

Получение, структура, свойства

УДК 541.16

А. Л. Ивановский (г. Екатеринбург, Россия)

Микротвердость соединений рения с бором, углеродом и азотом

Проведены численные оценки микротвердости по Виккерсу H_V для боридов (ReB , ReB_2 , ReB_4), карбидов (Re_4C , Re_2C , ReC), нитридов (Re_3N , Re_2N , ReN , ReN_2 , ReN_4), а также для некоторых тройных диборидов ($Re_{1-x}M_xB_2$, $M = W$, Tc , Os , Ir) рения, основанные на эмпирических корреляционных зависимостях H_V от модулей сдвига G и Юнга Y этих фаз. Обсуждена корреляция между H_V этих фаз и их модулями всестороннего сжатия B и так называемыми индексами хрупко-пластичного поведения G/B .

Ключевые слова: бориды, карбиды, нитриды рения, упругие модули, микротвердость, корреляции, численные оценки.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сверхтвердых материалов (СТМ), твердость которых по шкале Виккерса превышает условную величину $H_V \approx 40$ ГПа, тесно связан с разнообразными задачами их технологического применения. В последние годы в качестве перспективных СТМ значительное внимание привлекли соединения тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов (Ru, Rh, W, Re, Os и ряд других) с легкими sp -элементами – бором, углеродом и азотом [1–4].

Наряду с масштабными работами по синтезу новых СТМ ведутся интенсивные поиски и разработки методов теоретического описания и прогноза твердости кристаллических материалов [5]. В этом направлении, вместе с использованием строгих вычислительных методов, основанных на теории функционала плотности (DFT), определенную популярность получили полуэмпирические схемы, использующие коррелятивные зависимости H_V от таких параметров кристаллических материалов, как электроотрицательность, заселенность связей, ширина запрещенной зоны, теплоемкость и т. д. [6, 7].

Для этих целей используют корреляционные зависимости между H_V и параметрами упругости материалов, прежде всего, модулями сжатия B , сдвига G и Юнга Y [1–5]. Недавно авторы [8] на основе экспериментальных данных по микротвердости и параметрам упругости большой группы различных материалов выполнили детальный анализ корреляционных зависимостей $H_V \sim (B, G, Y)$, а также $H_V \sim G/B$ (где G/B так называемые индексы хрупко-

пластичного поведения), и предложили простой способ полуэмпирической оценки величин микротвердости на основе приведенных упругих параметров.

Для упомянутых выше соединений тяжелых *4d*-, *5d*-металлов с легкими *sp*-элементами к настоящему времени выполнены строгие DFT-расчеты их модулей упругости, основываясь на которых сделаны заключения об их твердости и перспективности использования в качестве СТМ [1–5].

В настоящей работе на примере 11 бинарных боридов, карбидов и нитридов рения с переменным содержанием Re/(B, C, N), используя корреляционные зависимости H_V от модулей сдвига и Юнга [8], проведены численные оценки микротвердости H_V этих соединений. Среди них как синтезированные фазы (ReB₂ [2], Re₃N, Re₂N [9], ReN_x [10], Re₂C [11]), так и набор гипотетических фаз: ReB₄ [12], ReN₄ [13], ReN₂ [14], ReC, ReB [15] и Re₄C [16]. Аналогичные оценки выполнены для серии тройных диборидов (Re_{1-x}M_xB₂, M = W, Tc, Os, Ir), которые рассматриваются как перспективные СТМ.

Обсуждена также корреляция между H_V этих фаз и их модулями всестороннего сжатия B и индексами G/B .

