

В. И. Ковтун, Я. В. Зауличный, А. Ю. Гармаш,  
О. Н. Григорьев, В. М. Волкогон (г. Киев)

### Рентгеновские эмиссионные SK $\alpha$ -спектры карбидов вольфрама до и после ударно-волновой обработки

*Методом рентгеновской ультрамягкой эмиссионной спектроскопии исследованы SK $\alpha$ -спектры гексагонального карбида вольфрама, подвергнутого ударно-волновой обработке в трехконтурном устройстве при давлении во фронте детонационной волны  $\sim 20$  ГПа (с увеличением в каждом следующем контуре) и скорости детонации 7300 м/с. Установлено, что изменения в спектрах WC после ударно-волновой обработки в первом контуре указывают на образование вакансий с выделением на поверхности свободного углерода и его аморфизацией, во втором — на частичное образование на поверхности алмазоподобной пленки, в третьем (при максимальном давлении) — на возникновение метастабильного состояния. Сравнение SK $\alpha$ -спектров с теоретическими расчетами позволяет объяснить механизмы стабилизации карбида вольфрама изменением его электронной структуры под действием ударно-волновой обработки.*

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, ударные волны, SK $\alpha$ -спектры, рентгеновская эмиссия, Ср-состояния, энергетическое распределение.

**Введение.** В результате изучения зонной структуры гексагонального карбида вольфрама (WC) теоретическими [1—3] и экспериментальными [4, 5] методами обнаружено, что валентная зона этого карбида состоит из пяти полос. Наиболее глубоко лежащая полоса, пик которой соответствует энергии  $-12,5$  эВ, согласно теоретическим расчетам, включает  $\sim 90\%$  C $s$ -состояний с  $\sim 10\%$ -ной примесью электронных W $d$ -состояний и отделена от остальной части зоны запрещенной щелью шириной  $\sim 2,5$  эВ [3]. Однако в фотоэмиссионном спектре в области этой щели ( $-10,0$ — $(-8,0)$  эВ [5]) наблюдаются только глубокий минимум, интенсивность спектра в котором значительно превышает фон. Поэтому возможно, что этой области соответствует низкая плотность электронных состояний. Поскольку после ударно-волновой обработки (УВО) изменяется электронная структура VN $_{сф}$  [6], представляет интерес исследование WC до и после УВО.

**Методы исследования.** Для рентгеноспектральных исследований использовали порошки гексагонального карбида вольфрама, подвергнутого УВО в трехконтурном устройстве [7] при давлении во фронте детонационной волны  $\sim 20$  ГПа (давление увеличивалось в каждом следующем контуре) и скорости детонации 7300 м/с. Исследовали порошки WC после УВО в каждом контуре, а также образец твердого сплава марки ВК8, спеченный из порошка WC после УВО в третьем контуре\*, и тот же образец, отожженный при температуре 1500 °С.

\* Далее образцы порошков WC после УВО в первом, втором и третьем контурах обозначены соответственно WC УВО-1, WC УВО-2, WC УВО-3.

В [7] методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в образцах WC УВО-1 и WC УВО-2 образуются микродеформации и повышается дисперсность порошка. В образцах WC УВО-3, характеризующихся дальнейшим увеличением дисперсности порошка, происходят частичный отжиг и упорядочение дефектов, обусловленные воздействием максимально достигнутых давления и температуры во фронте детонационной волны. Наличие других фаз ( $W_2C$  и  $W$  — в исходном и после УВО;  $Co_3W_3C$  — в спеченном и отожженном при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч) фиксируют на уровне следов ( $< 1\%$  (по весу)) и они не заметны на рентгеновских спектрах валентной полосы карбидов. В то же время уменьшается параметр решетки  $a$  и увеличивается  $c$ .

