была включена гибкая спиновая поляризация, вычисления не требовали специального выбора мультиплетности. Она получалась автоматически, самосогласованным образом. Равновесные параметры решетки и модули упругости рассчитывались с использованием уравнения состояния Мурнагама [17].

Поскольку пакет FHI96spin работает с периодически-

ми волновыми функциями, для исследования наночастиц использовалась кубическая суперячейка размером 30 а. е. (1 а. е. равна 0,529 нм), достаточно большая для изучения наночастиц с числом пар WC до 40 как одиночных, не взаимодействующих частиц. В большинстве случаев (за исключением объемных вычислений) я использовал только одну точку зоны Бриллюэна, а именно, гамма-точку (0, 0, 0). Для объемных вычислений были использованы схемы (3X3X3 и 5X5X5) Монкорста-Пака [18] с числом k-точек до 27. Энергия обрезания набора плоских волн составляла 40 Ry. Самосогласование по энергии происходило с точностью 0.005 эВ.

### Массивный WC

Структура массивного карбида вольфрама хорошо известна. Гексагональный WC существует ниже 2525 °C, а выше этой температуры стабилен кубический fcc WC со структурой типа NaCl [19].

Для hex-WC я нашел равновесную постоянную решетки  $a = 2.92 \text{ Å}$ , энергию когезии  $E_{\text{coh}} = 9.69 \text{ эВ}$  и объемный модуль упругости  $B = 388 \text{ ГПа}$ . Экспериментальные величины равны  $a=2.91 \text{ Å}$ ,  $E_{\text{coh}}=8.34 \text{ эВ}$ , and  $B=331 \text{ ГПа}$  [20]. Опубликованные теоретические данные лежат в интервалах 2.88-2.92 Å, 379-413 ГПа и 8.14-9.72 эВ, соответственно [21].

Для кубического fcc-WC вычисленные величины постоянной решетки и энергии когезии равны  $a=4.39 \text{ Å}$  и  $E_{\text{coh}}=8.89 \text{ эВ}$ . Соответствующие опубликованные вели-

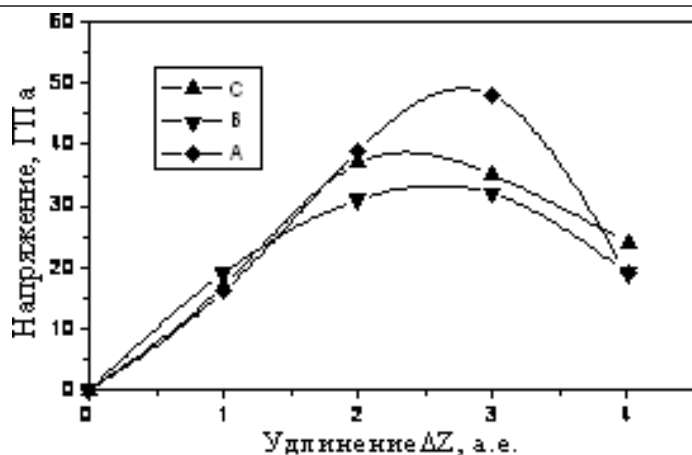
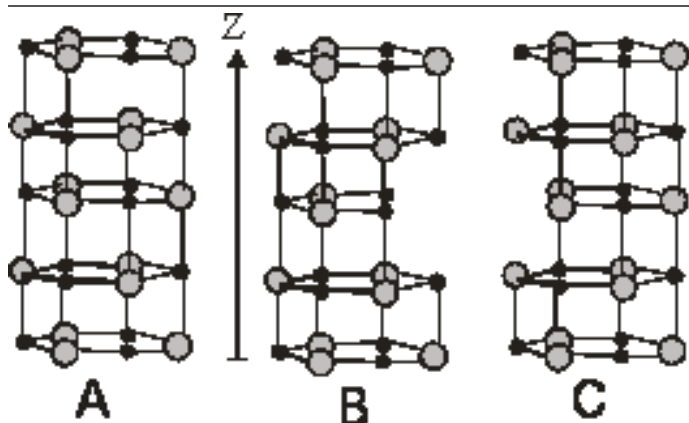


Рис. 4. Исследование напряжения разрыва тригональной частицы  $(WC)_{15}$ : А) идеальная частица; В) частица с W-вакансией; С) частица с С-вакансией. Вертикальная стрелка Z представляет направление удлинения

чины равны 4.29-4.38Å и 7.71-9.46 эВ [21].

