

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响*

杨正罡¹⁾ 豆尔康¹⁾ 杨永^{1)†} 李天瑞¹⁾ 章小峰¹⁾ 王昭东²⁾¹⁾ (安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243000)²⁾ (东北大学, 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819)

(2025 年 1 月 10 日收到; 2025 年 2 月 12 日收到修改稿)

二次硬化型超高强度钢广泛应用于航空航天等领域, 弥散析出的纳米级 M_2C 是二次硬化钢的主要强化因素. Mo 是形成二次强化相 Mo_2C 的主要元素, 可与 Cr, V, W 等形成复合型 M_2C . 为探究 V, W 的掺杂对 Mo_2C 的影响, 本文基于第一性原理研究了掺杂体系的电子结构和力学性质. 研究表明, 掺杂 V 降低形成焓, 使结构更为稳定, 而掺杂 W 使稳定性下降. 掺杂 V 使韧性下降, 硬度增加. 掺杂 W 改善强韧性, 硬度降低更缓慢. 与 C—Mo 键相比, C—V 键共价性弱, C—W 键共价性强.

关键词: 第一性原理, M_2C , 弹性性质, 电子结构**PACS:** 63.20.dk, 81.40.Cd, 62.20.de, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.74.20250039**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250039

1 引言

二次硬化钢因其强度高、韧性好, 广泛应用于航空航天等领域, 如军机起落架等^[1-4]. 二次硬化钢的超高强度主要来源于板条马氏体基体及其在 500 °C 左右回火后析出的碳化物^[4]. Mo 是形成二次强化相的主要元素^[5]. 当 Mo 含量较低时, 二次硬化作用弱. 随 Mo 含量的增加, 析出的 M_2C 数量增多, 二次硬化作用提高. 在钢铁材料领域, Mo_2C 一般为六方结构, 复合型 M_2C (例如 $(Mo, Cr)_2C$, $(Mo, Cr, W)_2C$ 或 $(Mo, Cr, V, W)_2C$)^[4] 仍保持六方结构.

王春旭等^[6]发现 AIR0509 钢在 535 °C 下回火 4 h 析出 M_2C 并达到最佳强韧性配合. Kwon

等^[7,8]和 Lee 等^[9,10]发现, W 和 Mo 复合形成 M_2C 可延缓峰时效, 增强二次硬化效应. Speich 等^[11]和 Liu 等^[12]发现, 向 Fe-Ni-Mo-C 钢中添加 Co 可以提高 M_2C 的成核速率, 且形成尺寸较小的 M_2C . Liu 等^[12,13]深入地分析了不同温度下 Cr-Co-Mo 马氏体钢中碳化物的演变, 定量表征了碳化物的类型、形态和尺寸, 发现合金钢的强韧性与这些碳化物的成分、晶体结构、热力学性质和稳定性有关. 当二次硬化钢中加入其他合金元素 (Cr, V, W, Nb 等), 会形成 M_2C 从而改变 Mo_2C 的成分和性能, 改变碳化物析出行为, 如 Cr 固溶于 Mo_2C 中可以促进 M_2C 碳化物的形成^[14]. 为了给合金设计提供思路, 有必要阐明这些合金元素对 Mo_2C 的影响.

目前, 研究人员利用第一性原理研究了 Mo_2C 的结构、稳定性、力学性能等参数^[13,15,16]. Wang 等^[15]

* 国家自然科学基金 (批准号: 52301028)、安徽省科技厅自然科学基金 (批准号: 2208085QE147) 和安徽省教育厅高校科研项目 (批准号: 2022AH050333) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangyongboxian@163.com

基于密度泛函理论计算了 Mo_2C 的熔点和硬度. Liu 等^[16] 详细分析了 Mo_2C 的吉布斯自由能以及剪切模量、杨氏模量. Liu^[13] 等利用第一性原理计算了 Mo_2C 的结构和电子性质, 并研究了 Cr, Nb 的掺杂对结构稳定性的影响. 结果表明, Mo_2C 的化学键既有共价键又有金属键. Nb 是该体系的稳定元素, 而 Cr 则降低 Mo_2C 的稳定性. Liu 等^[12] 和 Wang^[14] 等发表的第一性原理研究主要集中在 Cr 掺杂 Mo_2C 的结构稳定性及力学性能上. 除 Cr, Nb 以外, V, W 也会配分至 Mo_2C 中形成 $(\text{Mo}, \text{V}, \text{W})_2\text{C}$, 改变 Mo_2C 的性能, 从而改变二次硬化钢的性能. 然而, 关于 V, W 掺杂 Mo_2C 性质的研究至今鲜少报道. 本文将采用第一性原理方法对 V, W 掺杂 Mo_2C 进行计算, 并通过形成焓、弹性常数来描述 V, W 的掺杂对 Mo_2C 的稳定性及力学性质的影响, 通过态密度和差分电荷密度分析键合特性. 研究结果对二次硬化钢中 Mo_2C 的进一步发展具有良好的指导作用, 为二次硬化钢成分的优化设计和新型高性能二次硬化钢材料的开发提供理论依据.

2 计算方法与细节

本文使用 CASTEP^[17], 将赝势平面波与密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 相结合进行第一性原理计算, 采用 PBE 泛函进行广

义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[18]. 计算中全局精度设置为 fine, 默认截断能设置为 421.8 eV, K 点网格设置为 $9 \times 9 \times 6$. 采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 方法进行优化. 赝势选用 OTFG ultrasoft, 比起传统的超软赝势提供更高精度. 计算过程中考虑自旋, 其他参数采用默认设置.