Для изучения энергетического распределения  $Sp$ -состояний WC необходимо было исследовать ультрамягкие рентгеновские эмиссионные  $SK\alpha$ -спектры. Исследование этих спектров проводили на спектрометре РСМ-500 с дифракционной решеткой, имеющей период  $600^{-1}$  мм, при этом аппаратурные искажения не превышали  $\Delta E_{ан} = 0,2$  эВ. Образцы в виде порошка втирали в охлаждаемый медный анод, спектры измеряли при параметрах рентгеновской трубки 5 кВ и 5—20 мА. Благодаря хорошему контакту порошков с медным анодом при  $I_a = 20$  мА только отдельные частицы светились вишневым цветом. Это гарантировало отсутствие изменения состава образца вследствие нагрева. Для удаления поверхностных примесей на частицах порошков использовали чистку аргоном.

**Результаты и обсуждение.** Изучение  $SK\alpha$ -спектров порошков исходного WC и подвергнутых УВО показало, что в области энергий, соответствующих в расчете [3] пику  $Cs$ -состояний и энергетической щели (рис. 1,  $a$ ) проявляются две особенности —  $a$  и  $b$ , отражающие, по видимому, малую примесь  $Sp$ -состояний, гибридных с  $Wd$ - и  $Cs$ -состояниями (см. рис. 1,  $a$ , кривая 1). Далее, в интервале  $-8,0$ — $(-2,0)$  эВ, согласно [3], сосредоточена трехпиковая полоса высокогибридных  $Sp + Wd$ -состояний, о чем свидетельствует практически одинаковая форма плотностей электронных состояний  $N_{Sp}(E)$  и  $N_{Wd}(E)$ . В  $SK\alpha$ -спектре рентгеновской эмиссии исходного WC (см. рис. 1,  $a$ , кривая 2) этим пикам соответствуют особенность  $c$ , асимметрия пика  $d$  и непосредственно пик  $d$ . Отражающиеся в этом спектре сильносвязанные электронные состояния задействованы в прочных  $W$ — $C$ -связях.

Высокоэнергетическая прифермиевская подполоса, отражающаяся в максимуме  $e$   $SK\alpha$ -спектра [4], состоит из слабосвязанных делокализованных  $Sp + Wd$ -состояний, присутствующих в металлической компоненте связи. Согласно теоретическим расчетам, она состоит из смеси  $\sim 30\%$   $Sp$ -,  $\sim 65\%$   $Wd$ - и малой доли  $Ws$ - и  $Wp$ -состояний.

После УВО порошка WC наблюдали резкое уширение полосы  $SK\alpha$ -спектра рентгеновской эмиссии (см. рис. 1,  $a$ , кривая 3) за счет смещения ее коротковолновой стороны в высокоэнергетическую и длинноволновой — в низкоэнергетическую области. Вследствие этого форма  $SK\alpha$ -спектра стала подобна спектру аморфного углерода.

Предполагая, что на поверхности частиц в результате ударно-волнового нагружения выделялся аморфизированный углерод, провели чистку аргоном этого же образца непосредственно в рентгеновской трубке. Результаты измерения полосы  $SK\alpha$ -спектра после такой чистки (см. рис. 1,  $b$ , кривая 3) показали, что эта полоса заметно сузилась и стала подобна таковой в исходном порошке WC. Однако это имеет место только в низкоэнергетиче-

ской области спектра за счет его сдвига в область высоких энергий, снижения относительной интенсивности максимума  $c$  и сильного уменьшения асимметрии пика  $d$ , тогда как ее высокоэнергетическая сторона у исходного и очищенного порошка WC, обработанного ударной волной в первом контуре, близки. Такое совпадение свидетельствует, что исходный WC также не содержит аморфизированного углерода, следовательно, отличия в низкоэнергетическом диапазоне спектров этих образцов могут быть связаны с образованием углеродных вакансий вследствие разрыва ковалентных W—C-связей. Выход части атомов углерода на поверхность частиц и привел к форме СК $\alpha$ -спектра, характерной для сажи, а разрыв ковалентных W—C-связей — к резкому уменьшению плотности задействованных в них низкоэнергетических состояний, что и повлияло на форму спектра. Удаление из решетки WC углерода обусловило и некоторое уменьшение плотности слабосвязующих  $Sp$ -состояний, задействованных в металлической компоненте W—C-связей вблизи уровня Ферми, вследствие чего уменьшилась интенсивность наплыва  $f$  в спектре очищенного образца WC УВО-1.

