

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

Рентгеновские эмиссионные SK α -спектры карбидов вольфрама до и после ударно-волновой обработки

Методом рентгеновской ультрамягкой эмиссионной спектроскопии исследованы SK α -спектры гексагонального карбида вольфрама, подвергнутого ударно-волновой обработке в трехконтурном устройстве при давлении во фронте детонационной волны ~ 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 α -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 α -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 ~ 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 аппаратные 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 α -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.

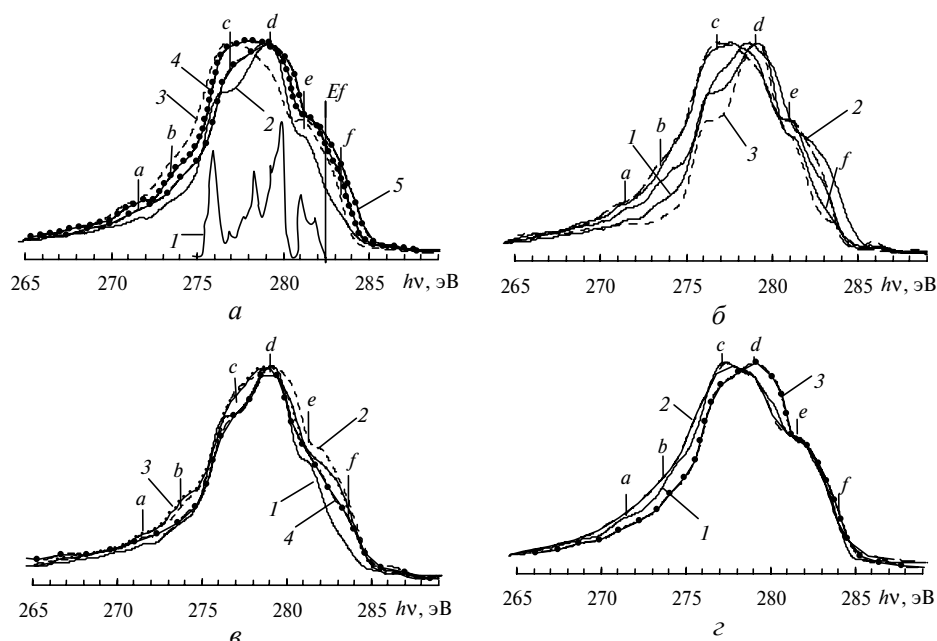


Рис. 1. Теоретически рассчитанная плотность *Sp*-состояний (*a*, кривая 1) и СК α -спектры карбида вольфрама: *a* — исходного (2), WC УВО-1 (3), WC УВО-2 (4), WC УВО-3 (5); *б* — исходного (1), WC УВО-1 (2), WC УВО-1 после чистки (3); *в* — исходного (1), WC УВО-3 (2), WC УВО-3 после первой (3) и второй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

Анализ формы СК α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -спектра уширились за счет наложения спектров от выделенного на поверхностях частиц углерода, были изучены полосы СК α -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 α -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 α -спектры исходного WC (см. рис. 1, b , кривая 1) и после УВО-3 (кривая 2).

Неизменность формы СК α -спектров WC УВО-3 до и после первой очистки аргоном свидетельствует об отсутствии в частицах этого образца свободного углерода. Проанализируем СК α -спектр исходного WC, расчеты его электронной структуры по данным [3] и СК α -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.

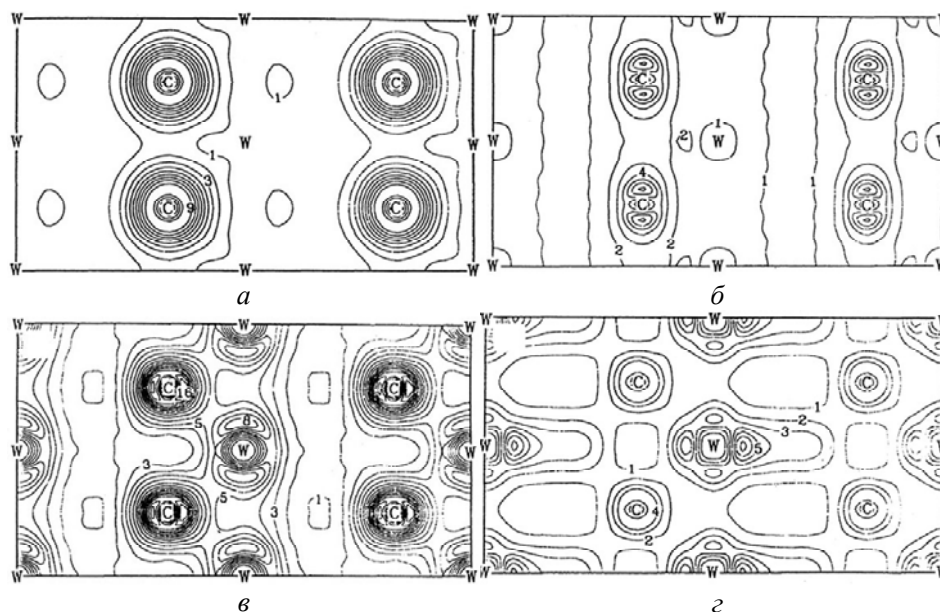


Рис. 2. Вклад в зарядовую плотность валентных электронов от различных областей энергетической зонной структуры WC: $-15,0$ — $(-10,0)$ (а), $-10,0$ — $(-5,8)$ (б), $-5,8$ — $(-2,0)$ (в) эВ и от $-2,0$ эВ до энергии Ферми (г).

Из приведенного выше сравнения полос $SK\alpha$ -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 $SK\alpha$ -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 $SK\alpha$ -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.

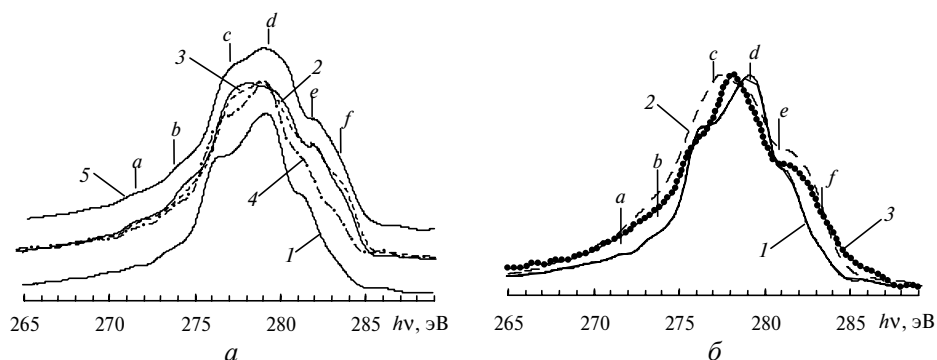


Рис. 3. $SK\alpha$ -спектры карбида вольфрама: а — исходного (1), WC УВО-3 спеченного после второй (2), третьей (3) и четвертой (4) чистки, WC УВО-3 (5); б — исходного (1), WC УВО-3 спеченного/отожженного до (2) и после чистки (3).

В то же время дальнейшие три более продолжительные аргонные чистки (в течение 12 мин) способствовали тому, что форма СК α -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 аргонной 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 аргонной пушкой СК α -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 ν -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 W₂C_x // 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