НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 6, с. 603–608

УДК 546.7+544.022.3+544.183

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ni–W–C

© 2020 г. Н. Ю. Хоменко[1], С. В. Коновалихин[1], И. И. Чуев[1], С. А. Гуда[2], С. Л. Силяков[1], Д. Ю. Ковалев[1, *]

[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

[2]*Южный федеральный университет, ул. А. Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

**e-mail: kovalev@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.
После доработки 08.10.2019 г.
Принята к публикации 21.10.2019 г.

Сопоставлением данных порошковой дифрактометрии, кристаллохимического моделирования и квантовохимических расчетов методом функционала плотности (VASP-program) установлены состав и строение нового соединения $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$. Литое соединение получено в режиме горения экзотермической смеси WO_3 + NiO + Ca + Al + C методом СВС-металлургии.

Ключевые слова: СВС-металлургия, кристаллохимическое моделирование, квантовохимический расчет

DOI: 10.31857/S0002337X2006007X

ВВЕДЕНИЕ

При изучении продуктов реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС**) из WO_3, NiO, Al, Ca и C получены поликристаллы неизвестного состава. Данные о них отсутствуют в базах данных рентгеноструктурных исследований порошков (PDF-2) и неорганических монокристаллов (ICSD). Мы предположили, что продуктами реакции являются кристаллы ранее неизвестной тройной фазы системы Ni–W–C. В данной работе приведены экспериментальные и теоретические доказательства правильности этого предположения.

В системе Ni–W–C достоверно установлено существование трех тройных соединений: два ε-карбида Ni_2W_4C и Ni_6W_6C (кубическая сингония, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и χ-карбид NiW_3C (гексагональная сингония, $P6_3/mmc$) [1, 2]. Авторами [3] сообщается о теоретической возможности существования кубической тройной фазы Ni_3W_3C, что пока не нашло экспериментального подтверждения. В литературе также упоминается о кристаллах γ-фазы $Ni_3W_9C_4$ [4] и κ-фазы $Ni_3W_{10}C_{3.4}$ [5]. Однако структурные данные противоречивы. В работе [4] информация о структуре и параметрах элементарной ячейки кристаллов γ-фазы отсутствует. В [5] приведены параметры элементарной ячейки κ-фазы $Ni_3W_{10}C_4$, отнесенной к гексагональной сингонии (a = 7.85 Å, c = 7.85 Å), но данные о положениях атомов и заселенности позиций не представлены. Параметры ячейки κ-фазы $Ni_3W_{10}C_4$ [5] незначительно отличаются от параметров ячейки кристаллов κ-фазы $Co_3W_9C_4$ (a = 7.8304(4) Å, c = = 7.8361(6) Å, пр. гр. $P6_3/mmc$) [6]. Известно, что металлический радиус атома Co (1.37 Å) немного больше, чем атома Ni (1.35 Å) [7]. Изоморфное замещение атомов кобальта никелем должно приводить к уменьшению параметров элементарной ячейки. По данным работ [5, 6] ситуация обратная.

Недавно с применением суператомной модели была построена фазовая диаграмма Ni–W–C [8]. Авторы показали возможность растворения углерода в твердом растворе Ni–W. Однако рассчитанная тройная фазовая диаграмма отличается от фазовой диаграммы Ni–W–C, построенной на основе анализа экспериментальных данных [9]. Таким образом, существующие экспериментальное данные противоречивы и не дают возможности однозначно установить вид и состав полученных поликристаллов. Проведение химического анализа, например с применением сканирующей электронной микроскопии, бессмысленно, поскольку выделить кристаллы предполагаемой новой фазы в полученной смеси не удалось.

Цель данной работы – установить состав и строение кристаллов, используя данные порош-

Таблица 1. Результаты КХР кристаллов $Co_3W_9C_4$, $Co_3W_{10}C_{3.4}$, $Ni_3W_{10}C_{3.4}$ и $Ni_3W_9C_4$