Кроме того, я рассчитал плотности электронных состояний (ПЭС) (рис. 1). Кривые ПЭС для hex-WC и fcc-WC выглядят очень похоже на результаты, приведенные в других теоретических работах [20, 22, 23]. Главное отличие fcc-ПЭС от hex-ПЭС заключается в различных величинах плотности состояний на уровне Ферми, а именно: в гексагональном случае уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой, а в кубическом случае — вблизи максимума.

### Атомная структура и электронные состояния наночастиц

Существует экспериментальная и теоретическая информация [5, 24-28], что нанокристаллы карбида вольфрама скорее треугольные, чем гексагональные. Однако неизвестно, какова атомная структура наночастиц WC, каковы их электронные и иные свойства.

Я исследовал стехиометрические частицы с числом (N) пар WC от 2 до 40, сравнивая их энергию связи, приходящуюся на одну пару WC. Прежде всего, я обнаружил, что связи типа NaCl предпочтительны для всех изученных частиц. Гексагональные частицы с расположением атомов W и C как в массивном hex-WC (послойно) нестабильны и имеют тенденцию самопроизвольно перестраиваться в частицы с тригональной симметрией и упорядочением типа NaCl. Тригональные частицы конкурируют с кубическими: при for  $N < 15$  выгодны кубические частицы, а при  $N > 15$  становятся выгодными тригональные. Атомные схемы типичных частиц с кубической и тригональной симметрией показаны на рис. 2 А, Б, а зависимость энергии связи от структуры и размера частиц изображена на рис. 2С.

Несмотря на то, что связывание атомов W и C в наночастицах имеет тот же самый тип Na-Cl, что и в объемном fcc-WC, длины этих связей отличаются от кристаллических, а именно: в отрелаксированной тригональной частице  $(WC)_{15}$  расстояния W-C варьируются от 1,98 до 2,20 Å, а в кубической частице  $(WC)_{24}$  они равны 1,98 Å в углах частицы и возрастают до 2,40 Å с приближением к центру. В целом, средние расстояния W-C ( $d(W-C)_{av}$ )

в тригональных частицах меньше, чем в кубических (см. табл. 2). Кроме того, в тригональных частицах средние расстояния W-C быстро сходятся к 2,04 Å, в то время как в кубических частицах они имеют тенденцию возрастать до объемной величины 2,20 Å. Возможно, в этом заключается главная причина того, что с увеличением размеров частиц тригональные частицы становятся более выгодными.

Таблица 2

ТСредние длины связей W-C ( $d(W-C)_{av}$ ) в кубических и тригональных частицах WC.

	$(WC)_6$		$(WC)_{15}$		$(WC)_{24}$		$(WC)_{36}$	
	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.
$d(W-C)_{av}, \text{Å}$	2,07	1,98	2,11	2,04	2,12	2,04	2,13	2,04

Электронная структура наночастиц WC представлена на рис. 3. Все построенные плотности состояний (ПС) выглядят похожими на ПС массивного fcc-WC, показанную выше на рис. 1 и имеющую уровень Ферми недалеко от локального максимума плотности состояний. Можно предположить, что природа такого сходства лежит в сходстве типа связей атомов W и C в наночастицах (как в тригональных, так и в кубических) с типом связей в объемном fcc-WC. Во всех этих случаях это тип Na-Cl.

### Прочность на разрыв и твердость. Влияние кобальта

Прочность и твердость являются наиболее важными механическими характеристиками карбида вольфрама как материала для режущих инструментов. Поскольку тригональные частицы более стабильны при реальных размерах, то при исследовании прочности и твердости я ограничился именно этим случаем, а именно, для исследования была выбрана частица  $(WC)_{15}$ , изображенная на рис. 2.

