

Расчеты методом функционала плотности стабильности каппа фаз $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$ (Me=Fe,Co,Ni)

И.И.Чуев^{*1}, Д.Ю.Ковалев¹, С.В.Коновалихин¹, С.А.Гуда²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Южный Федеральный Университет, Ростов на Дону, Россия

* ichuev@ism.ac.ru

В системах (Fe,Co,Ni)-W-C установлено существование тройных карбидов $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$, получивших название каппа фазы. Дифракционные исследования [1-6] показали, что структура κ -фаз относится гексагональной сингонии с пространственной группой - $P6_3/mmc$, тип металлической подрешетки - $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$, в которой тригонально-призматические (2c) и октаэдрические (6g) позиции заполнены атомами углерода (Рис.1).

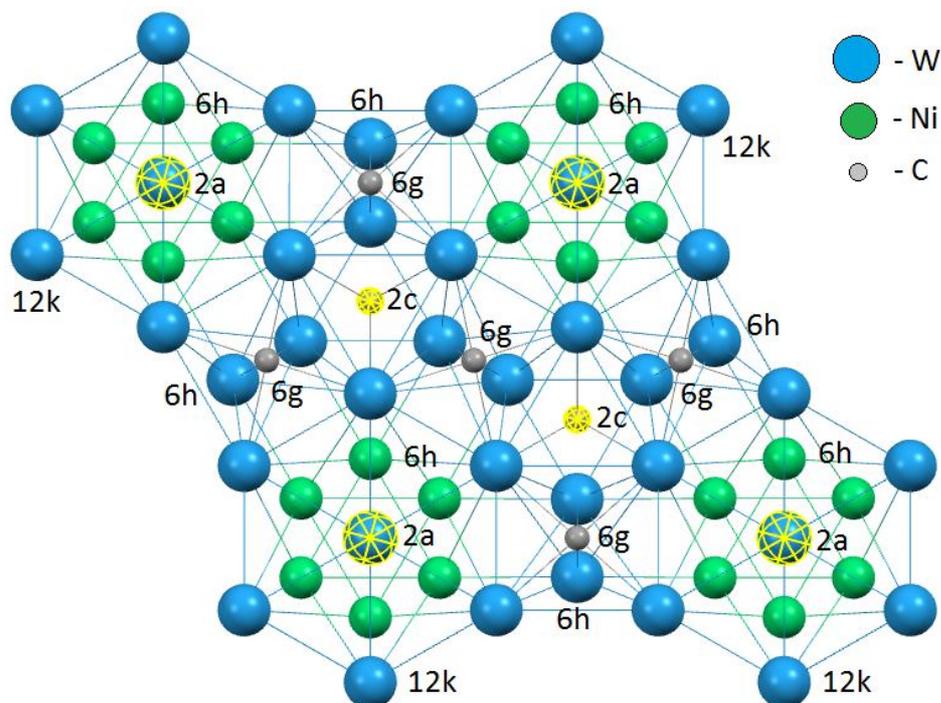


Рис.1 Проекция кристаллической структуры каппа-фазы вдоль гексагональной оси с.

Сравнение структурных данных κ -(Ni-W-C) свидетельствует о различии в объеме элементарной ячейки 414.87\AA^3 [6] < 419\AA^3 [3]. Следует отметить, что для сложных карбидов $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$, где Me=Fe,Co,Ni, характерна широкая область гомогенности и, соответственно, различия в объемах элементарной ячейки [2]. Структурные исследования соединений $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ [4] и $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$ [5] свидетельствуют о том, что, несмотря на уменьшение металлического радиуса Co по сравнению с Fe, объем элементарной ячейки увеличивается 416.35\AA^3 [5] > 412.4\AA^3 [4].