对 Mo_2C 进行计算^[19], 晶格参数 $a = b = 3.073 \text{ \AA}$, $c = 4.653 \text{ \AA}$. 由于原始晶胞只有 2 个 Mo 原子与 1 个 C 原子, Mo 原子坐标 (0.33, 0.67, 0.25), (0.67, 0.33, 0.75), C 原子坐标为 (0, 0, 0.5). 考虑 $2 \times 1 \times 2$ 扩胞, 增加原子数目. 并考虑 V, W 取代 Mo 的位置, 不同构型的结构示意图如图 1 所示. 为了清楚取代位置, 给出 Mo_8C_4 及每个原子的代号, 如图 1(b) 所示. 此外, 单胞结构优化后, 建立超胞做掺杂计算时, 并未在掺杂之前对超胞进行结构优化, 这是因为在掺杂后, 掺杂原子会破坏结构原有的对称性, 导致结构内部的电荷重排, 原子的相对位置也会发生变化, 因此在掺杂后再进行结构优化使晶胞几何结构稳定化以及能量最小化.

3 结果与讨论

3.1 晶格参数和热力学稳定性

为了了解 V, W 掺杂后对 Mo_8C_4 晶体结构的影响, 采用晶格参数和体积变化来反映结构的变化

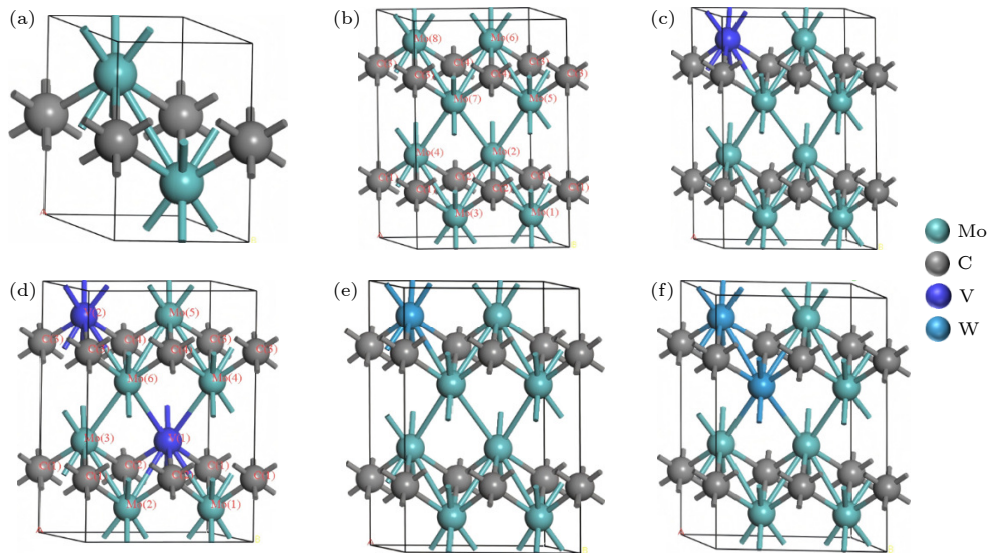


图 1 晶体结构以及超胞示意图 (a) Mo_2C ; (b) Mo_8C_4 ; (c) Mo_7VC_4 ; (d) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (e) Mo_7WC_4 ; (f) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$

Fig. 1. Schematic diagram of crystal structure and the supercell: (a) Mo_2C ; (b) Mo_8C_4 ; (c) Mo_7VC_4 ; (d) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (e) Mo_7WC_4 ; (f) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$.

表 1 V, W 掺杂前后的晶格参数 a, b, c, V 以及 α, β, γ
Table 1. Lattice parameters a, b, c , volume V , and angles α, β, γ before and after doping with V and W.

Configuration	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	α	β	γ	Volume expansion rate/%
Mo ₂ C	3.059	3.059	4.665	37.794	90.00	90.00	120.00	—
(Mo ₄ C ₂) ^[12]	3.056	3.056	9.331	75.476	—	—	—	—
(Mo ₂ C) ^[13]	3.054	3.054	4.652	37.58	—	—	—	—
(Mo ₂ C) ^[15]	3.051	3.051	4.624	37.3114	—	—	—	—
Mo ₈ C ₄	6.108	3.054	9.346	150.996	90.06	89.98	120.00	—
Mo ₇ VC ₄	6.083	3.041	9.282	148.737	90.04	90.02	119.98	-1.50%
Mo ₆ V ₂ C ₄	6.051	3.026	9.215	146.201	89.84	90.34	119.96	-3.18%
Mo ₇ WC ₄	6.109	3.055	9.350	151.139	90.07	89.96	119.99	0.09%
Mo ₆ W ₂ C ₄	6.112	3.054	9.355	151.272	90.09	89.97	119.98	0.18%
(V ₂ C) ^[20]	3.045	3.045	4.409	35.4	—	—	—	—
(V ₂ C) ^[21]	2.89	—	—	—	—	—	—	—
(W ₂ C) ^[20]	3.19	3.19	4.626	40.77	—	—	—	—
(W ₂ C) ^[20]	3.060	3.060	4.703	—	—	—	—	—

程度. 结构优化后 Mo₈C₄ 及掺杂结构的晶格参数和体积变化率如表 1 所列, 可以看出掺杂前的构型结构优化后的晶格参数与文献报道值相近^[12,13,15,20,21], 表明计算结果可靠. 与 Mo₈C₄ 相比, 随着 V 含量的增加, a, b, c, V 均不断减小. 而随着 W 含量的增加, 晶格参数及晶胞体积略微增加. V, W 的掺入使晶格参数发生不同程度的变化, 其中 V 的掺杂对晶格参数的影响更大. 从体积变化率来看, 与 Mo₈C₄ 相比, Mo₆V₂C₄ 变化幅度最大, 减小幅度高达 3.18%. 这是由化合物中 Mo, V, W, C 的原子尺寸差异引起不同程度的晶格畸变导致的. 其中 V 原子半径为 135 pm, Mo 原子半径 140 pm, W 原子半径 141 pm, C 原子半径 86 pm. 这与 Cr 掺杂^[12-14] 对晶格参数的影响规律一致.