Фаза	a, Å	c, Å	V, Å^3	n	ε_{total}, эВ/моль	ε, эВ/моль
$Co_3W_{10}C_4$	7.7803	7.8190	416.3	206	–378.218	–1.836
$Co_3W_{10}C_{3.4}$	7.8268	7.8336	415.6	202	–368.945	–1.826
$Co_3W_9C_4$	7.6194	7.6753	386.3	224	–340.044	–1.5181
$Ni_3W_9C_4$	7.6595	7.7102	391.5	236	–321.736	–1.363
$Ni_3W_{10}C_{3.4}$	7.8358	7.8472	417.3	208	–359.926	–1.730
$Ni_{3.5}W_{9.5}C_4$	7.8247	7.7881	413.0	216	–361.227	–1.672
$Ni_6W_7C_4$	7.6540	7.8359	397.6	236	–318.7857	–1.350
$Ni_{6.5}W_{6.5}C_4$	7.6858	7.7744	397.2	240	–311.2943	–1.297

ковой рентгеновской дифрактометрии, квантовохимические расчеты и методы кристаллохимического моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для СВС-металлургии [10] использовали экзотермическую смесь $59WO_3$ + 12NiO + 10Al + + 13Ca + 6C (мас. %). В результате горения и фазоразделения в реакционном объеме получен двухслойный слиток. Нижняя часть (металлокерамический слиток) сформирована на базе карбидовольфрамого материала с никелевой связкой, верхняя (керамическая) представлена раствором двух оксидов Al_2O_3 и CaO. Перед проведением РФА верхний оксидный слой удалялся, после чего полученный слиток измельчался.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке, излучение CuK_α. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $20° \le 2\theta \le 80°$ с шагом съемки 0.02° и временем экспозиции 2 с. Уточнение атомной структуры проводилось методом полнопрофильного анализа в программном пакете PDWin НПП "Буревестник". Уточнялись профильные параметры. Профиль отражений уточнялся с использованием функция псевдо-Фойгта. Уточнение текстурных параметров, координат атомов и их тепловых параметров не проводилось. Теоретическую рентгенограмму построили по кристаллографическим данным с использованием программы Mercury 3.5.1 [11].

Квантовохимические расчеты (**КХР**) проводились методом DFT в программе VASP 5.0 на суперкомпьютере "Блохин" Южного федерального университета. Применялся псевдопотенциал PBE и градиентная аппроксимация GGA. Использовалась ячейка 3 × 3 × 3. Выбор ячейки проводился методом подбора по наименьшему значению общей энергии (ε_{total}). Из трех вариантов ячейки – 2 × 2 × 2 (ε_{total} = 378.201 эВ/моль), 3 × 3 × × 3 (ε_{total} = = 378.218 эВ/моль) и 4 × 4 × 4 (ε_{total} = = 378.205 эВ/моль) – выбранный вариант имеет наименьшее значение общей энергии кристалла. В расчетах варьировались параметры элементарной ячейки. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных структур $Co_3W_9C_4$ [6] и $Co_3W_{10}C_{3.4}$ [12] (табл. 1) показало, что выбранные нами псевдопотенциал и метод градиентной аппроксимации хорошо воспроизводят экспериментальные параметры ячейки. Таким образом, достоверность расчетных данных новой фазы очень высока. Предпочтительность той или иной структуры оценивалась сопоставлением доли общей энергии системы, приходящейся на один электрон ($\varepsilon = \varepsilon_{total}/n$, где n – число валентных электронов всех атомов, входящих в элементарную ячейку). Такой подход обычно применяется при оценке стабильности молекул или кристаллов близкого строения, но разного состава [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал, что в составе синтезированного продукта, помимо WC и W_2C, обнаружена неизвестная фаза (рис. 1). На рентгенограмме присутствуют линии, положение которых не совпадало с рефлексами известных соединений в рассматриваемой системе, данные о которых приведены в базах PDF-2 и ICSD. Угловое положение неидентифицированных линий близко к положению линий кристаллов γ-$Co_3W_9C_4$ [6] и κ-$Co_3W_{10}C_{3.4}$ [12]. Кобальт отсутствовал в исходной смеси, поэтому было сделано предположение, что при синтезе образовалось новое соединение, по составу близкое к $Ni_3W_9C_4$ или $Ni_3W_{10}C_{3.4}$, со структурой, подобной структуре фаз $Co_3W_9C_4$ или $Co_3W_{10}C_{3.4}$.