Численные оценки микротвердости по Виккерсу указанных материалов сделаны по линейным зависимостям [8]

$$H_V = 0,1475G; \quad (1)$$

$$H_V = 0,0607Y \quad (2)$$

с использованием полученных в рамках DFT-расчетов [3–5,12–18] значений модулей G и Y .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований представлены в табл. 1–3 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1. Модули сдвига G , Юнга Y по данным *ab initio* расчетов [11–19] и оценка микротвердости H_V металлического рения и его боридов, карбидов, нитридов

Система	G , ГПа	Y , ГПа	H_V , ГПа	
			оценка по зависимостям (1)/(2)	среднее значение
Re	178	461	26,3/27,9	27,1
ReB	248	608	36,6/36,9	36,8
ReB ₂	295	699	43,5/42,4	43,0
ReB ₄	80	222	11,8/13,5	12,7
Re ₄ C	219	546	32,3/33,1	32,7
Re ₂ C	246	610	36,2/37,0	36,7
ReC	252	634	37,2/38,5	37,9
Re ₃ N	213	543	31,4/32,9	32,2
Re ₂ N	214	548	31,6/33,2	32,4
ReN	152	398	22,4/24,2	23,3
ReN ₂	127	337	18,7/20,4	19,6
ReN ₄	213	527	31,4/32,0	31,8

Примечание. Используются значения G и Y для наиболее устойчивых полиморфных модификаций соответствующих соединений.

Таблица 2. Модули сдвига G , Юнга Y по данным *ab initio* расчетов [23, 24] и оценка микротвердости H_V металлического рения и его тройных боридов, карбидов, нитридов

Система	G , ГПа	Y , ГПа	H_V , ГПа	
			оценка по зависимостям (1)/(2)	среднее значение
$Re_{0,5}W_{0,5}B_2$ (г)	308	718	45,4/43,6	44,5
$Re_{0,5}Tc_{0,5}B_2$ (о)	149	382	22,0/23,2	22,6
$Re_{0,5}Tc_{0,5}B_2$ (г)	172	438	25,4/26,6	26,0
$Re_{0,5}Ir_{0,5}B_2$ (о)	235	565	34,7/34,3	34,5
$Re_{0,5}Ir_{0,5}B_2$ (г)	260	616	38,3/37,4	37,8
$Re_{0,5}Os_{0,5}B_2$ (г)	295	699	43,5/42,4	43,0

Примечание. Используются соединения рения орторомбической (о) и гексагональной (г) структуры.

Таблица 3. Модули сдвига G , Юнга Y по данным расчетов [15] и оценка микротвердости H_V для моноборида рения со структурами типа WC, NiAs и анти-NiAs

Структурный тип ReB	G , ГПа	Y , ГПа	H_V , ГПа	
			оценка по зависимостям (1)/(2)	среднее значение
WC	248	608	36,6/36,9	36,8
NiAs	210	526	31,0/31,9	31,5
анти-NiAs	48	138	7,1/8,4	7,7

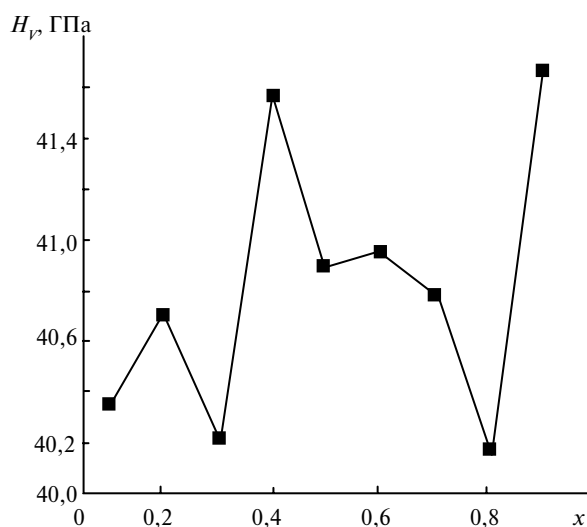


Рис. 1. Зависимость микротвердости H_V тройных боридов $Re_xW_{1-x}B_2$ от их состава, построенная с использованием данных расчетов [22] модулей сдвига и Юнга.