形成焓通常用于描述热力学稳定性^[22], 也可以描述合金化的能力^[23]. 形成焓可由下式计算^[24]:

$$\Delta H = [E_{\text{total}} - (mE_{\text{solid}}(\text{Mo}) + nE_{\text{solid}}(\text{C}) + lE_{\text{solid}}(\text{X}))]/(m + n + l), \quad (1)$$

式中 E_{total} 表示超胞结构的总能量; $E_{\text{solid}}(\text{Mo})$, $E_{\text{solid}}(\text{C})$, $E_{\text{solid}}(\text{X})$ 分别表示单个 Mo, C 原子以及合金原子 X(V, W) 的能量, m, n, l 分别表示超胞结构不同原子的数目. 用第一性原理的方法计算出单个 Mo, C, V, W 的值分别为 -1936.199 eV, -157.558 eV, -1951.782 eV 和 -9252.502 eV. 计算选取构型^[13,25] 为体心立方 (body-centered cubic, bcc) Mo, bcc V, bcc W 以及金刚石 C, 与文献计算值^[13,26] 比较吻合.

表 2 列出了不同构型的形成焓的计算结果, 可以看出 Mo₈C₄ 构型的形成焓与以前的计算结果吻合较好, 使本文结果更为可靠. 形成焓为负表明结构稳定, 且形成焓越小, 结构越稳定^[22]. 随着 V 原子的掺杂, 形成焓明显减小, 表明合金化能力增强. 而随着 W 原子的含量增加, 形成焓增大, 表明合金化能力减弱. 晶格畸变越大, 内部弹性应变能越高, 导致合金化能力和稳定性有所差异^[23]. V 的掺杂导致合金化能力增强, 可能是因为与 Mo 相比, V 的原子半径和晶格参数与 C 更为接近, 晶格失配率更低.

表 2 不同构型的形成焓
Table 2. Enthalpy of formation for different configurations.

Configuration	$\Delta H/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$
Mo ₈ C ₄	-0.131
(Mo ₂ C) ^[13]	-0.113
Mo ₇ VC ₄	-0.192
Mo ₆ V ₂ C ₄	-0.264
Mo ₇ WC ₄	-0.121
Mo ₆ W ₂ C ₄	-0.111

3.2 弹性常数

3.2.1 单晶弹性常数

弹性常数是表征材料性能、估算力学性质的重要物理量. CASTEP 模块^[22,27] 通过应力-应变法计算相应应力再通过胡克定律获得弹性刚度常数 C_{ij} 及其逆矩阵弹性柔度常数 S_{ij} .

表 3 不同构型的单晶弹性常数
Table 3. Single crystal elastic constants of different configurations.

Configuration	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{66} /GPa
Mo ₈ C ₄	475.26	119.88	180.55	451.77	137.69	178.17
Mo ₇ VC ₄	481.10	117.69	177.65	466.54	134.82	178.91
Mo ₆ V ₂ C ₄	473.96	119.00	166.23	461.58	141.35	176.42
Mo ₇ WC ₄	478.11	125.91	187.67	459.93	137.32	177.95
Mo ₆ W ₂ C ₄	483.65	131.41	196.03	468.71	137.92	178.09

六方晶系中独立的弹性常数有 C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} . 固体的力学稳定性可以根据波恩-黄昆判据来判定, 六方结构的稳定性判据^[22]为 $C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $C_{11} + C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$. 根据表 3 中掺杂前后的单晶弹性常数, 计算后得出, 掺杂 V 和 W 前后, 几种构型均符合稳定性判据, 力学稳定.

材料在单轴应力作用下沿 a , b , c 轴的线压阻力与 C_{11} , C_{22} , C_{33} 的大小正相关^[22,28]. 由表 3, C_{11} 大于 C_{33} , 表明这些构型沿 c 轴的可压缩性大于沿 a 轴的可压缩性, 在 a 轴上更不易变形. 也表明 (001) 平面上的键合强度强于 [001] 方向. 随着 W 含量的增加, C_{11} , C_{33} 一直增大, 表明 Mo₈C₄ 随着 W 的添加, 沿 a , c 上更难变形, 可压缩性减小. 而随着 V 含量的增加, C_{11} , C_{33} 均先增后减, 在 a , c 轴上可压缩性先减后增.

3.2.2 多晶弹性模量

由于实际应用中晶体都以多晶形式存在, 因此考虑多晶的弹性模量更有意义. 多晶弹性模量与单晶弹性常数有关联, 可通过 Voigt-Reuss-Hill 近似计算^[22], Voigt 近似和 Reuss 近似分别对应模量的最大值和最小值, Hill 近似代表平均值.