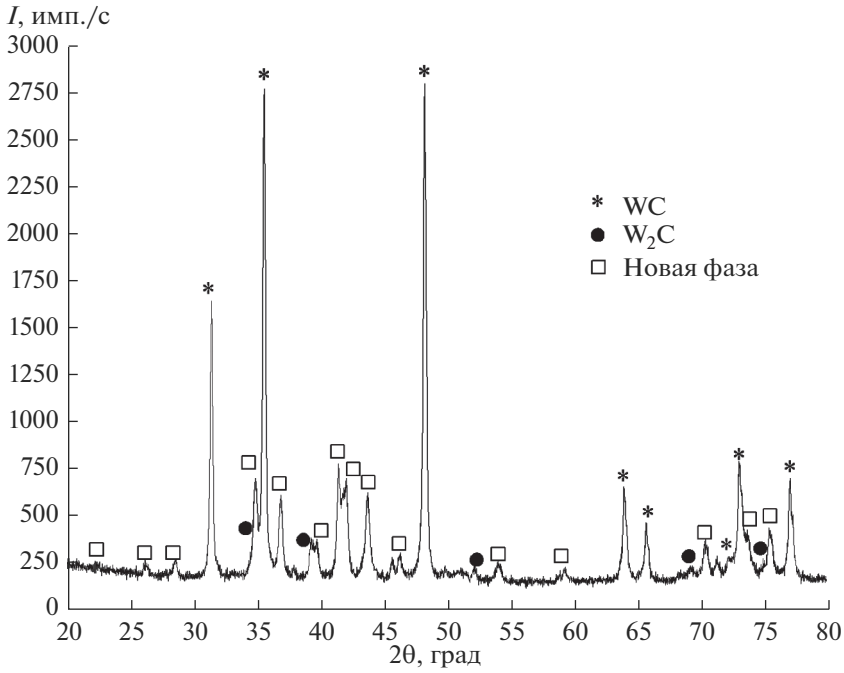

Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного продукта.

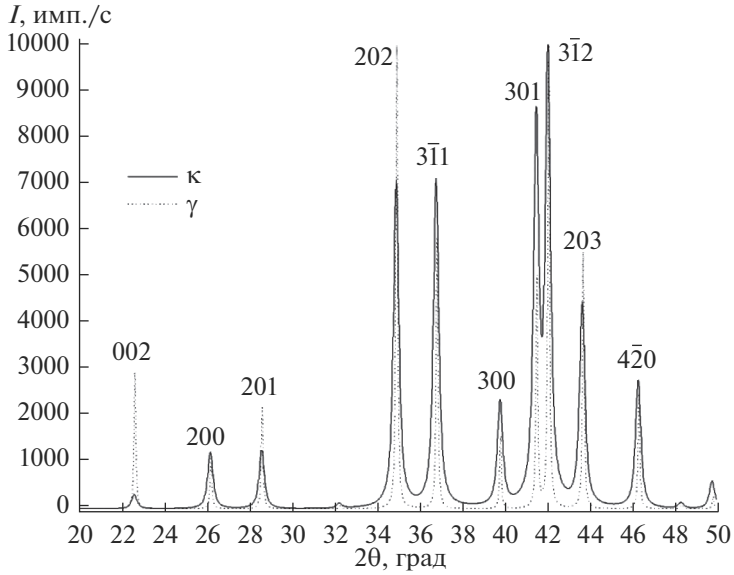

Рис. 2. Теоретические рентгенограммы кристаллов γ-$Ni_3W_9C_4$ и κ-$Ni_3W_{10}C_{3.4}$.

Предполагалось, что в элементарной ячейке позиции атомов Co занимают атомы Ni.

Структуры тройных соединений γ-$Co_3W_9C_4$ или κ-$Co_3W_{10}C_{3.4}$ относятся к гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/mmc$ и различаются заселенностью позиций. В кристаллах $Co_3W_9C_4$ [6] заселенность (μ) позиции $6h$ (x_1; $y = 2x_1$; 0.25) атомами W и Co равна 0.5. В кристаллах $Co_3W_{10}C_{3.4}$ [12] атомы W занимают полностью заселенные позиции $12k$ (x; $y = 2x$; z), $6h$ (x_1; $y = 2x_1$; 0.25) и $2a$ (0; 0; 0), а атомы Co располагаются только в позиции $6h$ (x_2; $y = 2x_2$; 0.25) с μ = 1.0. На основе этих структурных данных были построены теоретические рентгенограммы кристаллов γ-$Ni_3W_9C_4$ и κ-$Ni_3W_{10}C_{3.4}$ (рис. 2). Установлено, что одним из основных различий дифракционных спектров является интенсивность отражения 002 (2θ ≈ 23.2°). У кристаллов γ-фазы интенсивность этого отражения в 10 раз выше, чем у κ-фазы. Сопоставление экспериментальной (рис. 1) и расчетных