Для нахождения предела прочности на разрыв я удлинял шаг за шагом частицу  $(WC)_{15}$  вдоль оси Z третьей симметрии, фиксируя каждый раз координаты край-

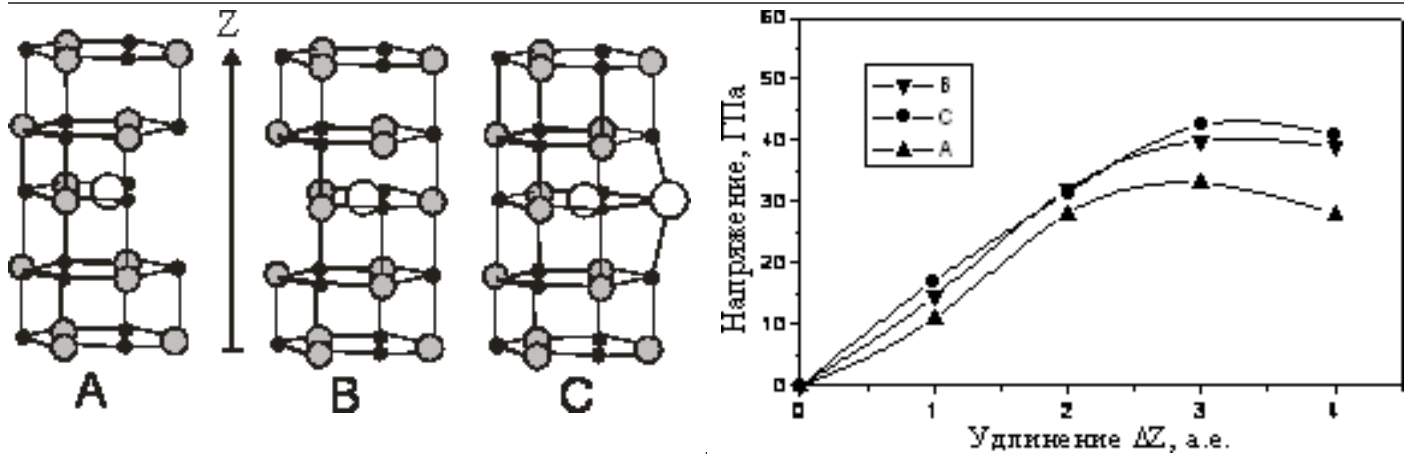


Рис. 5. Исследование напряжения разрыва для наносистемы WC-Co; белые кружки — атомы кобальта. А) частица с W-вакансией и одним атомом кобальта внутри; В) частица с C-вакансией и одним атомом кобальта внутри; С) частица с W-вакансией и двумя атомами кобальта — один внутри, другой снаружи.

них атомов и давая возможность релаксировать всем остальным атомам (рис. 4). Величина напряжения  $T$  вычислялась при этом через производную полной энергии  $E$  как функции  $Z$ :

$$T = \frac{dE}{dZ} \cdot \frac{1}{S},$$

где  $S$  — поперечное сечение частицы.

Зависимость напряжения как функции  $Z$  для идеальной частицы представлена на рис. 4, А. Максимум этой зависимости соответствует 48 ГПа, что значительно больше

известных величин для массивного карбида вольфрама (0,3-0,4 ГПа) и для твердых сплавов на его основе (0.5-2.0 ГПа). На рис. 4, В, С представлены результаты аналогичных расчетов для частиц с вакансиями: с W-вакансией; с C-вакансией. Можно видеть, что вакансии уменьшают предел прочности, однако это влияние не слишком значительное: коэффициент снижения предела прочности не превышает 0,7. То есть дефектные наночастицы достаточно хорошо сохраняют свою прочность.

В твердых сплавах WC-Co частицы карбида вольфрама окружены атомами кобальта. Если частицы WC имеют некие поверхностные дефекты (в нашем случае вакансии), атомы кобальта могут взаимодействовать с ними и даже проникать в поверхностные слои части-