引入 M 和 C^2 , 以及六方结构 Voigt 和 Reuss 近似模型计算公式如下^[29]:

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2, \quad (2)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \quad (3)$$

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9, \quad (4)$$

$$G_V = (M + 12C_{44} + 6C_{11} - 6C_{12})/30, \quad (5)$$

$$B_R = C^2/M, \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5C^2C_{44}C_{66}}{2[3B_VC_{44}C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})]}, \quad (7)$$

式中, V 和 R 分别表示 Voigt 和 Reuss 模型. 通过

Voigt-Reuss-Hill 对体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 以及泊松比近似计算, 公式如下^[27]:

$$B_H = (B_R + B_V)/2, \quad (8)$$

$$G_H = (G_R + B_V)/2, \quad (9)$$

$$E = 9GB/(G + 3B), \quad (10)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G). \quad (11)$$

弹性模量 B , G , E 的变化情况如图 2(a) 所示, 随着 W 的添加, 体积模量 B 增大, 在 Mo₆W₂C₄ 时达到最大, 约 275.5 GPa. Mo₇VC₄ 的体积模量变化不大, 而继续添加 V 后, B 明显减小. 由于 B 反映材料受外部压力的抗变形能力^[22], 这意味着 W 的添加引起的晶格畸变使外力对宏观体积变化的阻力增大, 从而导致 Mo₈C₄ 的可压缩性下降. 而 Mo₆V₂C₄ 强度最小, 最容易压缩. Mo₈C₄ 掺杂 V 后, 剪切模量增加, 而 W 的添加使剪切模量略有减小. G 越大, 抗剪切应变的能力越强. 一般来说, E 与刚度正相关. E 越大, 越不易变形. 由图 2(a) 看出, 与 Mo₈C₄ 相比, 掺杂 W 后, Mo₆W₂C₄ 刚度更大, 不易变形. 而随 V 含量的增加, Mo₈C₄ 的刚度增加明显. 由此可知, W 的添加对剪切应变能力和杨氏模量的影响很小. 有报道计算出未掺杂的 Mo₂C 构型剪切模量为 152.48 GPa^[12], 体积模量为 261.58 GPa^[13], 与本文计算结果吻合较好.

材料的脆韧性可以通过模量比 G/B 、泊松比来表征. 图 2(b) 给出了泊松比和模量比 G/B 的变化情况. 添加 V 后, 泊松比减小, G/B 增加, 而添加 W 的情况则相反. 泊松比^[22]反映固体横向弹性形变, 一定程度上可以预测晶体剪切形变下的稳定性, 更高的泊松比意味着更高的延展性; 而 Pugh 准则用 G/B 的边界值 0.57 来描述材料的塑性. 当模量比 $G/B > 0.57$ 表明材料为脆性材料. 模量比越小, 韧性越好. 由此可知, 模量比与泊松比得到结果相吻合, Mo₈C₄ 为脆性材料, 添加 V 会使其更脆,

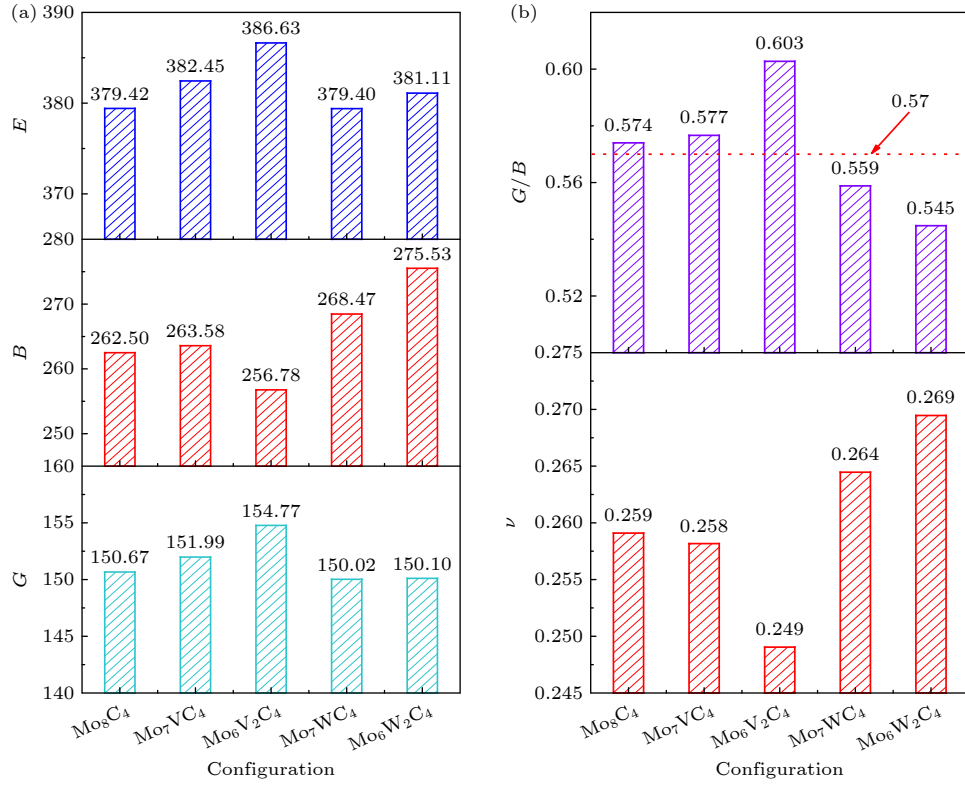

 图 2 不同构型的弹性常数 (a) 弹性模量 (B , G , E); (b) 模量比 (G/B) 和泊松比 (ν)

 Fig. 2. Elastic constants of different configurations: (a) Elastic moduli (B , G , E); (b) modulus ratio (G/B) and Poisson's ratio (ν).

而掺杂 W 后, 韧性变强. 有报道计算出未掺杂的 Mo₂C 构型泊松比为 0.261^[12], 与本文较符合.