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и состав продукта

Соединение	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	*C*, мас. %
W_2C	5.2091(14)	4.721(3)	110.9(1)	3.5
WC	2.90541(5)	2.83766(8)	20.74(1)	82.0
$Ni_3W_{10}C_{3.4}$*	7.8348(4)	7.8049(7)	414.91(7)	14.5
$Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$**	7.8344(4)	7.8048(7)	414.87(7)	14.5

* Параметры ячейки фазы с заселенностью μ = 1 позиции 2*c* (1/2; 2/3; 0.25) и μ = 0.41 позиции 2*a* атомами C.
** Параметры ячейки с заселенностью μ = 1 позиций 2*c* и 2*a* атомами C и с μ < 1 позиции 2*a* атомами W и Ni.

рентгенограмм показывает, что наиболее вероятной фазой, обнаруженной в синтезированном продукте, является к-фаза $Ni_3W_{10}C_{3.4}$.

Результаты полнопрофильного анализа, выполненного с использованием структурных данных WC [15], W_2C [16] и фазы $Ni_3W_{10}C_{3.4}$, приведены в

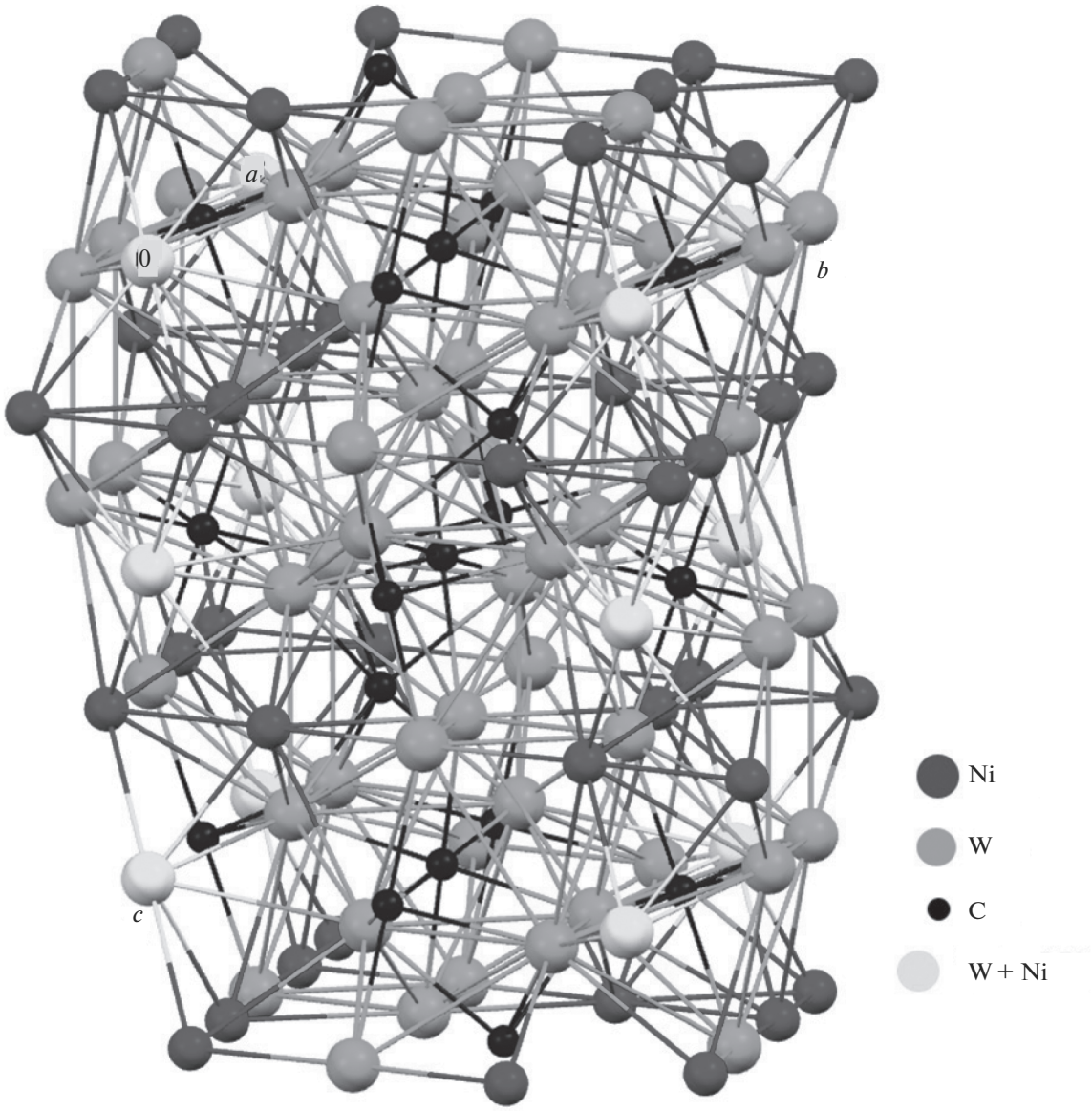

Рис. 3. Кристаллическая структура $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$.

табл. 2. Показатели качества анализа: R_{wp} = 11.6%, R_p = 9.1%, R_e = 25.55%, GofF = 0.83.

Результаты КХР подтверждают данные рентгеноструктурного анализа о возможности существования κ-фазы $Ni_3W_{10}C_{3.4}$ (табл. 1). Доля общей энергии, приходящаяся на 1 валентный электрон, у кристаллов κ-фазы больше, чем у кристаллов γ-фаз разного состава. Однако при сопоставлении результатов РФА и данных КХР были обнаружены противоречия. По данным РФА, у кристаллов κ-$Ni_3W_{10}C_{3.4}$ параметр *a* больше параметра *c* (табл. 2), а по данным КХР – $a < c$ (табл. 1).