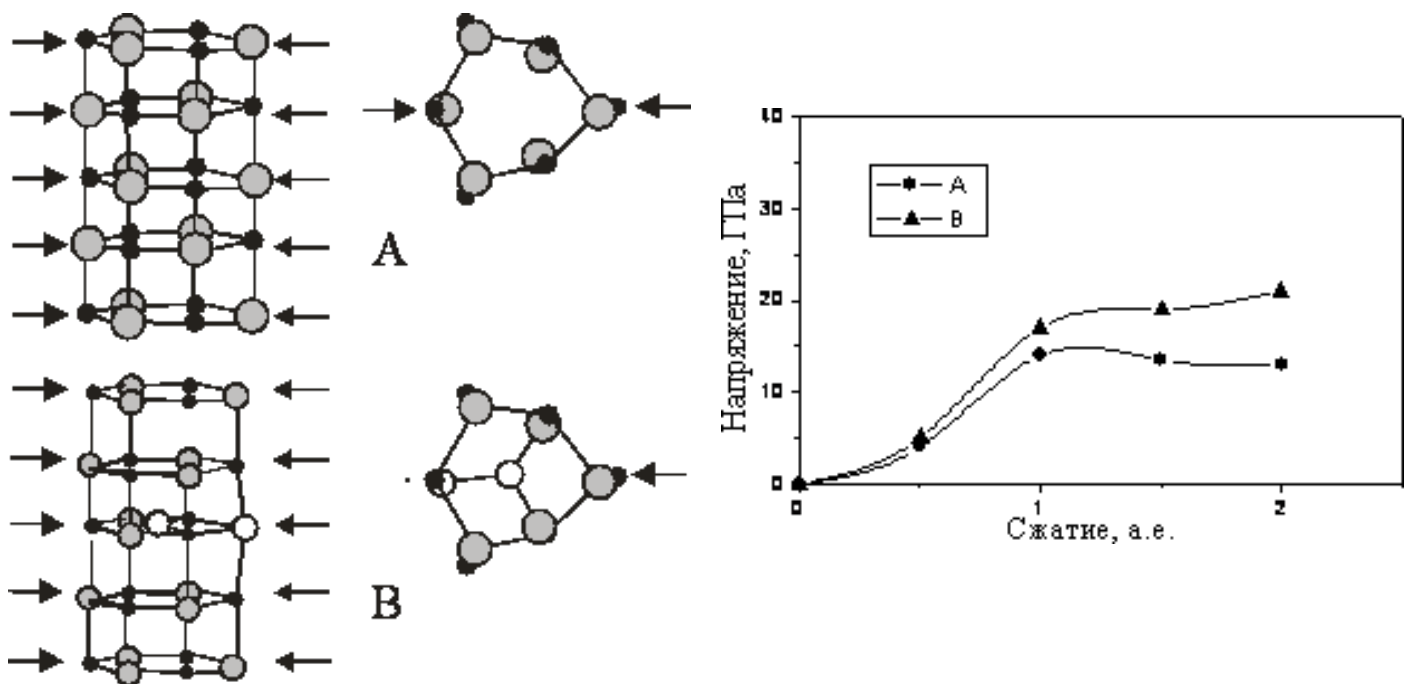


Рис. 6. Схема изучения реакции частицы  $(WC)_{15}$  на сжатие: А) идеальный случай; В) случай с W-вакансией и двумя атомами кобальта

цы, как это отмечается в экспериментальных исследованиях [7]. Некоторые примеры такой ситуации продемонстрированы на рис. 5, где в случаях А и В атомы кобальта проникают внутрь частицы WC через вакансии W и C, а в случае С один атом кобальта проникает внутрь частицы, а второй атом Со заполняет вакансию. При этом в случае А атом Со внутрь частицы безбарьерно, а в случае В высота энергетического барьера достаточно мала (около 0,5 эВ).

Из сравнения рисунков 5 и 4 ясно, что атомы кобальта могут увеличивать предел прочности дефектных частиц WC, доводя его до 90% от величины, характерной для бездефектного состояния. Другими словами, кобальт может залечивать некоторые поверхностные дефекты частиц WC, улучшая их свойства.

Поскольку мы изучаем твердые материалы, естественно сделать особый акцент на их твердости. Однако твердость является технической характеристикой и не имеет точного физического эквивалента. Невозможно напрямую сравнить твердость массивного материала и наночастиц. К тому же в данной работе нас интересовала не сама твердость наночастиц, а то влияние, какое на нее оказывают дефекты. Поэтому я исследовал способность наночастицы  $(WC)_{15}$  сопротивляться сжатию, обращая особое внимание влиянию на этот процесс атомов кобальта.

Как ясно из рис. 6, дефектная наночастица карбида вольфрама, содержащая атомы кобальта, может сопротивляться сжатию примерно в полтора раза сильнее, чем бездефектная, т. е. ее твердость увеличивается.