硬度^[30]反映材料抵抗弹、塑性变形的能力. 在过去的研究中, 一些半经验模型被用于预测合金的硬度. Chen 等^[30]基于 Pugh 模量比 (G/B) 和剪切模量 (G), 提出了一种新的半经验模型来预测多晶材料和大块金属玻璃的硬度, 该模型如下^[23]:

$$H_V = 2(k^2 G)^{0.585} - 3, \quad (12)$$

式中, H_V 为维氏硬度; k 为 Pugh 模量比. 不同构型的维氏硬度值如表 4 所列, 掺杂 V 使维氏硬度值增大, 掺杂 W 使维氏硬度值减小. CASTEP 基于 Tian 等^[31]计算模型给出了 Hardness, 计算结果见表 4. 对 Mo₇VC₄ 与 Mo₆V₂C₄, 以及 Mo₇WC₄, Mo₆W₂C₄ 之间的变化, Hardness 与维氏硬度半经验模型得出的结果较为吻合. Teter^[30,32]在硬度与剪切模量 (G) 之间建立了较好的线性相关性, 一定程度上通过剪切模量对材料硬度进行评估. 与 Mo₈C₄ 相比, 添加 V 和 W, 同样是前者数值增加, 后者减小, 但与维氏硬度的判断略有差异. 有报道说, 剪切模量与硬度的这种相关性并不总是成功的^[30]. 例如碳化钨 (WC) 的体积模量有 439 GPa、

剪切模量达 282 GPa, 但其硬度仅为 30 GPa^[30,33]. 因此添加 W 后, H_V , Hardness (Tian 2012)^[31] 和 G 变化上的差异, 可能是 G 与硬度的这种相关性不太成功. 但三者也一定程度上得出同样的判断, 即与 Mo₈C₄ 相比, 添加 V 会使硬度增加, 添加 W 会使硬度减小.

 表 4 不同构型的维氏硬度 H_V , Hardness (Tian) 和硬度 H

 Table 4. Vickers hardness (H_V), hardness (Tian), and hardness (H) of different configurations.

Configuration	H_V /GPa	Hardness/GPa	H /GPa
Mo ₈ C ₄	16.64	16.57	42.79
Mo ₇ VC ₄	16.84	17.46	43.00
Mo ₆ V ₂ C ₄	18.12	18.13	41.71
Mo ₇ WC ₄	15.98	16.00	43.92
Mo ₆ W ₂ C ₄	15.43	15.59	45.25

此外, 硬度 H 与体积模量有所关联, H 越大, 固体材料对弹塑性变形的抗力越强. H 与 B 的回归拟合经验方程为^[29]

$$H = (0.189B - 68.2) / 10, \quad (13)$$

式中, H 的单位为 GPa. 由此得出, V 的添加, 使材

料抵抗弹性和塑性变形的能力先增加后减小, 而添加 W, 抗弹塑性变形的能力有所增强.

3.2.3 弹性各向异性

弹性各向异性通常^[22]会导致微裂纹的产生和扩展. 多晶材料的体模量和剪切模量的弹性各向异性百分比被广泛应用, 使用以下三个指标来描述弹性各向异性, 即通用各向异性指数 A^U 、压缩各向异性百分比 A_B 和剪切各向异性百分比 A_G , 计算公式如下^[22]:

$$A^U = (B_V/B_R) + 5(G_V/G_R) - 6, \quad (14)$$

$$A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R), \quad (15)$$

$$A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R). \quad (16)$$

通过 A^U , A_B 和 A_G , 可以直观地确定晶体的弹性各向异性. 当 $A^U = A_B = A_G = 0$ 时, 各方向弹性模量均为各向同性, 反之则为各向异性, 偏离零的程度越大, 各向异性程度越大.

由表 5 能够看出, 与 Mo_8C_4 相比, 掺杂 V 会导致各向异性程度增大, 掺杂 W 则导致各向异性程度减小. 随着 V 含量的增加, 各向异性程度下降, 而 W 含量继续增加, 导致各向异性程度略微上升, 仍低于 Mo_8C_4 . A_G 和 A^U 的变化顺序一致. A_B 与 A^U 表现出不同的变化顺序, 但 A^U 比 A_B 更准确地反映各向异性, 因为 A^U 中同时考虑了 B 和 G . 此外, 可以注意到, 剪切各向异性的程度远大于压缩各向异性. 随着 W 的掺杂, 压缩各向异性增大.

3.3 电子性质

为了进一步了解这几种构型的键合情况及电子性质, 采用态密度、布居分析、差分电荷密度图作出解释.

3.3.1 态密度

采用态密度对原子间的键合情况进行定性分析. 5 种构型的态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS)

分别如图 3(a)–(e) 所示, 图 3(f) 为四种掺杂构型的 DOS 图, 0 能量处的虚线表示费米能级 E_F . 若 E_F 所在范围出现态密度为 0, 表明该体系是绝缘体或半导体^[22]. 从图 3 能够看出, E_F 所处范围, 几种构型的态密度均不为 0, 没有能隙, 因此均为金属体系. 此外, 这几种构型在 E_F 的两侧有态密度峰, 且波峰之间的态密度并不为 0, 即费米能级附近出现赝能隙. 赝能隙在 E_F 附近出现, 反映了体系稳定且存在共价键. 在能量范围内分布平均, 局域态密度峰平缓, 即类 sp 带, 非局域性强^[34]. DOS 局域尖峰则是意味着局域性强. 原子轨道成键强度大, 态密度峰平缓, 跨过能量范围大.