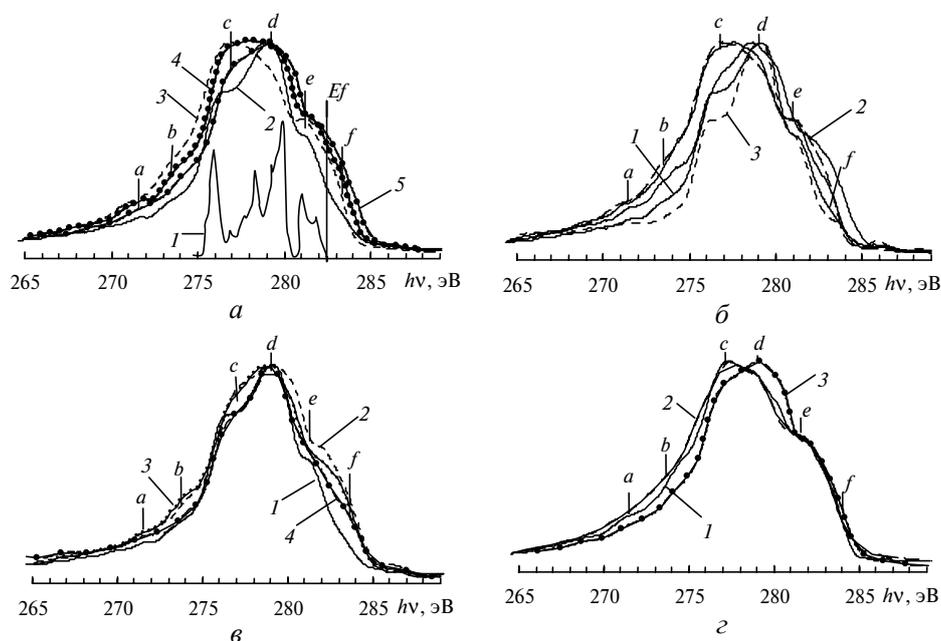


Рис. 1. Теоретически рассчитанная плотность  $Sp$ -состояний ( $a$ , кривая 1) и СК $\alpha$ -спектры карбида вольфрама:  $a$  — исходного (2), WC УВО-1 (3), WC УВО-2 (4), WC УВО-3 (5);  $б$  — исходного (1), WC УВО-1 (2), WC УВО-1 после чистки (3);  $в$  — исходного (1), WC УВО-3 (2), WC УВО-3 после первой (3) и второй (4) чистки;  $г$  — WC УВО-3 спеченного (1), WC УВО-3 спеченного/отожженного (2), WC УВО-3 (3).

Анализ формы СК $\alpha$ -спектра WC УВО-2 показал (см. рис. 1,  $a$ , кривая 4), что он имеет сходство [6] со спектрами алмазоподобных пленок. При этом его форма в низкоэнергетической области до некоторой степени подобна таковой в неочищенном образце после WC УВО-1, хотя особенности  $a$  и  $b$  более четко выражены, а спектр на 0,3—0,7 эВ смещен в сторону высоких энергий. Поэтому ширина полосы СК $\alpha$ -спектра WC УВО-2 при  $I = 0,5I_{\max}$  уже на 0,4 эВ, так как высокоэнергетическая сторона этой полосы вплоть до  $I = I_e$  ( $I_e$  — интенсивность максимума  $e$ ) смещена в том же направлении толь-

