

УДК 539.2:546.261

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КАРБИДАХ,  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Fe—W—C**

© 2008 А.В. Илясов\*, А.А. Рыжкин, В.В. Илясов

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону**Статья поступила 17 мая 2007 г.*

Методом локального когерентного потенциала с использованием кластерной версии МТ-приближения в рамках теории многократного рассеяния исследована электронная энергетическая структура карбидных систем  $MC$ ,  $M_6C$ ,  $M_{12}C$  и мартенсита железа в отсутствие спиновой поляризации. Рассчитана локальная парциальная плотность электронных состояний атомов в кристаллах, проведено сравнение их электронной структуры, обсуждаются особенности химической связи кристаллов.

**Ключевые слова:** электронная энергетическая структура, особенности химической связи.

**ВВЕДЕНИЕ**

Карбид вольфрама является одним из наиболее интересных представителей карбидов переходных металлов высших групп, которые могут иметь как кубическую (типа  $B1$ ), так и гексагональную (симметрия  $D_{3h}^1$ ) кристаллографические модификации, обладая высокими температурой плавления, твердостью и прочностью, а также склонностью к образованию двойных карбидов с переходными  $3d$ -металлами и других соединений [1]. Уникальные физические свойства карбида вольфрама определяют значительный интерес к установлению стабильности в структурно-морфологической трансформации кристаллов  $WC$  в различных системах, реализуемых при создании новых композиционных материалов на основе карбидных зерен  $WC$ .

Электронная структура бинарных систем  $Fe_3C$  (цементит) [2],  $Fe_8C$  (аустенит) [3],  $WC$  [4, 5] и  $W_2C$  [6] к настоящему времени широко изучены. В то же время в опубликованной литературе нет полного представления о структурно-морфологических характеристиках и свойствах продуктов твердофазных химических реакций в системе  $W—Fe—C$ . В работе [7] установлено, что при лазерно-ультразвуковом расплавлении поверхности быстрорежущей стали P18 и быстрой кристаллизации расплава  $Fe—W—C$  наблюдается образование карбидных фаз типа  $M_6C$ ,  $WC$  и интерметаллидной фазы  $Fe_2W$ . Также известно, что при спекании твердых растворов системы  $WC—Fe$  наблюдается снижение механических свойств твердого сплава вследствие твердофазной растворимости  $WC$  в железе, а также вследствие склонности к образованию хрупких двойных карбидов типа  $Fe_xW_{1-x}C_y$  [8]. Причину нестабильности гексагональных монокристаллов  $WC$  традиционно связывают с высокой растворимостью вольфрама в  $\alpha$ -железе [9, 10].

Авторы работы [11] приводят обобщенные сведения о фазовых равновесиях в системах  $W—C$  и  $W—Co—C$ . В частности, в тройной системе отмечается образование нескольких соединений:  $\eta$ -карбидов  $Co_2W_4C$  и  $Co_4W_2C$  с кубической структурой (пр. гр.  $Fd-3m$ ) типа  $M_6C$  и гексагональных карбидов  $CoW_3C$  со структурой типа  $Co_3W_9C_4$  и  $Co_6W_{20}C_7$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Отмечается, что в структуре  $Co_3W_9C_4$  имеется два типа междоузлий металлической подрешетки, в которой размещаются атомы углерода — в элементарной ячейке два атома углерода из

\* E-mail: ailysov@grundfos.com

восьми расположены в центрах тригональных призм, образованных шестью атомами вольфрама, а еще 6 атомов углерода находятся в центрах октаэдров из пяти атомов вольфрама и одного атома кобальта [ 11 ]. В данных карбидах наблюдается заметный дефицит по углероду, поэтому их следует записывать с учетом нестехиометрии, а карбиды  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}_y$  и  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}_y$  часто объединяют в одну фазу  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$ , понимая под ней псевдобинарный твердый раствор между  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}_y$  и  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}_y$ . Тогда можно допустить, что при значительном понижении содержания углерода этой фазе переменного состава на тройной диаграмме соответствует карбид  $\sim\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . Анализ разреза тройной системы  $\text{W—Co—C}$  по сечению  $\text{WC—Co}$  показывает, что жидкая фаза в системе появляется при температуре 1560—1593 К [ 11 ]. Твердый раствор  $\text{WC}$  в кобальте образуется в результате диффузионного растворения в температурном интервале 1420—1570 К. Избыточная часть кобальта переходит в жидкую фазу, обеспечивая смачивание карбидных зерен.