Данная тенденция объяснялась разным характером статистической разупорядоченности в кристаллах каппа фаз [2, 4, 5]. В соединении $Fe_{3.57}W_{9.43}C_{3.54}$ атомы W и Fe разупорядочены в позициях 2a и 6h, а атом C в позиции 2c обладает частичной заселенностью. В $Co_3W_{10}C_{3.59}$ установлена лишь частичная заселенность атома C в позиции 2c, а позиции 2a и 6h полностью заселены атомами W. Таким образом, замещение атома W меньшим по размеру атомом Fe приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Учитывая, что металлы в ряду Fe, Co, Ni – соседи в периодической системе и их металлические радиусы близки, можно было бы ожидать аналогию в их кристаллическом строении. Однако экспериментально наблюдается качественное различие в характере статистической разупорядоченности. Поэтому представляется интересным исследовать наблюдаемое отличие теоретическими методами.

Квантовохимические расчеты проводились методом DFT на основании аддитивного подхода для представления кристаллической структуры со статистически разупорядоченными позициями. Кристаллическая структура каппа фазы представлялась как суперпозиция 4-х компонент $Me_3W_{10}C_4$ (1), $Me_3W_{10}C_3$ (2), $Me_4W_9C_4$ (3) and $Me_4W_9C_3$ (4) с заселенностью разупорядоченных позиций 2a и 2c равными 1 или 0. Вклад каждой из компонент определялся на основании рентгеноструктурных данных по заселенности разупорядоченных позиций и сравнивался с расчетными значениями энтальпии компонент (Таблица 1).

Таблица 1. Данные DFT расчетов

No	Компонента	a, Å	c, Å	V, Å ³	E _{cell} , эВ	ΔH _i , эВ/атом
1	Fe ₃ W ₁₀ C ₄	7.823	7.800	413.42	-402.83	-0.42
2	Fe ₃ W ₁₀ C ₃	7.787	7.815	410.43	-383.46	-0.43
3	Fe ₄ W ₉ C ₄	7.713	7.793	401.55	-392.41	-0.41
4	Fe ₄ W ₉ C ₃	7.699	7.791	399.96	-373.10	-0.42
1	Co ₃ W ₁₀ C ₄	7.822	7.799	413.18	-397.12	-0.41
2	Co ₃ W ₁₀ C ₃	7.770	7.821	408.90	-377.91	-0.42
3	Co ₄ W ₉ C ₄	7.719	7.768	400.35	-383.17	-0.35
4	Co ₄ W ₉ C ₃	7.697	7.779	399.07	-363.50	-0.34
1	Ni ₃ W ₁₀ C ₄	7.823	7.800	413.39	-387.86	-0.38

2	Ni ₃ W ₁₀ C ₃	7.775	7.837	410.22	-368.51	-0.38
3	Ni ₄ W ₉ C ₄	7.752	7.749	403.25	-371.19	-0.32
4	Ni ₄ W ₉ C ₃	7.719	7.767	400.76	-351.16	-0.29

a, c – параметры элементарной ячейки, V- объем элементарной ячейки, E_{cell}- энергия элементарной ячейки, ΔH_i– энтальпия образования i-компоненты.

Близкие значения энтальпии образования компонент 1-4 ($H_{\text{среднее}} - H_{\text{мин(макс)}} < 0.02$ эв) для Me=Fe правильно отражают экспериментально наблюдаемую тенденцию: почти равный вклад компонент 1-4. Расчетные данные для Me=Co, Ni [2, 4] $\Delta H(1) \sim \Delta H(2) \gg \Delta H(3), \Delta H(4)$ соответствуют преобладающему вкладу наиболее стабильных компонент 1 и 2.

Объем элементарной ячейки кристаллической структуры каппа фазы рассчитывался как средневзвешенное значений наиболее стабильных компонент. Наименьший объем ячейки, как и предполагалось, имеет структура 4, где атом W в позиции 2a замещен меньшим по размеру атомом Me, а позиция 2c не заселена углеродом. Интересно отметить, что для каждой компоненты 1-4 в ряду Me=Fe, Co, Ni объем меняется немонотонно и имеет минимум для Me=Co (рис. 2), хотя по структурным данным для Me=Co объем ячейки максимален. Это связано с тем, что вклады структур 1 и 2 с большими объемами для Me=Co максимальны.