Обнаружено также противоречие между экспериментальными и расчетными интенсивностями (I_{hkl}). Экспериментально установлено, что интенсивность отражения 301 (2θ ≈ 41.5°) выше интенсивности отражения $3\bar{1}2$ (2θ ≈ 42.1°) (рис. 1). На теоретических рентгенограммах у кристаллов κ-$Ni_3W_{10}C_{3.4}$ $I_{302} < I_{3\bar{1}2}$ (рис. 2).

Кристаллохимическое моделирование показало, что обнаруженное экспериментально распределение интенсивностей воспроизводится только в случае частичного внедрения атомов Ni в позиции 2*a* (состав $Ni_{3.5}W_{9.5}C_4$) или 12*k* (состав $Ni_6W_7C_4$). При одновременном внедрении атомов Ni в позиции 2*a* и 12*k* (состав $Ni_{6.5}W_{6.5}C_4$) распределение интенсивностей соответствует экспериментальному. КХР показали, что структуры $Ni_6W_7C_4$ и $Ni_{6.5}W_{6.5}C_4$ энергетически менее выгодны (табл. 1). Кроме того, в этих соединениях $a < c$. Единственной структурой с совпадением распределения интенсивностей отражений и соотношения параметров *a*/*c* элементарной ячейки с экспериментальной рентгенограммой является структура состава $Ni_{3.5}W_{9.5}C_4$ с частичным внедрением Ni в позицию 2*a*.

Таким образом, сопоставлением данных рентгеноструктурного анализа, КХР и кристаллохимического моделирования установлено, что в новом соединении разупорядочена только позиция 2*a*. Расчет методом Ритвельда экспериментальной рентгенограммы с уточнением заселенности позиции 2*a* показал, что заселенность данной позиции атомами W равна 0.65, а атомами Ni – 0.35. Показатели качества подгонки: R_{wp} = 11.4%, R_p = 8.9%, R_e = 26.6%, GofF = 0.43. С учетом кратности позиции соединение имеет состав $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ с параметрами ячейки, приведенными в табл. 2.