Электронная структура сложных карбидов, родственных системе  $\text{Fe—W—C}$ , приводится в работах [ 12, 13 ]. Авторами работы [ 12 ] с использованием теории функционала плотности (DFT) и приближения обобщенного градиента (GGA) изучены структурные и электронные свойства растворов замещения  $(\text{WC})\text{-}12\%\text{ X}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Zr}$ ), в которых легирующие элементы  $\text{X}$  замещали последовательно позиции атомов в подрешетке  $\text{W}$  и  $\text{C}$ . Расчетная суперъчейка  $2\times 2$  представляла собой ГЦК решетку (типа  $\text{NaCl}$ ), что обычно имеет место при значительной (до 20 %) нестехиометрии по углероду или ее стабилизации легирующим элементом [ 13 ]. В работе [ 11 ] получены данные о структурных параметрах, объемном модуле и энергии формирования твердого раствора, которые в случае  $\text{WC}$  сопоставляются с экспериментальными данными. Приводятся также плотности заполненных и свободных состояний электронов и распределение парциального заряда ( $s$ -,  $p$ - и  $d$ -симметрии) в изученных твердых растворах. В недавней работе [ 12 ] проведено исследование взаимосвязи электронной структуры и свойств карбидных материалов на основе  $\text{WC}$ , где в качестве связующей используются  $\gamma$ -фазы  $\text{TiC}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Утверждается [ 12 ], что рассчитанная электронная структура предсказывает и объясняет все известные явления в этих системах. Расчеты электронной структуры выполнены для твердых растворов замещения  $\text{W}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{C}$  и  $\text{W}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{C}$  для кубической (типа  $\text{NaCl}$ ) и  $\text{WC}$ -структур с использованием пакета  $\text{VASP}$ . Показано, что электронная структура твердого раствора  $\text{W}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{C}$  изменяется в случае замещения  $\text{Mo}$  незначительно, что объясняется изovalентностью атомов  $\text{W}$  и  $\text{Mo}$ , а при замещении титаном происходит дестабилизация  $\text{WC}$ -структуры, что связывается с увеличением энергии образования и изменением плотности состояний (ПС) на уровне Ферми [ 12 ].

Кристаллическая структура композита на основе системы  $\text{Fe—W—C}$ , осаждаемого в потоке плазмы, к настоящему времени мало изучена. Эволюция структуры таких материалов при различных видах теплового воздействия является важной проблемой как с точки зрения физики неупорядоченных систем, так и для получения практически важных композиций. С использованием рентгеновского фазового анализа установлено присутствие в рассматриваемом композите гексагонального  $\text{WC}$ , двойного карбида  $\text{FeW}_3\text{C}$ , сверхструктур  $\eta_1\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  и  $\eta_2\text{-Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  (тип  $E9_3$ ) и мартенсита железа [ 14 ]. Данные фазы присутствуют на изотермическом разрезе тройной системы  $\text{Fe—W—C}$  при 1250 °С [ 15 ]. Однако о структурных и электронных свойствах карбидов  $\text{W}_3\text{MC}$ ,  $\text{W}_6\text{M}_6\text{C}$  и  $\text{M}_2\text{C}_{22}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ) известно мало.

Ограниченность данных об особенностях химической связи и электронной энергетической структуры карбидов  $\text{M}_4\text{C}$ ,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{12}\text{C}$  кристаллизующихся в металлических расплавах, образуемых импульсными потоками энергии, в опубликованной литературе недостаточно для понимания закономерностей формирования свойств данных систем. Поэтому в настоящей работе в рамках одного приближения изучены особенности электронной структуры и химической связи в карбидных фазах  $\text{W}_3\text{FeC}$ ,  $\eta_1\text{-W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\eta_2\text{-W}_6\text{Fe}_6\text{C}$  и мартенсите железа ( $\text{Fe}_2\text{C}_{22}$ ) с использованием кластерной версии метода локального когерентного потенциала, широко используемого нами ранее для исследования особенностей энергетического спектра электронов в неупорядоченных сплавах [ 16, 17 ].

## МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Карбид вольфрама WC с гексагональной структурой (пр. гр.  $D_{3h}^1 - P\bar{6}m2$ ) образует кристаллическую структуру, в которой атомы-компоненты W и C находятся в тригонально-призматическом окружении. В частности, атомы вольфрама имеют координационный многогранник (KM)  $\{WC_6W_8\}$ , а атомы углерода имеют KM  $\{CW_6C_8\}$ . В элементарной ячейке WC атомы вольфрама и углерода занимают позиции  $a: 0\ 0\ 0$  и  $d: 1/3\ 2/3\ 1/3$  соответственно с параметрами ячейки  $a = 2,9065$ ,  $c = 2,8366$  Å [18].