由图 3(a) 可知, 掺杂前的态密度在费米能级附近的波峰相对平坦, 跨过能量范围大, 成键强度大. 在 10–25 eV 区域, 主要由 Mo 原子的 s, p 轨道和 C 原子的 p 轨道电子产生杂化, 形成 Mo–C 共价键. 在 –3 eV 和 –5 eV 左右, Mo 的 p, d 轨道和 C 的 p 轨道电子杂化. C 在 –5 eV 处波峰更为尖锐, 电荷贡献大. Mo 的 d 轨道和 C 原子的 s 轨道在 –12 eV 处杂化. 在 –62 eV 和 –35 eV 附近呈现尖锐的波峰, 电荷贡献分别来自于 Mo 原子的 s, p 轨道, 局域性较强, 且 –35 eV 处局域性最强.

由图 3(b) 和图 3(c) 可知, 掺杂 V 后, 在 –65 和 –38 eV 处增加两个小波峰, 电荷贡献分别来自于 V 的 s, p 轨道电子, 不产生杂化. 随着 V 原子的掺杂, Mo 原子的分波态密度图中, 波峰高度有所下降, 电荷贡献有所削弱. 在 –5–5 eV 的区域内, Mo, V 的 d 轨道和 C 的 p 轨道电子发生杂化, 还形成 V–C 键. 由图 3(d) 和图 3(e) 可知掺杂 W 后, W 原子的 s, p, f 轨道电子依次在 –75 eV, –39 eV, –29 eV 附近产生态密度峰, 且峰值依次增大, 局域性增强. 随着 W 原子的掺杂, Mo 原子的电荷贡献同样有所减弱, 掺杂 W 后 Mo, W 的 d 轨道和 C 的 p 轨道电子发生杂化, 形成 W–C 键. 由图 3(f) 可知, 随着 V, W 含量的增加, V, W 各处波峰的电

表 5 不同构型的弹性各向异性指数 (A^U , A_B , A_G)
Table 5. Elastic anisotropy indices (A^U , A_B , A_G) of different configurations.

Configuration	B_V/GPa	G_V/GPa	B_R/GPa	G_R/GPa	A^U	$A_B/\%$	$A_G/\%$
Mo_8C_4	262.69	152.04	262.30	149.30	0.0931	0.0753	0.9073
Mo_7VC_4	263.86	153.98	263.30	149.99	0.1352	0.1059	1.3137
$\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$	256.93	155.90	256.62	153.64	0.0750	0.0617	0.7319
Mo_7WC_4	268.74	151.14	268.20	148.90	0.0773	0.1017	0.7471
$\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$	275.88	151.23	275.17	148.98	0.0779	0.1295	0.7472