### **Заключение**

Квантово-механические вычисления подтверждают, что наночастицы WC обладают тригональной симметрией. Предел прочности на разрыв для наночастиц оказывается в 10-15 раз больше, чем для массивного материала. Атомы кобальта могут залечивать некоторые поверхностные дефекты частиц WC и улучшать их механические свойства.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Schubert WD, Bock A, Lux B. General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 1995; 13; 281-6.
- 2 Jia K, Fischer TE, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructure and conventional WC-Co composites. *Nanostruct. Mater.* 1998; 10; 875-91.
- 3 Kim BK, Ha GH, Lee DW, Lee GG, Ahn IS. Chemical processing of nanostructured cemented carbide. *Advanced Performance Materials* 1998; 5; 341-52.
- 4 Ferreira JAM; Pina Amaral MA, Antunes FV, Costa JDM. A study on the mechanical behavior of WC/Co hard metals. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2009; 27; 1-8.
- 5 Christensen M, Wahnström G, Alibert C, Lay S. Quantitative analysis of WC grain shape in sintered WC-Co cemented carbides. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 94; 066105 (4).

- 6 Delanoe A, Lay S. Evolution of the WC grain shape in WC-Co alloys during sintering: Effect of C content. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2009; 27; 140-8.
- 7 Yamamoto T, Ikuhara Y, Watanabe T, Sakuma T, Taniuchi Y, Okada K, Tanase T. High resolution electron microscopy study in Cr<sup>3</sup>C<sub>2</sub>-doped WC-Co. *Journ. of Materials Science* 2001; 36; 3885-90.
- 8 Beckstedte M, Kley A, Neugebauer J, Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Comp. Phys. Commun.* 1997; 107; 187-205.
- 9 Dabrowski J, Mussig H-J, Zavodinsky VG, Baierle R, Caldas MJ. Mechanism of dopant segregation to SiO<sub>2</sub>/Si (001) interfaces. *Phys. Rev. B* 2002; 65; 245 305.
- 10 Zavodinsky VG. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia. *Phys. Solid State* 2004; 46 (3); 453-7.
- 11 Zavodinsky VG, Chibisov AN. Zirconia nanoparticles and nanostructured systems. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2006; 29; 173-6.
- 12 Zavodinsky VG, Chibisov AN. Influence of impurities on the stability and electronic states of titanium dioxide in the form of anatase. *Phys. Solid State* 2009; 51 (3); 507-13.
- 13 Fuchs M, Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory. *Comp. Phys. Commun.* 1999; 119; 67-165.
- 14 Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* 1991; 43; 1993-006.
- 15 Hamann DR. General norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 1989; 40; 2980-1.
- 16 Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. *Phys. Rev. B* 1986; 33; 8800-2.
- 17 Murnaghan FD. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci USA* 1944; 30; 244-7.
- 18 Monkhorst H J, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 1976; 13; 5188-2.
- 19 Russian site «Chemical encyclopedia/tungsten carbide» <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/813.html>.
- 20 Price DL, Cooper BP. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. *Phys. Rev. B* 1989; 39; 4945-77.
- 21 Christensen M, Wahnström G. Co-phase penetration of WC (10)/WC (10) grain boundaries from first principles, *Phys. Rev. B* 2003; 67; 115415 (11).
- 22 Mattheiss LF, Hamman DR. Bulk and surface electronic structure of hexagonal WC. *Phys. Rev. B* 1984; 30; 4, 1731-8.
- 23 Liu AY, Wentzcovitch RM, Cohen ML. Structural and electronic properties of WC. *Phys. Rev. B* 1989; 38, 9483-9.
- 24 Nabarro FRN, Bartolucci Luyckx S, Waghmare UV. Slip in tungsten monocarbide: I. Some experimental observations. *Materials Science and Engineering: A.* 2008; 483-484; 139-2.
- 25 Nabarro FRN, Bartolucci Luyckx S, Waghmare UV. Slip in tungsten monocarbide: II. A first-principles study. *Materials Science and Engineering: A.* 2008; 483-484; 9-12.
26. Kim C-S, Rohrer GS. Geometric and crystallographic characterization of WC surfaces and grain boundaries in WC-Co composites, *Interface Sci.* 2004; 12 (1); 19-7.
- 27 Shatov AV, Firstov SA, Shatova IV. The shape of WC crystals in cemented carbides. *Mater. Sci. Eng. A,* 1998; 242; 7-4.
- 28 Kim S, Han S-H, Park J-K, Kim H-E. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering, *Scripta Mater.* 2003; 48 (5); 635-9.