Двойной карбид  $FeW_3C$  обладает гексагональной решеткой (пр. гр.  $P63/mmc$ ) с 15 атомами на элементарную ячейку. Его кристаллическую решетку можно представить как ГЦК решетку, содержащую атом железа, который окружают 6 атомов W (в центре граней) и 8 атомов C (в узлах решетки). В частности, атомы железа имеют KM  $\{FeW_6C_8\}$ , атомы вольфрама — KM  $\{WFe_2C_4W_8\}$ , а атомы углерода — KM  $\{CW_{12}Fe_8\}$ . Параметры решетки  $FeW_3C$  составляют  $a = 7,81$  и  $c = 7,81$  Å [18].

Соединение  $Fe_3W_3C$  с кубической структурой (пр. гр.  $B32 - Fd\bar{3}m$ ) образует твердый раствор с дальним порядком, традиционно классифицируемой как сверхструктура. Элементарная ячейка содержит 17 атомов, в которой 8 атомов C образуют куб ( $a = 4,3327$  Å), а в центре граней 6 атомов W, образующие октаэдрическую пору, 3 атома Fe занимают 3 тетраэдрические поры, образуемые атомами углерода и вольфрама. В сверхструктуре  $Fe_3W_3C$  атомы вольфрама имеют KM  $\{WFe_3C_4W_8\}$ , атомы углерода — KM  $\{CFe_3W_{12}\}$ , а атомы железа — KM  $\{FeCW_3Fe_8\}$ .

Соединение  $Fe_6W_6C$  с кубической структурой (пр. гр.  $B32 - Fd\bar{3}m$ ) образует твердый раствор с дальним порядком, классифицируемой как сверхструктура. Элементарная ячейка содержит 32 атома; в ней 8 атомов C образуют куб ( $a = 10,958$  Å), а в центре граней и ребер — 18 атомов W, 6 атомов Fe занимают тетраэдрические поры, образуемые атомами углерода и вольфрама. В сверхструктуре  $Fe_6W_6C$  атомы железа образуют KM  $\{FeCW_6\}$ , атомы вольфрама — KM  $\{WFe_6W_4C_4\}$ , а атомы углерода — KM  $\{CFe_6W_6W_{12}\}$ .

Мартенсит железа  $Fe_2C_{22}$  имеет кубическую структуру (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) и образует твердый раствор с дальним порядком. Элементарная ячейка содержит 43 атома; в ней 9 атомов Fe образуют ОЦК решетку ( $a = 2,8664$  Å), а 34 атома C занимают тетраэдрические поры, образуемые атомами углерода и железа. В мартенсите  $Fe_2C_{22}$  атомы Fe(1) образуют KM  $\{FeC_8\}$ , атомы Fe(2) — KM  $\{FeC_8\}$ , а атомы C — KM  $\{CFeCC_3C_3\}$ .

Следует отметить, что при комнатной температуре кратчайшая длина связи W—C в ряду WC →  $FeW_3C$  →  $Fe_3W_3C$  →  $Fe_6W_6C$  составляет  $d_0 \sim 2,220, 3,905, 3,064$  и  $3,022$  Å соответственно.

Соединения  $FeW_3C$ ,  $Fe_6W_6C$  и  $Fe_2C_{22}$ ,  $Fe_3W_3C$  и WC моделировали расчетными кластерами, представленными на рис. 1 и 2.

Электронная структура рассматриваемых кристаллов изучена с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала [16]. Расчет кристаллического muffin-tin (MT)-потенциала осуществляли для равновесного состояния с экспериментальными параметрами решеток. Обменный потенциал строили в приближении Слэтера с обменной