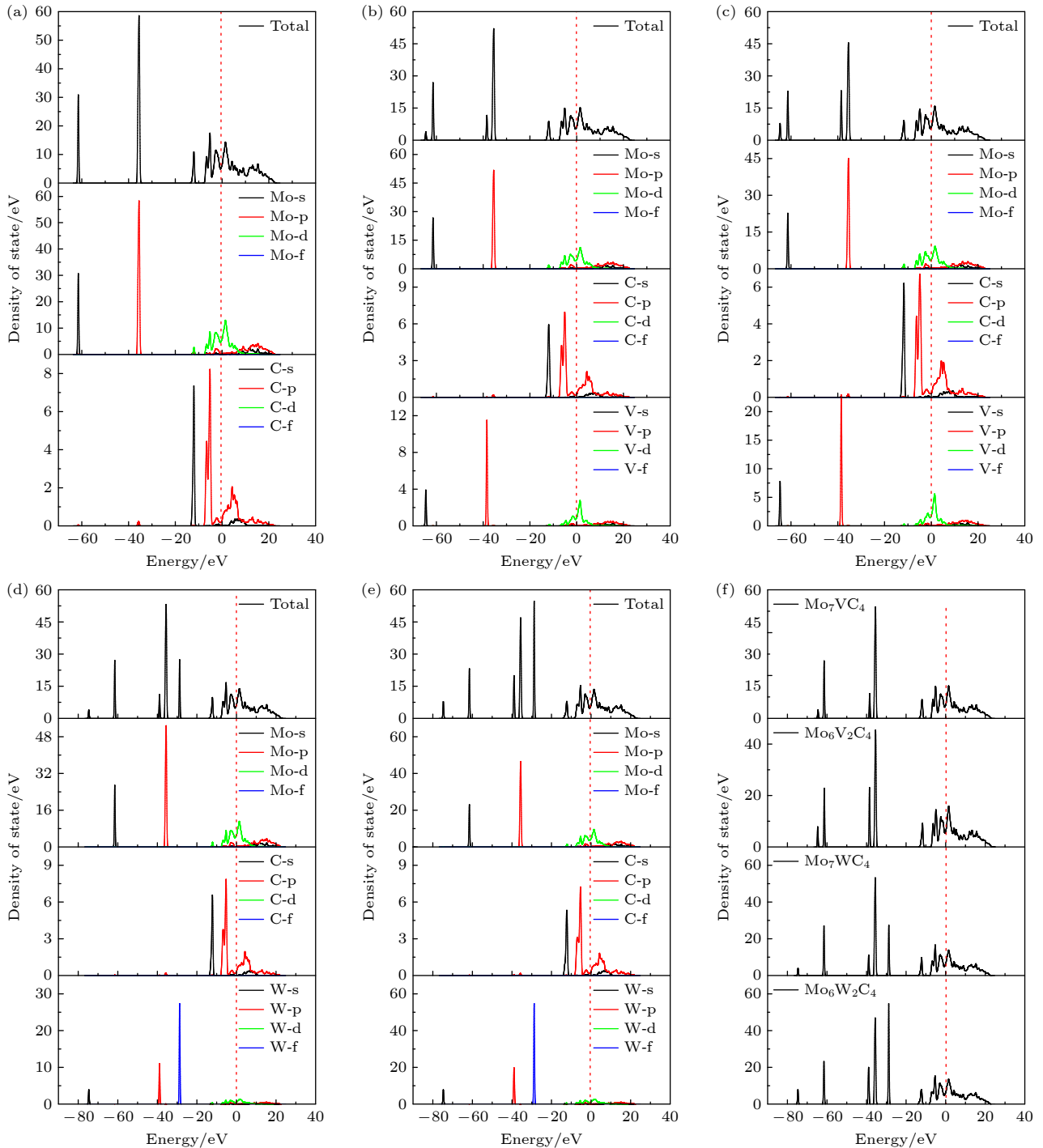


图3 5种构型的态密度及各原子分波态密度图 (a) Mo_8C_4 ; (b) Mo_7VC_4 ; (c) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (d) Mo_7WC_4 ; (e) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$. (f) 4种掺杂构型的总态密度图

Fig. 3. Density of states for five configurations and the partial density of states for each atom: (a) Mo_8C_4 ; (b) Mo_7VC_4 ; (c) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (d) Mo_7WC_4 ; (e) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$. (f) Total density of states for four doped configurations.

荷贡献增多, V 在 -40 eV 处以及 W 在 -40 与 -30 eV 处的增加最为明显, 局域性增强.

不同构型在费米能级附近的态密度图如图4所示, 并结合图3, 可以看出掺杂后 Mo 原子减少, 导致多处波峰峰值降低. 但 V 在费米能级附近有态密度峰, 导致有波峰峰值得到提高, 而 W 在费

米能级附近较为平缓.

3.3.2 布居分析

通过电荷布居和键布居来定量分析原子间的键合情况和电荷转移, 表6给出了几种构型的键布居, 表7—表9依次是几种构型的电荷布居.

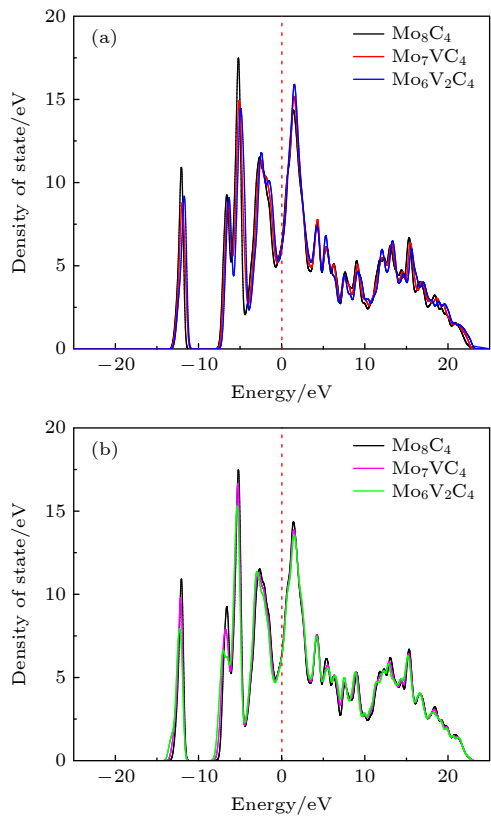


图 4 不同构型的态密度图 (a) (Mo, V)₈C₄; (b) (Mo, W)₈C₄
Fig. 4. The density of states for different configurations: (a) (Mo, V)₈C₄; (b) (Mo, W)₈C₄.

由表 6 可以看出这 5 种构型均形成 16 个化学键, 从布居值来看, 每种构型形成的 C—X 键 ($X = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$) 均有一半布居值较大, 在 0.7 左右, 而另一半布居值较小, 在 0.3 左右. 这可能是由于六方结构的对称程度引起的. 一般来说, 重叠布居数越大, 共价键越强 [23,35]. C—X 键的布居值均为正值, 因此这 5 种构型所成的化学键均为共价键. 这与 Cr 掺杂 [14], 成键类型一致. 随着 V 的添加, 布居值较大的 Mo—C 键, 其布居值会继续增大, 共价性也会越强, 而布居值较小的 Mo—C 键, 共价性不变. 随着 V 的添加, C—V 键的布居值基本不变, 且与相应的 C—Mo 键相比, 共价性有所不如. 而 W 的添加, Mo—C 键的布居数有所减小, 共价性减弱, 与 Mo—C 键相比, C—W 键的布居值增

加较多, 共价性增强. 此外可以注意到, 原子间距离远的形成的共价键布居值较小; 距离近的布居值大, 共价性强. 原子间相互作用减弱, 布居数减少, 使结构不稳定 [14]. C—X 键共价性的变化, 与结构稳定的结果相吻合.

表 6 不同构型的键布居
Table 6. Different configurations of bond population.