Вид структуры $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$ показан на рис. 3. Структура состоит из цепочек атомов W (позиция 6*h*) и атомов C (позиция 6*g*) вдоль оси *c* элементарной ячейки. Вдоль осей *a* и *c* реализованы смешанные цепочки из атомов W, Ni и C (позиция 2*c*). Моноатомных слоев в структуре нет.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в ходе реакции СВС получено новое соединение состава $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$. Основные кристаллографические данные соединения $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$: *a* = 7.8344(4) Å, *c* = 7.8048(7) Å, *V* = 414.87(7) Å^3, *M* = 2018.8 г/моль, *Z* = 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-металлургии из экзотермической смеси WO_3 + NiO + Ca + Al + C синтезировано новое тройное соединение на базе никеля, вольфрама и углерода. Сопоставлением результатов порошковой рентгеновской дифракции и данных расчетов методом функционала плотности показано, что структура новой фазы относится к гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/mmc$, а состав определяется формулой $Ni_{3.35}W_{9.65}C_4$. Структурные данные свидетельствуют о разупорядочении позиции 2*a* с заселенностью атомами W – 0.65, а атомами Ni – 0.35. Экспериментально определенные параметры элементарной ячейки составили: *a* =7.8344(4) Å, *c* = 7.8048(7) Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Josien F.A., Mary Y.* Reduction of NiO by WC. A New Double Carbide Ni_2W_4C // Rev. Chim. Miner. 1967. V. 4. P. 699–701.
2. *Fiedle M.L., Stadelmaier H.H.* The Ternary System Ni–W–C // Z. Fuer Metallkunde / Mater. Res. Adv. Techniq. 1975. V. 66. № 7. P. 402–404.
3. *Li Y., Gao Y., Fan Z., Xiao B., Yue Q., Min T., Ma S.* First-Principles Study on the Stability and Mechanical Property of eta M_3W_3C (M = Fe, Co, Ni) Compounds // Physica. B. 2010. V. 405. P. 1011–1017. https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.10.045
4. *Xiao Daihong, Li Xiuxiu, Shen Tingting, Song Min*. Effect of LaB_6 Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine Grain $WCNi_3Al$ Alloys // J. Central South Univ. (Sci. Technol.). 2015. V. 46. № 1. P. 81–86. https://doi.org/10.11817/j.issn.1672–7207.2015.01.011
5. Smithells Metals Reference Book. Seventh ed. / Ed. Brandes E.A., Brook G.B. Bath: Bath Press, 1992. 1794 p.
6. *Schonenberg M.* The Structure of the $Co_3W_9C_4$ phase // Acta Metall. 1954. V. 2. P. 837–839.
7. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. С. 145.
8. *Sanxi Yao, Qin Gao, Michael Widom*. Phase Diagram of Carbon Nickel Tungsten: Superatom Model // Phys. Rev. Mat. 2017. V. 1. P. 043402. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.043402
9. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series. Group IV: Physical Chemistry. V. 19: Thermodynamic Properties of Inorganic Materials Compiled by SGTE. Subvolume C: Ternary Steel Systems Phase Diagrams and Phase Transition Data. Part 1: Binary Systems and Ternary Systems from C–Cr–Fe to Cr–Fe–W.

10. *Yukhvid V.I.* SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research // Adv. Mater. Technol. 2016. № 4. P. 22–34.

11. *Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., van de Streek J., Wood P.A.* Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. № 2. P. 466–470. https://doi.org/10.1107/S0021889807067908

12. *Harsta A., Johansson T., Rundqvist S., Thomas J.O.* A Neutron Powder Diffraction Study of the Kappa-Phase in the Co–W–C System // Acta Chem. Scand., Ser. A. 1977. V. 31. № 4. P. 260–264.

13. *Коновалихин С.В., Пономарев В.И.* Является ли группа X-Y-Z в карбиде бора слабейшим звеном? // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1639–1643. https://doi.org/10.7868/S0044453715100155

14. *Коновалихин С.В., Ковалев Д.Ю., Гуда С.А.* Расчеты разупорядоченных кристаллов карбида бора методом функционала плотности // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. Р. 1810–1813. https://doi.org/10.1134/S0044453718110183

15. *Butorina L.N.* An Electron Diffraction Study of the Tungsten Carbide WC // Kristallografiya. 1960. V. 5. P. 233–237.

16. *Kurlov A.S., Gusev A.I.* Neutron and X-ray Diffraction Study and Symmetry Analysis of Phase Transformations in Lower Tungsten Carbide W_2C // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 2007. V. 76. № 17. P. 174115–174116. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174115