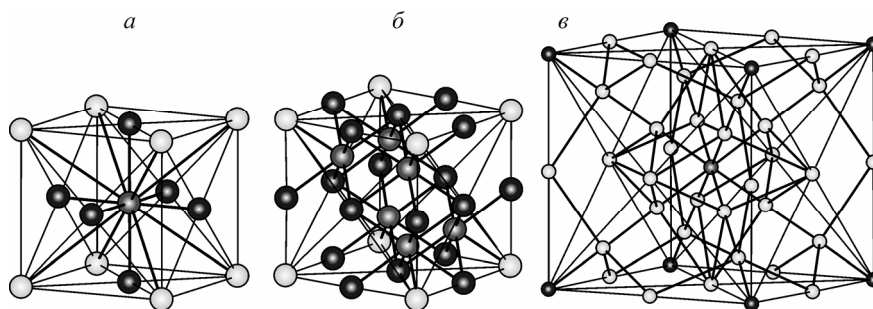


Рис. 1. Расчетные кластеры карбидных систем: а —  $FeW_3C$ , б —  $Fe_6W_6C$  и в —  $Fe_2C_{22}$

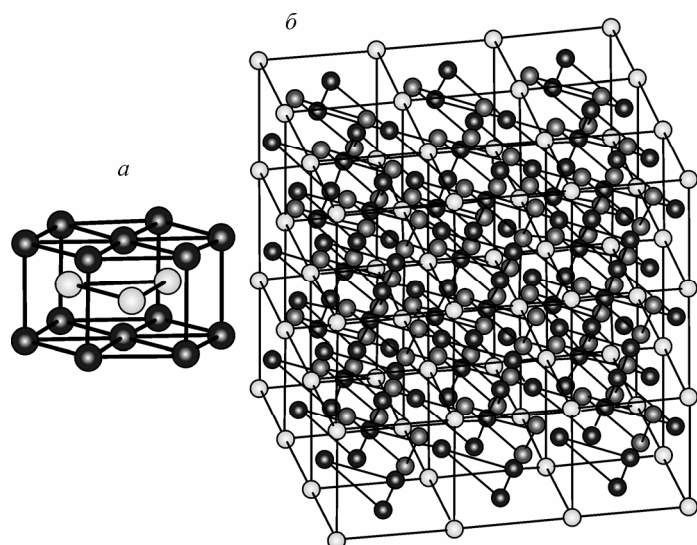


Рис. 2. Расчетные кластеры WC (а) и Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (б)

поправкой  $\alpha = 2/3$ . Решение радиального уравнения Шредингера осуществляли для  $l = 0, 1, 2$  в интервале энергий от 0,02 до 1,5 Ry с постоянным шагом 0,02 Ry. Для всех различных атомов системы рассматривали кластер, центрированный этими атомами. Локальные парциальные плотности состояний (ЛПС) каждого атома сплава вычисляли для кластера, состоящего из 107 атомов в 9 координационных сферах:

$$n_{\ell}^A(E) = \frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{WS}} [R_{\ell}^A(r, E)]^2 dr \frac{\text{Im Tr } T_{LL'}^{A,00}(E)}{\text{Im } t_{\ell}^A(E)}, \quad (1)$$

где  $\ell$  — орбитальное квантовое число;  $R_{\ell}^A(r)$  — радиальные волновые функции атома сорта  $A$ ;  $T_{LL'}^{A,00}$  — матричный элемент оператора рассеяния. Полную плотность состояний (ППС) электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина определяли как сумму ЛПС.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полная и локальные ПЭС карбидных фаз FeW<sub>3</sub>C и Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C представлены на рис. 3. Валентная зона двойного карбида FeW<sub>3</sub>C составлена двумя валентными подзонами: верхней UVB и нижней LVB, аналогично гексагональному WC [4]. Сопоставление проводится с карбидом вольфрама, который выступал в качестве прекурсора рассматриваемой фазы. Нижняя подзона,

Т а б л и ц а 1

Распределение парциальных зарядов валентных электронов UVB в карбидах WC, FeW<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C и Fe<sub>2</sub>C<sub>22</sub>

Фаза		q				Σ
		s	p	d	Σspd	
WC	C	1,020	1,943	—	2,963	5,259
	W	0,300	0,422	1,574	2,296	
FeW <sub>3</sub> C	C	1,605	0,932	—	2,537	17,356
	Fe	0,434	3,959	6,266	10,659	
	W	0,194	2,681	1,285	4,160	
Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	C	0,798	1,558	—	2,356	14,000
	Fe	0,427	7,968	0,179	8,574	
	W	0,430	2,113	0,527	3,070	
Fe <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	C	0,229	0,399	—	0,628	26,000
	Fe	0,676	1,958	10,973	13,607	
	W	0,190	10,665	0,910	11,765	
Fe <sub>2</sub> C <sub>22</sub>	C	1,266	6,704	—	7,970	27,986
	Fe	0,576	0,458	18,982	20,016	