Прежде всего, сравним оценки H_V по выражениям (1) и (2) с имеющимися экспериментальными результатами. К настоящему времени надежные данные по измерениям микротвердости имеются для *glu*-Re ($H_V = 24,5$ ГПа) и ReB_2

($H_V = 39,5 \pm 2,5$ ГПа) [19]. Эти величины достаточно хорошо (отклонение не превышает $\sim 10\%$) согласуются с полученными оценками по обеим зависимостям (1) и (2) (см. табл. 1). Таким образом, несмотря на известные различия в природе модулей упругости (описывают упругие свойства материалов) и микротвердости (определяется особенностями пластической деформации материала в процессе вдавливания индентора), модули G (описывает сдвиговые напряжения в кристалле) и Y (описывает напряжения материала при его растяжении/сжатии) оказываются весьма удачными индикаторами твердости. Более подробно физические причины таких корреляций рассматриваются, например, в [20, 21].

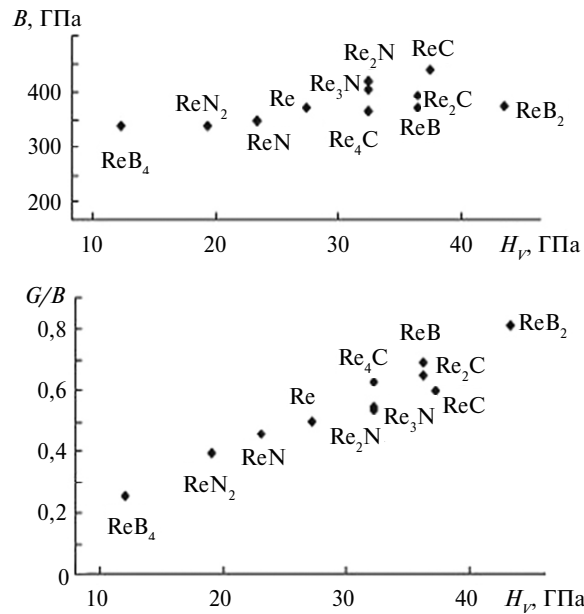


Рис. 2. Корреляционные зависимости между модулями всестороннего сжатия B и индексами G/B и величинами рассчитанной микротвердости H_V для бинарных боридов, карбидов и нитридов рения.

Оба способа оценки (1) и (2) дают совпадающие тенденции изменения микротвердости в ряду рассмотренных соединений рения:

$$\text{ReB}_4 < \text{ReN}_2 < \text{ReN} < \text{Re} < \text{ReN}_4 \sim \text{Re}_3\text{N} \sim \text{Re}_2\text{N} \sim \text{Re}_4\text{C} < \text{Re}_2\text{C} \sim \text{ReB} < \text{ReC} < \text{ReB}_2. \quad (3)$$

Согласно этим данным, для высшего борида ReB_4 , а также для ди- и мононитрида рения (ReN_2 и ReN) следует ожидать уменьшения величины H_V по сравнению с металлическим $\gamma\text{-Re}$. Наоборот, для всех других синтезированных (ReB_2 , Re_3N , Re_2N , Re_2C) и гипотетических (ReN_4 , ReC , ReB , Re_4C) соединений рения микротвердость будет выше по сравнению с $H_V \gamma\text{-Re}$. Среди последних фаз только диборид рения ReB_2 следует отнести к СТМ ($H_V > 40$ ГПа), все остальные бинарные фазы рения имеют существенно меньшую твердость.

В качестве возможного способа увеличения H_V ReB_2 рассматривают легирование металлической подрешетки диборида иными тяжелыми d -металлами и создание на его основе тройных фаз типа $\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$, где M – $4d$ -, $5d$ -металлы [2, 4, 5]. К настоящему времени проведены DFT-расчеты параметров упругости для твердых растворов $\text{Re}_{1-x}\text{W}_x\text{B}_2$ ($0 < x < 1$) [22], а также серии