ко на 0,3—0,5 эВ от таковой у WC УВО-1. Наибольшее различие формы этих полос наблюдают в области энергии 277—281 эВ, соответствующей их главным максимумам. Ширина полосы СК $\alpha$ -спектра образца WC УВО-2 в области максимума значительно (на 0,3—0,9 эВ) больше, чем в образце WC УВО-1 до очистки аргоном. Поэтому можно предположить, что после УВО во втором контуре при значительно большем давлении, чем в первом контуре, выделенный на поверхностях частиц углерод кристаллизуется в виде тетраэдрической алмазоподобной пленки. При этом количество вакансий в WC УВО-2 может быть даже большим, чем в WC УВО-1, о чем свидетельствует максимальное уменьшение параметра решетки  $a$  и увеличение параметра  $c$ , т. е. наибольшее изменение (увеличение) соотношения  $c/a$ .

Наиболее интересные изменения СК $\alpha$ -спектра рентгеновской эмиссии (см. рис. 1,  $a$ , кривая 5) наблюдают при переходе от исходного WC к обработанному в ударных волнах третьего контура устройства. Следует отметить, что в отличие от спектров WC УВО-1 и WC УВО-2 низкоэнергетическая область эмиссионного СК $\alpha$ -спектра WC УВО-3 имеет значительно большее сходство с таковой у исходного карбида вольфрама. Более того, у этих спектров проявляются одинаковые особенности  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$ , относительная интенсивность которых в СК $\alpha$ -спектре WC УВО-3 существенно выше, чем в исходном WC. Однако, если в низкоэнергетической области в интервале энергий  $\Delta h\nu = 275,0—276,3$  эВ СК $\alpha$ -спектры этих образцов практически совпадают и спектр WC УВО-3 даже на 0,2 эВ смещен в сторону высоких энергий, то в высокоэнергетической области полоса СК $\alpha$ -спектра рентгеновской эмиссии WC УВО-3 намного (на 0,5—1,2 эВ) шире, чем в исходном WC, за счет сдвига в сторону высоких энергий на 0,5—1,2 эВ всего высокоэнергетического спектра. Поскольку в WC УВО-1 и WC УВО-2 полосы СК $\alpha$ -спектра уширились за счет наложения спектров от выделенного на поверхностях частиц углерода, были изучены полосы СК $\alpha$ -спектра WC УВО-3 до очистки его аргоновой пушкой и очищенного образца так же, как и образца WC УВО-1. Они практически совпадают (см. рис. 1,  $b$ , кривые 2 и 3), если не учитывать небольшого (0,2—0,3 эВ) сдвига высокоэнергетической части полосы СК $\alpha$ -спектра неочищенного образца WC УВО-3 в сторону высоких энергий. Таким образом, можно считать, что после УВО-3 на поверхности частиц WC практически не выделяется свободный углерод. Это косвенно подтверждается значительно меньшим изменением параметра решетки WC УВО-3, чем WC УВО-2, и практически одинаковым — параметра  $c$ .

Учитывая, что уменьшение параметров и объема решетки свидетельствует об изменении характера межатомной связи, в которой участвуют атомы углерода, проанализируем совмещенные в единой энергетической шкале СК $\alpha$ -спектры исходного WC (см. рис. 1,  $b$ , кривая 1) и после УВО-3 (кривая 2).

Неизменность формы СК $\alpha$ -спектров WC УВО-3 до и после первой очистки аргоном свидетельствует об отсутствии в частицах этого образца свободного углерода. Проанализируем СК $\alpha$ -спектр исходного WC, расчеты его электронной структуры по данным [3] и СК $\alpha$ -спектр, полученный от WC УВО-3. В области энергий  $\Delta h\nu = 271—275$  эВ, которая соответствует диапазону  $-12,0—(-8,0)$  эВ (ниже уровня Ферми), значительный рост интенсивности может быть связан с примесью  $p$ -состояний, образовавшихся за счет гибридизации  $Cs$ - и  $Cp$ -состояний при сближении соседних атомов углерода при сжатии. Очевидно, указанное сближение атомов C остается “замороженным” после разгрузки кристалла.