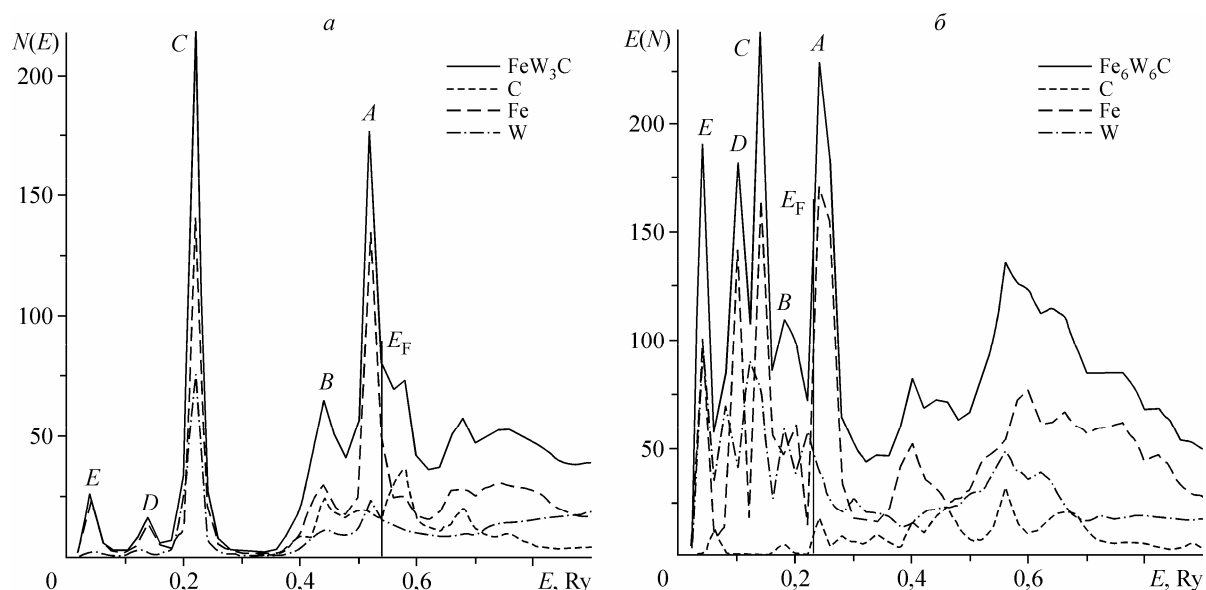


Рис. 3. Полная и локальные парциальные ПЭС на один атом железа, вольфрама и углерода в карбидных системах  $\text{FeW}_3\text{C}$  (а) и  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  (б) в эл. сост./атом·Ry

традиционно называемая квазиостовной, имеет ширину порядка 3,2 эВ, что в 2 раза больше чем в WC, и разделена с верхней подзоной промежутком 1,3 эВ, что в 3 раза меньше, чем в карбиде вольфрама. Парциальные заряды валентных электронов, формирующих подзону UVB и представленные в табл. 1, показывают доминирующий вклад  $p$ -состояний электронов атомов железа и вольфрама. Можно говорить о наличии связи Fe—W состояний, формирующих пик C (см. рис. 3, а). Однако вклады заполненных состояний  $6p$ -электронов атомов вольфрама в 2 раза меньше, чем  $3p$ -электронов железа.

Как следует из распределения парциальных зарядов валентных электронов, формирующих UVB (см. табл. 1), определяющими являются вклады  $3p$ -,  $3d$ -электронов Fe, в то время как вклады  $2s$ -,  $2p$ -электронов C и  $5d$ -электронов W оказались в 3—4 раза меньше. В результате перекрытия рассмотренных электронных спектров образуется гибризованная полоса. Уровень Ферми (0,54 Ry) расположен на спадающей ветви пика A и принят в дальнейшем за начало отсчета единой энергетической шкалы. Следует также отметить доминирующие особенности (эВ) на кривой ПЭС системы  $\text{FeW}_3\text{C}$ : A (−0,36), B (−1,4), C (−4,5), D (−5,6) и E (−6,8). Подобный характер особенностей зонной структуры определяет когезионные характеристики двойного карбида  $\text{FeW}_3\text{C}$ .