упорядоченных тройных диборидов $\text{Re}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{B}_2$, $\text{Re}_{0,5}\text{Tc}_{0,5}\text{B}_2$ [23] и $\text{Os}_{0,5}\text{Re}_{0,5}\text{B}_2$ [24]. Оценки микротвердости этих материалов (см. табл. 2) показывают, что при изоэлектронных замещениях металла ($\text{Tc} \rightarrow \text{Re}$) величина H_V резко (почти в два раза) уменьшается. С ростом концентрации электронной плотности в тройных фазах величина H_V остается практически неизменной (при замещении $\text{Os} \rightarrow \text{Re}$) и затем уменьшается при замещении $\text{Ir} \rightarrow \text{Re}$. Отметим также, что на величину H_V влияет структурный фактор – при сохранении гексагональной структуры, свойственной бинарному дибориду рения, H_V тройных фаз $\text{Re}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{B}_2$ оказываются выше, чем для тех же тройных фаз с орторомбической структурой типа OsB_2 (см. табл. 2). Наконец, при частичном замещении $\text{W} \rightarrow \text{Re}$ (т. е. при уменьшении электронной концентрации) H_V для $\text{Re}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_2$ оказывается немного (на $\sim 3\%$) выше, чем для ReB_2 .

Разумеется, к подобным выводам следует относиться с определенной осторожностью и принимать во внимание применяемые структурные модели, точность DFT-расчетов упругих модулей, используемых при оценках величин H_V , а также концентрацию примесей замещения.

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена зависимость H_V от состава тройных боридов $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$, построенная с использованием данных DFT-расчетов в приближении когерентного потенциала, моделирующего неупорядоченное распределение атомов Re/W в дибориде [22]. Видно, что максимальные значения H_V соответствуют составам $\text{Re}_{0,4}\text{W}_{0,6}\text{B}_2$ и $\text{Re}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{B}_2$, а величина $H_V = 40,9$ ГПа для состава $\text{Re}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_2$ оказывается на $\sim 8\%$ меньше, чем соответствующая величина $H_V = 44,5$ ГПа, полученная на основании расчета $\text{Re}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_2$ для модели суперячейки (упорядоченное расположение атомов Re/W) [23].

Еще одной интересной особенностью обсуждаемого подхода является возможность численных оценок изменения микротвердости материалов при структурных фазовых переходах. Проиллюстрируем это на примере ReB . Согласно DFT-расчетам [15] серии возможных полиморфных модификаций ReB , термодинамически устойчивыми (имеют отрицательную энтальпию образования $\Delta H < 0$) являются модификации типа WC и NiAs , тогда как модификация типа анти- NiAs может быть стабилизирована при приложении внешнего давления $p \approx 22$ ГПа. Используя параметры упругости фаз ReB [15], можно оценить величины их микротвердости (см. табл. 3). Видно, что при структурном переходе $\text{WC} \rightarrow \text{NiAs}$ между термодинамически стабильными фазами следует ожидать уменьшения микротвердости ReB на 5 ГПа, тогда как переход $\text{NiAs} \rightarrow$ анти- NiAs будет сопровождаться резким (на 24 ГПа) уменьшением H_V .

Сравним оценку микротвердости рассмотренных бинарных соединений рения по зависимостям (1) и (2) с оценками с использованием иных параметров упругости этих фаз – модулей всестороннего сжатия B и индексов G/B . Как видно на рис. 2, корреляции между модулем сжатия B и величинами рассчитанных H_V являются неудовлетворительными. Так, модуль B диборида рения ReB_2 оказывается сравним с модулем B металлического рения и намного меньше, например, чем модуль B динитрида рения ReN_2 . Таким образом, использование корреляций между модулем сжатия и микротвердостью (типа $H_V = 0,096B$ [8]) приводит к ошибочным заключениям о тенденциях изменения H_V в ряду рассмотренных соединений рения. О неприемлемости использования модуля сжатия B как индикатора твердости неоднократно отмечали ранее [1–5].