Для обоснования такой возможности рассмотрим вклады в зарядовую плотность в плоскости  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  кристалла WC от различных областей энергии его зонной структуры, рассчитанные в [3]. Согласно этим расчетам, пику плотности состояний в области  $-10,0$ — $(-5,8)$  эВ соответствует распределение зарядовой плотности электронов между атомами углерода (рис. 2, б), задействованными в C—C-связях в результате перекрытия  $Sp$ -орбиталей.

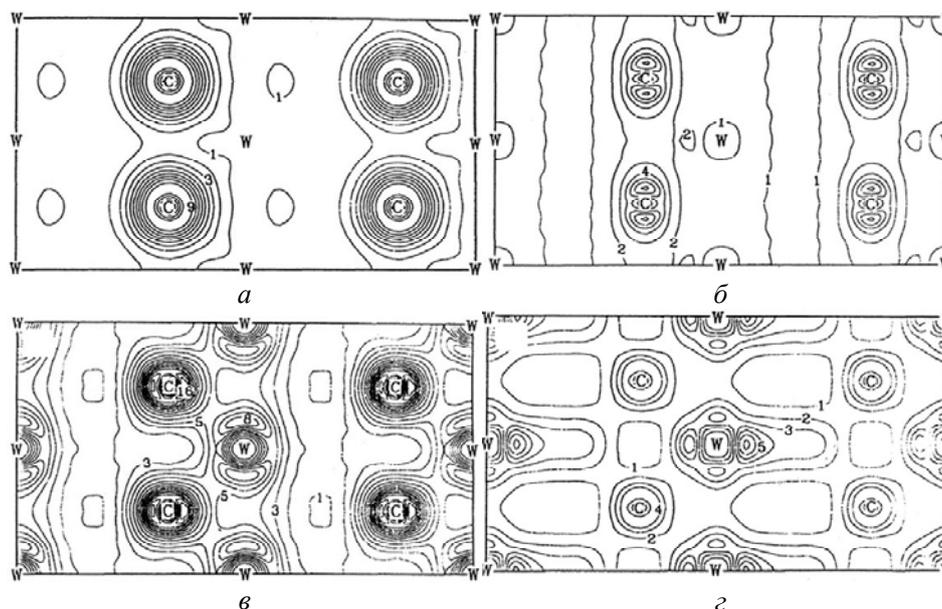


Рис. 2. Вклад в зарядовую плотность валентных электронов от различных областей энергетической зонной структуры WC:  $-15,0$ — $(-10,0)$  (а),  $-10,0$ — $(-5,8)$  (б),  $-5,8$ — $(-2,0)$  (в) эВ и от  $-2,0$  эВ до энергии Ферми (г).

Из приведенного выше сравнения полос СК $\alpha$ -спектра исходного WC и после УВО-3 видно, что их интенсивность в этой области энергий возрастает и контур смещается в низкоэнергетическую сторону, хотя в диапазоне энергий  $\Delta E = -7,0$ — $(-6,0)$  эВ,  $\Delta h\nu = 275$ — $276$  эВ положение контуров очень близко. Это свидетельствует о возрастании плотности состояний в интервале энергий  $\Delta E = -10,0$ — $(-7,5)$  эВ, что, естественно, приводит к повышению зарядовой плотности электронов и усилению C—C-связей. Однако повышение в данном случае плотности заселенных электронных состояний возможно только за счет их дополнительного появления в результате увеличения количества расщепленных  $Sp$ -уровней при их гибридизации с  $Cs$ -состояниями вследствие увеличения степени их перекрытия, обусловленного сближением атомов углерода в процессе сжатия при УВО-3. Следствием этого будет усиление силы связи в этом направлении, что соответствует уменьшению параметра  $a$  по сравнению с исходным WC.