Рассчитанный электронный энергетический спектр в кристалле  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  (см. рис. 3, б) выявляет различие в тонкой структуре вершины валентной полосы (подзона UVB). Нижняя подзона в данном расчете оказалась ниже МТ-нуля, аналогично  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , и поэтому здесь не представлена. Следует отметить, что энергетическое положение (эВ) пиков A (0,2), B (−0,6), C (−1,2), D (−1,7) и E (−2,6) в  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  на единой энергетической шкале, характеризующее энергию связи данного состояния, претерпело изменения по сравнению с аналогичными пиками в  $\text{FeW}_3\text{C}$  и в WC. Нулевое положение энергии связи в данной работе совпадает с положением уровня Ферми. Как следует из рис. 3, б, особенности кривой ПЭС сверхструктуры  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ , как и  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  (рис. 4), определяются в значительной степени ЛПС железа. Для подзоны UVB соединения  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  характерно замешивание заполненных состояний электронов атомов всех элементов соединения, в результате которого образуется гибризованная валентная полоса  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ .

Анализ распределения парциальных зарядов валентных электронов (см. табл. 1), формирующих подзону UVB в кристалле  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ , показывает, что доминирующими являются вклады  $p$ -электронов атомов вольфрама и  $d$ -электронов железа. Уровень Ферми ( $E_F$ ) расположен на восходящей ветви ПЭС  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  вблизи максимума A аналогично  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Особенности тонкой

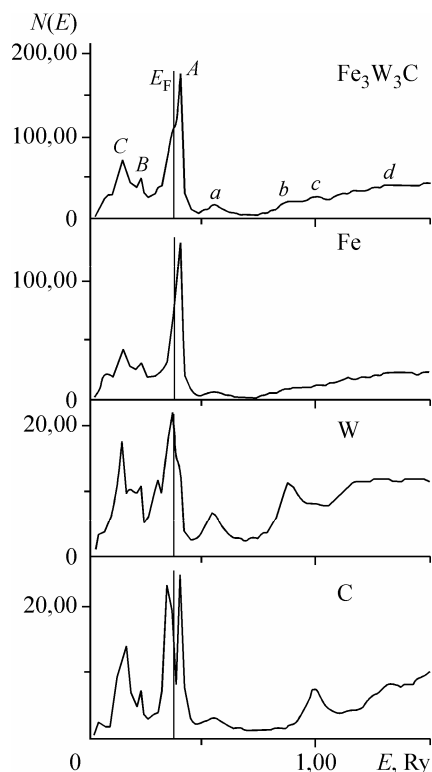


Рис. 4. Полная и локальные ПЭС на один атом Fe, W и C в  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  в эл. сост./атом·Ry

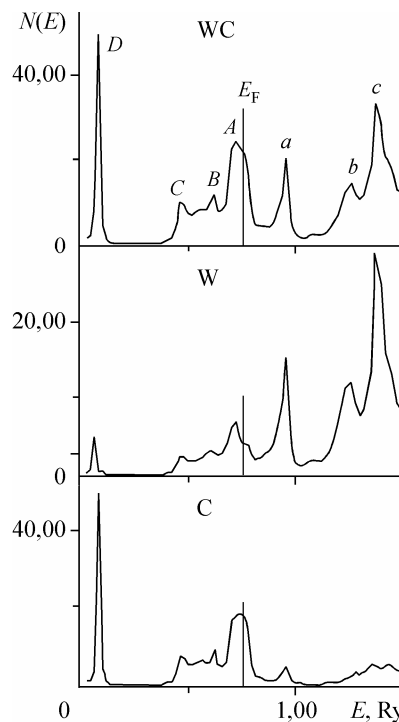


Рис. 5. Полная и локальные ПЭС на один атом Fe, W и C в WC в эл. сост./атом·Ry

структуры ППС вблизи  $E_F$  обусловлены распределением C  $2p$ -, Fe  $3p,d$ - и W  $5p,d$ -состояний. Сравнение электронных спектров двух кристаллов  $\text{FeW}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  позволяет обнаружить усиление гибридизации  $p$ — $d$ -электронов между атомами W и Fe при увеличении содержания железа в соединении.

Полная и локальные плотности электронных состояний кристаллов WC и  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  представлены в сопоставлении на рис. 4 и 5. Валентная зона карбида вольфрама, выступающего в качестве прекурсора, составлена UVB и LVB, что соответствует предшествующим расчетам [11, 12, 4]. Подзона LVB, традиционно называемая квазиостовной, имеет ширину порядка 1,4 эВ и разделена с подзоной UVB промежутком 3,8 эВ. Парциальные заряды валентных электронов, формирующих LVB, подтверждают суждения о доминирующем вкладе  $2s$ -состояний C. Можно говорить о наличии  $Cs$ — $Wp$ -связи состояний, формирующих пик D (см. рис. 5). Однако вклады заполненных состояний  $6p$ -электронов атомов W на порядок меньше, чем  $2s$ -электронов C.