Гораздо более удачной является корреляция между индексами G/B и величинами H_V (см. рис. 2). Согласно этим данным, микротвердость рассмотренных фаз будет расти в ряду: $\text{ReB}_4 < \text{ReN}_2 < \text{ReN} < \text{Re} < \text{ReN}_4 < \text{Re}_2\text{N} < \text{Re}_3\text{N} < \text{ReC} < \text{Re}_4\text{C} < \text{Re}_2\text{C} < \text{ReB} < \text{ReB}_2$, что достаточно хорошо совпадает с тенденцией (3), за исключением последовательности родственных фаз Re_3N и Re_2N , а также положения в этом ряду монокарбида рения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя эмпирические корреляционные зависимости микротвердости по Виккерсу H_V от модулей сдвига G и Юнга Y и значения этих модулей, полученных в рамках DFT-расчетов, проведены численные оценки величин H_V для серии боридов (ReB , ReB_2 , ReB_4), карбидов (Re_4C , Re_2C , ReC) и нитридов (Re_3N , Re_2N , ReN , ReN_2 , ReN_4) рения.

Установлено, что величина H_V будет расти в последовательности: $\text{ReB}_4 < \text{ReN}_2 < \text{ReN} < \text{Re} < \text{ReN}_4 \sim \text{Re}_3\text{N} \sim \text{Re}_2\text{N} \sim \text{Re}_4\text{C} < \text{Re}_2\text{C} \sim \text{ReB} < \text{ReC} < \text{ReB}_2$. Таким образом, введение в состав тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов легких sp -элементов (B, C или N) может способствовать как росту (относительно металла) микротвердости соединения, так и ее понижению.

Проведенные оценки H_V тройных диборидов $\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ и ряда полиморфных модификаций моноборида ReB показывают, что обсуждаемая схема может оказаться полезной для численных оценок изменения микротвердости при легировании исходных материалов и их барической обработке как широко применяемых способах экспериментальных поисков СТМ.

В целом, корреляционные зависимости $H_V = 0,1475G$ и $H_V = 0,0607Y$ являются вполне удачными для численных оценок микротвердости и могут быть использованы (совместно с проведением строгих DFT-расчетов модулей упругости) для теоретических поисков новых СТМ.

Проведено чисельні оцінки микротвердості за Віккерсом H_V для боридів (ReB , ReB_2 , ReB_4), карбідів (Re_4C , Re_2C , ReC), нитридів (Re_3N , Re_2N , ReN , ReN_2 , ReN_4), а також для деяких потрібних диборидів ($\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$, $M = \text{W}$, Tc , Os , Ir) ренію, що базуються на емпіричних кореляційних залежностях H_V від модулів зсуву G та Юнга Y цих фаз. Обговорено також кореляцію між H_V цих фаз та їх модулями всебічного стиснення B і так званими індексами крихко-пластичної поведінки G/B .

Ключові слова: бориди, карбідів, нитриди ренію, пружні модулі, микротвердість, кореляції, чисельні оцінки.

Numerical estimations of the Vickers microhardness, H_V , for rhenium borides (ReB , ReB_2 , ReB_4), carbides (Re_4C , Re_2C , ReC), and nitrides (Re_3N , Re_2N , ReN , ReN_2 , ReN_4) as well as for some ternary rhenium diborides ($\text{Re}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$, $M = \text{W}$, Tc , Os , Ir) have been made based on the empirical correlations of H_V dependence on shear G and Young's (Y) moduli of the phases. The correlations between H_V of these phases and their bulk moduli B and so-called brittle-ductility index G/B for these phases have also been discussed.

Keywords: rhenium borides, carbides, nitrides, elastic moduli, microhardness, correlations, numerical estimations.

1. Gu Q., Krauss G., Steurer W. Transition metal borides: superhard versus ultra-incompressible // Adv. Mater. – 2008. – **20**, N 19. – P. 3620–3626.
2. Levine J. B., Tolbert S. H., Kaner R. B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides // Adv. Funct. Mater. – 2009. – **19**, N 22. – P. 3519–3533.
3. Ivanovskii A. L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation // Russ. Chem. Rev. – 2009. – **78**, N 4. – P. 303–318.
4. Ивановский А. Л. Поиск новых сверхтвердых и несжимаемых материалов на основе высших боридов s , p , d -металлов // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 2. – С. 3–21.