Сравнение СК $\alpha$ -спектра исходного WC и после УВО-3 в области энергии  $\Delta h\nu = 280$ — $282$  эВ,  $\Delta E = -5,8$ — $-2,0$  эВ, отсчитанной относительно уровня Ферми, показывает, что здесь СК $\alpha$ -полоса WC УВО-3 смещена в высокоэнергетическую область более чем на  $0,6$  эВ. Это свидетельствует о некотором снижении энергии W—C-связи после УВО-3, что может быть следствием заполнения дополнительной плотности антисвязующих  $Sp$ -состояний, которые образовались при описанном выше расщеплении энергетических уровней

после УВО. Такое предположение подтверждается тем, что согласно расчетам [3] именно здесь сосредоточена зарядовая плотность электронов, заселяющих разрыхляющие  $Sp^*$ -состояния (см. рис. 2, в). Кроме того, в интервале энергий  $\Delta h\nu = 282\text{—}284$  эВ,  $\Delta E = (-2,0\text{—}0)$  эВ интенсивность  $SK\alpha$ -полосы порошка WC УВО-3 резко возросла, очевидно за счет увеличения заселенности делокализованных гибридных  $Sp + Wd$ -состояний, задействованных в металлической компоненте WC-связей. Согласно [6], зарядовая плотность электронов, принадлежащих этим состояниям, сосредоточена между атомами, расстояние между которыми в два раза превышает длину связи W—C. Вследствие некоторого ослабления W—C-связи и делокализации металлосвязующих состояний должен увеличиться параметр решетки  $c$ . Именно такое изменение решетки обнаружено рентгеноструктурными исследованиями WC УВО-3 по сравнению с исходным карбидом вольфрама.

Отмеченное изменение межатомного взаимодействия в WC УВО-3, приводящее к “замороженным” межатомным расстояниям, носит характер метастабильного состояния, поэтому длительная обработка высокоэнергетическим пучком, например, аргонной пушкой, или отжиг должны привести WC в исходное состояние. Действительно, повторная длительная очистка аргоном порошка и спеченного WC УВО-3 способствовала тому, что  $SK\alpha$ -спектр этого образца оказался значительно ближе по форме к таковому в исходном WC (см. рис. 1, в, кривая 4). Исключением является уширенный, но значительно меньший, чем после первой чистки, высокоэнергетический максимум, превратившийся в наплыв (такая же особенность наблюдается и в неочищенных образцах твердого сплава из порошков WC УВО-3).

Сравнение  $SK\alpha$ -спектров рентгеновской эмиссии спеченных порошков WC УВО-3 до и после отжига (см. рис. 1, г, кривые 1 и 2) показало, что  $SK\alpha$ -спектр образца после отжига (см. рис. 1, в, кривая 2) очень похож на спектр аморфного углерода (сажи) — отличается только несколько большей шириной максимума  $e$  в низкоэнергетической области. Это, как и значительно большая (в 2,5 раза) интенсивность  $SK\alpha$ -спектра по сравнению со спектром порошка WC УВО-3, указывает на большее загрязнение поверхности образца сажей.

В  $SK\alpha$ -спектре спеченного и неотожженного образца только после второй чистки (в течение 4 мин) начала снижаться интенсивность особенности  $c$  (рис. 3, а, кривая 2), а после третьей чистки спектр (см. рис. 3, а, кривая 3) был уже достаточно близок по форме к  $SK\alpha$ -спектру порошка WC УВО-3.