Как следует из распределения парциальных зарядов валентных электронов, формирующих UVB (см. табл. 1), определяющими являются вклады  $2s$ ,  $2p$ -электронов атомов C и  $5d$ -электронов W, в результате перекрывания которых образуется гибридизованная полоса. Следует отметить доминирующие особенности (эВ) на кривой ППС: A (−0,6), B (−2,0) и C (−4,1), энергетическое положение которых соответствует данным работы [4]. Уровень Ферми (0,77 Ry) расположен на спадающей ветви пика A вблизи локального минимума ППС и принят в дальнейшем за начало отсчета единой энергетической шкалы. Как отмечают авторы работы [4], подобный характер особенностей зонной структуры определяет экстремальные когезионные характеристики карбида вольфрама.

Рассчитанный электронный энергетический спектр в кристалле  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  (см. рис. 4) выявляет различие в тонкой структуре вершины валентной полосы (UVB). LVB в данном расчете

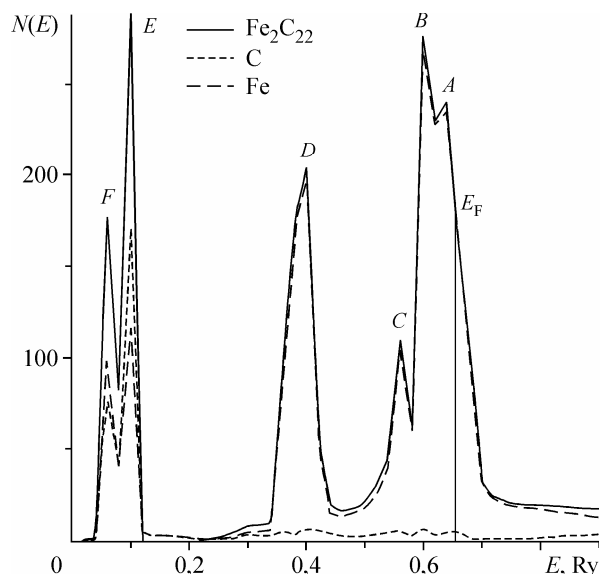


Рис. 6. Полная и локальные парциальные ПЭС на один атом железа и углерода в  $\text{Fe}_2\text{C}_{22}$  в эл. сост./атом·Ry

Т а б л и ц а 2

Сопоставление плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  и энергии когезии (на пару атомов) с расчетными и экспериментальными значениями микротвердости и модуля всестороннего сжатия  $B_0$  в соединениях WC,  $\text{FeW}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}_{22}$

Фаза	Энергия когезии $E_{\text{coh}}$ , эВ	Длина связи $d_0$ , Å	Микротвердость $H_u$ , ГПа	
			Наст. раб.	Экспер.
$\text{Fe}_2\text{C}_{22}$	2,0	0,841	8,30	7,58
$\text{FeW}_3\text{C}$	2,7	3,905	10,43	—
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	4,2	3,064	16,36	14,93
$\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$	4,7	3,022	15,26	—
WC	10,8	2,220	24,20	23,17

оказалась ниже МТ-нуля и поэтому здесь не представлена. Следует отметить, что энергетическое положение (эВ) пиков  $A$  (0,3),  $B$  (−2,2) и  $C$  (−3,2) в  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  на единой энергетической шкале, характеризующее энергию связи данного состояния, претерпело изменения по сравнению с аналогичными пиками в WC. Как следует из рис. 4, особенности кривой ППС определяются в значительной степени ЛПС железа. Для UVB характерно замешивание заполненных состояний электронов атомов всех элементов соединения, в результате которого образуется гибридная валентная полоса  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ .

Анализ распределения парциальных зарядов валентных электронов (см. табл. 1), формирующих UVB в  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , показывает, что доминирующими являются вклады  $p$ -электронов атомов углерода, железа и вольфрама. Уровень Ферми расположен на восходящей ветви ППС вблизи максимума  $A$ . Особенности тонкой структуры ППС вблизи  $E_F$  обусловлены распределением  $C\ 2p$ -,  $\text{Fe}\ 3p$ - и  $\text{W}\ 5p,d$ -состояний.