5. *Ivanovskii A. L.* Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials // *Progr. Mater. Sci.* – 2012. – **57**, N 1. – P. 184–228.
6. *Mukhanov V. A., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L.* Thermodynamic model of hardness: particular case of boron-rich solids // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 3. – С. 33–45.
7. *Edalati K., Horita Z.* Correlations between hardness and atomic bond parameters of pure metals and semi-metals after processing by high-pressure torsion // *Scripta Materialia.* – 2011. – **64**, N 2. – P. 161–164.
8. *Jiang X., Zhao J., Jiang X.* Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals // *Comput. Mater. Sci.* – 2011. – **50**, N 7. – P. 2287–2290.
9. *Friedrich A., Winkler B., Bayarjargal L. et al.* Novel rhenium nitrides // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – **105**, art. 085504 (4 p.)
10. *Soto, G., Rosas A., Farias, M. H. et al.* Characterization of rhenium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition // *Mater. Character.* – 2007. – **58**, N 6. – P. 519–526.
11. *Juarez-Arellano E. A., Winkler B., Friedrich A. et al.* Stability field of the high-(P, T) Re₂C phase and properties of an analogous osmium carbide phase // *J. Alloys Comp.* – 2009. – **481**, N 1–2. – P. 577–581.
12. *Wang M., L, Y., Cu T. et al.* Origin of hardness in WB₄ and its implications for ReB₄, TaB₄, MoB₄, TcB₄, and OsB₄ // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – **93**, art. 101905 (4 p.).
13. *Zhao W. J., Xu H. B., Wang Y. X.* Prediction of a superhard material of ReN₄ with a high shear modulus // *Chin. Phys. B.* – 2010. – **19**, N 1, art. 016201 (4 p.)
14. *Li Y., Zeng Z.* New potential super-incompressible phase of ReN₂ // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – **474**, N 1–3. – P. 93–96.
15. *Zhao E., Wang J., Meng J., Wu Z.* Ab initio study on the electronic and mechanical properties of ReB and ReC // *J. Solid State Chem.* – 2009. – **182**, N 4. – P. 960–965.
16. *Zhao Z., Xu L., Wang L. M. et al.* Superconducting ultraincompressible hard cubic Re₄C // *Comput. Mater. Sci.* – 2011. – **50**, N 4. – P. 1592–1596.
17. *Hao X., Xu Y., Wu Z. et al.* Low-compressibility and hard materials ReB₂ and WB₂: prediction from first-principles study // *Phys. Rev. B.* – 2006. – **74**, N 22, art. 224112 (5 p.).
18. *Bannikov V. V., Shein I. R., Ivanovskii A. L.* Elastic and electronic properties of hexagonal rhenium sub-nitrides Re₃N and Re₂N in comparison with hcp-Re and wurtzite-like rhenium mononitride ReN // *Phys. Status Sol. B.* – 2011. – **248**, N 6. – P. 1369–1374.
19. *Levine J. B., Betts J. B., Garrett J. D. et al.* Full elastic tensor of a crystal of the superhard compound ReB₂ // *Acta Materialia.* – 2010. – **58**, N 5. – P. 1530–1535.
20. *Teter D. M.* computational alchemy: the search for new superhard materials // *Mater. Res. Soc. Bull.* – 1998. – **23**, N 1. – P. 22–27.
21. *Jiang X., Zhao J., Wu A. et al.* Mechanical and electronic properties of B₁₂-based ternary crystals of orthorhombic phase // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – **22**, N 31, art. 315503 (8 p.)
22. *Tu Y., Wang Y.* First-principles study of the elastic properties of Os_xW_{1-x}B₂ and Re_xW_{1-x}B₂ alloys // *Solid State Commun.* – 2011. – **151**, N 3. – P. 238–241.
23. *Lin F., Wu K., He J. et al.* Mixed-metal effects on ultra-incompressible metal diborides: density functional computations // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – **494**, N 1–3. – P. 31–36.
24. *Du X. P., Wang Y. X.* Ab initio study of Os_{0.5}W_{0.5}B₂, Re_{0.5}W_{0.5}B₂, and Os_{0.5}Re_{0.5}B₂, with high shear modulus // *Phys. Status Solidi RRL.* – 2009. – **3**, N 4. – P. 106–108.