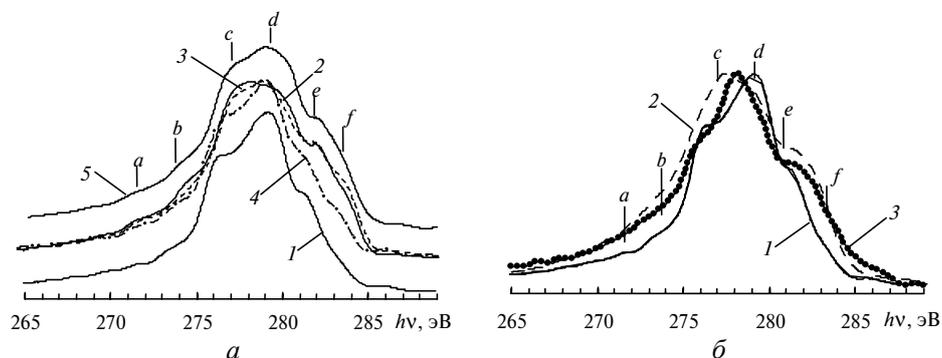


Рис. 3.  $SK\alpha$ -спектры карбида вольфрама: а — исходного (1), WC УВО-3 спеченного после второй (2), третьей (3) и четвертой (4) чистки, WC УВО-3 (5); б — исходного (1), WC УВО-3 спеченного/отожженного до (2) и после чистки (3).

В то же время дальнейшие три более продолжительные аргоновые чистки (в течение 12 мин) способствовали тому, что форма СК $\alpha$ -спектра рентгеновской эмиссии рассматриваемого образца начала неуклонно приближаться к форме спектра исходного порошка. Такое изменение формы спектра образца после продолжительных чисток указывает на переход спеченного неотожженного образца WC из метастабильного состояния в исходное в фокусе аргоновой чистки и возбуждающего спектры электронного пучка.

При этом после серии последних чисток ранее шлифованная поверхность образца оказалась шероховатой вследствие разрушения поверхностного слоя. Выше показано, что после отжига этого образца в гелиевой среде на его поверхности также много сажи. Однако уже после его первой чистки аргоновой пушкой СК $\alpha$ -спектр стал подобен спектру исходного порошка WC до обработки в ударных волнах (см. рис. 3, б). Это свидетельствует о том, что, как и порошок WC УВО-3, спеченный из него образец твердого сплава находится в метастабильном состоянии.

### Выводы

При ударно-волновой обработке карбида вольфрама в трехконтурном устройстве на поверхности частиц порошка, находящихся в первом контуре, выделяется аморфный углерод вследствие миграции атомов C из объема частиц на их поверхность.

Повышение давления ударно-волновой обработки во втором контуре приводит к тому, что выделенный на поверхности частиц порошка WC аморфный углерод превращается в алмазоподобную пленку.

При наибольших давлениях обработки WC в третьем контуре в результате частичного отжига дефектов и сближения атомов углерода возникают дополнительные связующие C $\nu$ -состояния, благодаря которым уменьшенные C—C-связи сохраняются до температуры отжига 1500 °C.

1. Mattheiss L. F., Hamann D. R. Bulk and surface electronic structure of hexagonal WC // Phys. Rev. B. — 1984. — **30**, N 4. — P. 1731—1738.
2. Zhukov V. P., Cubanov D. R. Energy band structure and thermo-mechanical properties of tungsten and tungsten carbides as studied by the LMTO-ASA method // Solid State Comm. — 1985. — **56**, N 1. — P. 51—55.
3. Liu A. Y., Wentzcovitch R. M., Cohen M. L. Structural and electronic properties of WC // Phys. Rev. B. — 1988. — **38**, N 14. — P. 9483—9489.
4. Кижун О. Ю., Жураковский Е. А., Зауличный Я. В. Электронная структура нестехиометрических карбидов вольфрама W<sub>2</sub>C<sub>x</sub> // Порошк. металлургия. — 1990. — № 9. — С. 77—83.
5. Stefan P. M., Shek M. L., Lindau I., Spicer W. E. Photoemission study of WC (0001) // Phys. Rev. B. — 1984. — **29**, N 10. — P. 5423—5444.
6. Strelnitskij V. E., Zaulichnyj Ya. V., Zhurakovskij E. A. X-ray emission spectroscopy studied of structural properties of diamond-like carbon films // Diamond Relat. Mater. — 1992. — **1**, N 2—4. — P. 341—344.
7. Ковтун В. И., Григорьев О. Н., Бега Н. Д. и др. Структура порошков WC, обработанных ударными волнами // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 381—387.

Ин-т проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 13.06.08