Данные расчетов правильно отражают немонотонное изменение объема в ряду Fe, Co, Ni (рис.2). Если же использовать данные [6], то объем ячейки для Me=Ni больше, чем для Me=Co. Такие же результаты можно получить, если заменить структуру 3 на 2, тогда с теми же величинами заселенности мы получим меньшее значение объема (точки V_{calc} [6], рис. 2).

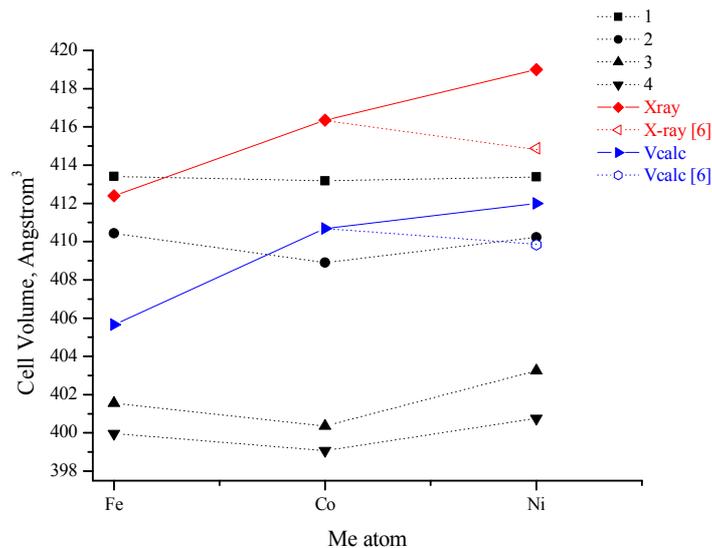


Рис.2 Зависимость объема элементарной ячейки каппа-фазы $Me_{3+X}W_{10-X}C_{3+Y}$ в ряду Fe, Co, Ni

Для $Me=Ni$ получены различные структурные данные с объемом элементарной ячейки 419 [2] и 414.87 [6]. Полученные расчетные данные указывают на то, что если в образовании k -фазы принимают участие наиболее стабильные структуры 1 и 2, то характер статистической разупорядоченности k -(Ni-W-C) [2] аналогичен k -(Co-W-C) [4].

Что касается структурных данных $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ [6], то данная структура, в отличие от данных [2], является суперпозицией компонент 1 и 3, причем 3 менее стабильна, чем 2. В данном случае следует обратить внимание на различие в условиях образования соединений. Для k -(Ni-W-C) [2] – это длительная изотермическая выдержка расплава, тогда как образование кристаллической фазы $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ происходило при саморапространяющемся высокотемпературном синтезе за несколько минут. Очевидно, что важную роль в формировании структуры играет кинетический фактор.

Для оценки кинетического фактора в расплаве предлагается использовать кластерную модель [7]. Тогда при охлаждении расплава на начальном этапе в процессе кристаллизации могут участвовать не только атомы, а также их кластеры. Анализ кристаллического строения (рис.1) свидетельствует о том, что в построении кристалла могут участвовать кластеры Ni_n ($n=3,4$). Из литературы [8] известно, что более

стабильными являются кластеры Ni_4 . Именно такая группа атомов Ni_4 предопределяет преимущественное образование структуры 3 или 4 в кристаллах соединений [6], где наблюдается статистическая разупорядоченность атомов W и Me в позиции 2a (рис.3).