Электронные плотности состояний мартенсита железа в предложенной здесь кластерной модели представлены на рис. 6. Валентная зона данной фазы составлена двумя полосами заполненных электронных состояний валентными подзонами, верхней и нижней, аналогично  $\text{FeW}_3\text{C}$ . LVB имеет ширину порядка 1,06 эВ, что в 3 раза меньше, чем в  $\text{FeW}_3\text{C}$ , и разделена с UVB промежутком 2,9 эВ, что более чем в 2 раза больше, чем в  $\text{FeW}_3\text{C}$ , и в 1,3 раза меньше, чем в карбиде вольфрама. Парциальные заряды валентных электронов, формирующих LVB и представленные в табл. 1, показывают доминирующий вклад  $2p$ - и  $3d$ -состояний электронов атомов углерода и железа соответственно. Следует отметить энергетическое положение (эВ) пиков  $A$  (−0,1),  $B$  (−0,6),  $C$  (−1,3),  $D$  (−3,4),  $E$  (−7,5) и  $F$  (8,1) в  $\text{Fe}_2\text{C}_{22}$  на единой энергетической шкале, что иллюстрирует различие энергетических спектров электронов в изученном мартенсите по сравнению с исследованными здесь карбидными фазами вольфрама и железа  $\text{FeW}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ .

Для выявления корреляций электронной структуры с физическими свойствами исследуемых карбидных систем были выполнены оценки энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  (в приближении Фриделя [19]), представленные в табл. 2 в сопоставлении с длиной связи W—C и данными испытаний на микротвердость. Анализ данных табл. 2 позволяет констатировать наличие зависимости между изменением энергии химической связи и микротвердости в ряду  $\text{WC} \rightarrow \text{FeW}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Fe}_2\text{C}_{22}$ .

## ВЫВОДЫ

1. На основании теоретических данных установлено строение электронно-энергетических полос карбидов WC, FeW<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C и Fe<sub>2</sub>C<sub>22</sub>, кристаллизующихся в расплаве системы Fe—W—C.

2. Установлены корреляции в изменении электронной энергетической структуры и механических свойств при переходе от прекурсора WC к сверхструктурам Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C и Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, проявляющиеся в уменьшении более чем в 1,5 раза энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  и значения микротвердости  $H_{\mu}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Успехи химии. – 2006. – **75**, № 7. – С. 687 – 708.
2. Вахней А.Г., Антонов В.Н., Ярьсько А.Н. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – **18**, № 12. – С. 21 – 25.
3. Timoshevskii A.N., Timoshevskii V.A., Yanchitsky B.Z. // Materials Science Forum. – 2001. – **373**. – P. 713 – 716.
4. Медведева Н.И., Ивановский А.Л. // ФТТ. – 2001. – **43**, № 3. – С. 452 – 455.
5. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Шейн И.Р. Фазовые и структурные превращения в сталях / Под ред. В.Н. Урцева. Вып.2. – Магнитогорск, МДП, 2002. – С. 52 – 85.
6. Zhukov V.P., Gubanov V.A. // Solid State Commun. – 1985. – **56**. – P. 51 – 58.
7. Гуреев Д.М. // ФиХОМ. – 1998. – № 2. – С. 41 – 44.
8. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1957.
9. Гуляев А.П., Трусова Е.Ф. // Журн. техн. физ. – 1950. – **20**. – С. 66 – 78.
10. Гольдшмидт Х.Т. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971.
11. Sahraoui T., Kellou A., Faraoun H.I. et al. // Mater. Sci. Engineer. B. – 2004. – **107**. – P. 1 – 7.
12. Hugosson H.W., Engquist H. // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. – 2003. – **21**. – P. 55 – 61.
13. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: Т. 2. – М.: Металлургиздат, 1962.
14. Рыжкин А.А., Илясов А.В. // Вестник ДГТУ. – 2007. – **7**, № 2. – С. 169 – 176.
15. Holleck H. // Metall. – 1985. – **39**, N 7. – P. 634 – 645.
16. Илясов В.В., Жданова Т.П., Никифоров И.Я. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 822 – 829.
17. Илясов В.В., Жданова Т.П., Никифоров И.Я. // ФТТ. – 2005. – **47**, № 9. – С. 1559 – 1566.
18. Pollock, Staelmaier // Metall. Trans. – 1970. – **1**. – P. 767.
19. Fridel J. The Physics of Metals. – Cambridge, 1969.