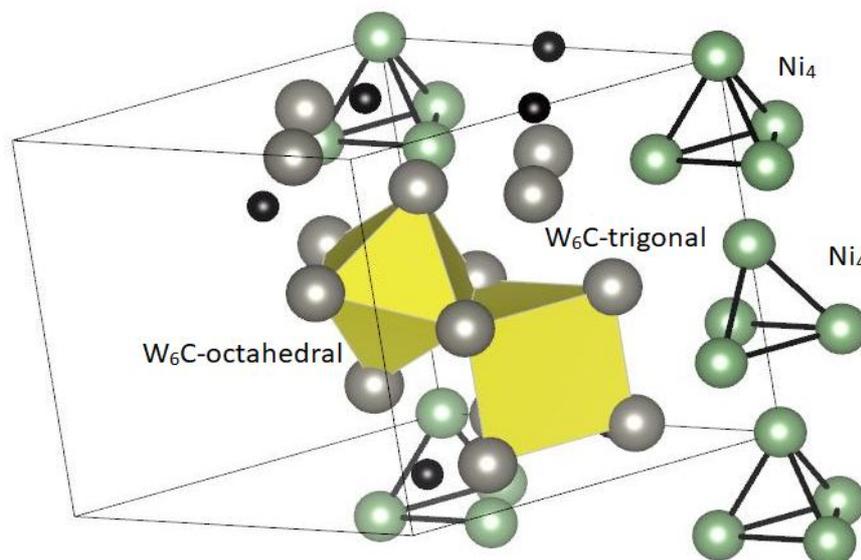


Рис.3 “Строительные” блоки кристаллической структуры каппа-фазы.

Для атома С в позиции 2с следует обратить внимание на два факта. Во-первых, в структуре $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ присутствует два различных атома углерода в октаэдрической (6g) и тригонально-призматической (2с) координации. Во-вторых, в продукте кристаллизации присутствуют две фазы WC (82 масс %) и W_2C (3.5 масс %) [6]. При этом, как было отмечено в [5], в кристаллах этих фаз углерод имеет аналогичную координацию: в W_2C – октаэдрическую, а в WC – тригонально-призматическую. Подобная структурная аналогия может свидетельствовать о существовании в расплаве кластеров W_6C , которые являются строительными блоками при кристаллизации. Структурные данные указывают на то, что расстояние W-C в 6g позиции близко по величине к расстояниям в структуре W_2C . В позиции 2с расстояния W-C заметно отличаются от данных для WC структуры. Это может быть связано с тем, что октаэдрическая конфигурация W_6C кластера является наиболее устойчивой. При этом высокое содержание WC - 82 масс.% по сравнению с 14.5 масс.% $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ и 3.5 масс.% W_2C говорит о присутствии большого количества кластеров с тригонально-призматической координацией С, которые могут участвовать в образовании к-фазы.

Характер статистической разупорядоченности в кристалле каппа фазы зависит от относительной стабильности составляющей ее компонент. Данные расчетов указывают на то, что для $Me=Fe$ энтальпия образования компонент 1 – 4 практически не изменяется, в то же время при замещении атома Fe на Co или Ni уменьшается стабильность компонент 3 и 4 относительно 1 и 2. Таким образом, вероятность образования кристаллических структур $k-(Co, Ni -W-C)$ с разупорядоченной позицией 2a ($W+Me$) существенно понижается. Исследование электронной структуры 1-4 свидетельствует о том, что уменьшение стабильности компонент 3, 4 в ряду Fe - Co - Ni коррелирует с уменьшением порядка связей Me-Me, что отражается в соответствующем увеличении длины связи ($Fe-Fe=2.42 \text{ \AA}$, $Co-C=2.46 \text{ \AA}$, $Ni-Ni=2.55 \text{ \AA}$).

Литература

- [1] P. Rautala and J. T. Norton Trans. AIME (1952) 194, 1045.
- [2] A. Harsta and S. Rundqvist J. Solid State Chem. (1987) 70, 210-218.
- [3] K. Kuo J. Iron Steel Inst., (1953) v. 173 p. 363.
- [4] A. Harsta, S. Rundqvist, and J.O. Thomas J. Solid State Chem. (1983) 49, 118.
- [5] A. Harsta, T. Johansson, S. Rundqvist, and J.O. Thomas Acta Chem. Scand. Ser. (1977) ser. A 31, 260.
- [6] С.В. Коновалихин, Н.Ю. Хоменко, И.И. Чуев, С.А.Гуда, Д.Ю. Ковалев Неорганические материалы. Отправлено в редакцию.
- [7] Joo-Hwan Han, Doh-Yeon Kim, Acta Materialia (2003) 51(18):5439-5445.
- [8] S. Goel, and A. E. Masunov Journal of Molecular Modeling (2011) 18(2) 783–790.