Configuration	Bond	Number	Population	Length/Å
Mo ₈ C ₄	C—Mo	8	0.67	2.1141
	C—Mo	8	0.28	2.1143
	C—Mo ^[15]	—	—	2.118 ^[15]
Mo ₇ VC ₄	C—Mo	7	0.69	2.1116
	C—Mo	7	0.28	2.1131
	C4—V1	1	0.17	2.0367
	C3—V1	1	0.60	2.0380
Mo ₆ V ₂ C ₄	C—Mo	6	0.73	2.1057
	C—Mo	6	0.28	2.1076
	C—V	2	0.59	2.0420
	C—V	2	0.17	2.0675
Mo ₇ WC ₄	C—Mo	7	0.66	2.1152
	C—Mo	7	0.27	2.1164
	C4—W1	1	0.34	2.1173
	C3—W1	1	0.79	2.1233
Mo ₆ W ₂ C ₄	C—Mo	6	0.65	2.1162
	C—Mo	6	0.26	2.1187
	C—W	2	0.31	2.1210
	C—W	2	0.76	2.1238

原子间成键长短可以对稳定性进行评估, 键长越大, 越不稳定. 从表 6 可以看出, 每种构型都有这个规律, 布居值大的 Mo—C 键, 共价性更强, 键长较小, 稳定性较高. V 的添加使 Mo—C 键更短, 稳定性更高. W 的添加使 Mo—C 键更长, 稳定性更低. 布居值较大的 C—W 键, 共价性较强, 但其键长更长, 更不稳定. C—Mo 键键长约 2.11 Å, 与文献 [15] 报道的 2.118 Å 吻合较好. C—V 键长约 2.05 Å, C—W 键长约 2.12 Å. 与 C—Mo 键相比, C—V 键键长明显缩短, 稳定性更强, 而 C—W 键键长增大, 稳定性较弱. C—X 键稳定性的差异与

表 7 Mo₈C₄ 的电荷布居
Table 7. Charge distribution of Mo₈C₄.

Configuration	Atom	s	p	d	f	Total electron/ <i>e</i>	Muliken charge/ <i>e</i>
Mo ₈ C ₄	Mo	2.20	6.64	4.86	0.00	13.70	0.30
	C	1.44	3.16	0.00	0.00	4.60	−0.60

表 8 V 掺杂 Mo_8C_4 的电荷布居
Table 8. Charge distribution of V-doped Mo_8C_4 .

Configuration	Atom	Total electron/ e	Muliken charge/ e	Configuration	Atom	Total electron/ e	Muliken charge/ e
Mo_7VC_4	Mo1	13.76	0.24	$\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$	Mo1	13.80	0.20
	Mo2	13.70	0.30		Mo2	13.80	0.20
	Mo3	13.76	0.24		Mo3	13.80	0.21
	Mo4	13.72	0.29		Mo4	13.80	0.20
	Mo5	13.74	0.26		Mo5	13.80	0.21
	Mo6	13.78	0.22		Mo6	13.80	0.20
	Mo7	13.76	0.25		V1	12.38	0.62
	V1	12.38	0.63		V2	12.38	0.62
	C1	4.60	-0.60		C1	4.62	-0.61
	C2	4.60	-0.60		C2	4.62	-0.61
	C3	4.62	-0.62		C3	4.62	-0.62
	C4	4.62	-0.61		C4	4.62	-0.61

表 9 W 掺杂 Mo_8C_4 的电荷布居
Table 9. Charge distribution of W-doped Mo_8C_4 .

Configuration	Atom	Total electron/ e	Muliken charge/ e	Configuration	Atom	Total electron/ e	Muliken charge/ e
Mo_7WC_4	Mo1	13.70	0.29	$\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$	Mo1	13.70	0.30
	Mo2	13.70	0.31		Mo2	13.70	0.30
	Mo3	13.70	0.29		Mo3	13.72	0.29
	Mo4	13.70	0.30		Mo4	13.72	0.29
	Mo5	13.70	0.30		Mo5	13.66	0.33
	Mo6	13.68	0.32		Mo6	13.66	0.33
	Mo7	13.66	0.33		W1	27.70	0.29
	W1	27.84	0.27		W2	27.70	0.29
	C1	4.60	-0.60		C1	4.60	-0.60
	C2	4.60	-0.60		C2	4.60	-0.60
	C3	4.62	-0.61		C3	4.62	-0.62
	C4	4.60	-0.61		C4	4.62	-0.62

形成焓的计算结果相吻合, 推测 C—X 键稳定性的差异可能与合金化能力的差异有关.

由表 7 可以看出, Mo 的 s, p, d 轨道均有电荷贡献, 且 p 轨道贡献最多. 由表 8 和表 9, Mo, V, W 均失电子, C 得电子. 在电荷总数上 $\text{C} < \text{V} < \text{Mo} < \text{W}$. 这是因为 W 原子还在 f 轨道有电荷贡献, 且电荷贡献比其他轨道多出不少. 随着 W 掺杂, C3, C4 位置得电子稍多, 这是因为 W 掺杂位点离 C3, C4 近. 随着 V 掺杂, Mo 失电子更少; W 掺杂, 则 Mo 失电子更多. 这是因为与 Mo 相比, V 失电子更多, W 失电子略少.

3.3.3 差分电荷密度

差分电荷密度图是研究电子结构的手段之一,

可以直观地显示出成键过程中电子转移和成键情况. 标记差分片段及绘制 Mo_8C_4 的差分电荷密度图, 如图 5 所示. V, W 掺杂后的差分电荷密度图如图 6 所示. 图 6(a) 和图 6(c) 中的 V1, W1 取代 Mo8 的位置, 图 6(d) 中的掺杂原子, 依次取代 Mo7 和 Mo8 的位置, 与前文所述一致. 差分电荷密度图中通过颜色判断电荷转移, 以及电子云堆叠形成共价键. 蓝色区域对应得电子, 代表电荷聚集; 红色区域对应失电子, 代表电荷损耗, 意味着电子不足. 而白色区域代表电荷密度基本不变. 图 5 为 Mo_8C_4 的差分电荷密度图, 相邻的 Mo 都失去电荷, 使 Mo 之间形成金属键. Mo 原子处失电子程度具有一定的方向性. 这是因为每个 Mo 原子都形成一个强的 Mo—C 键和弱 Mo—C 键. 如 Mo1—

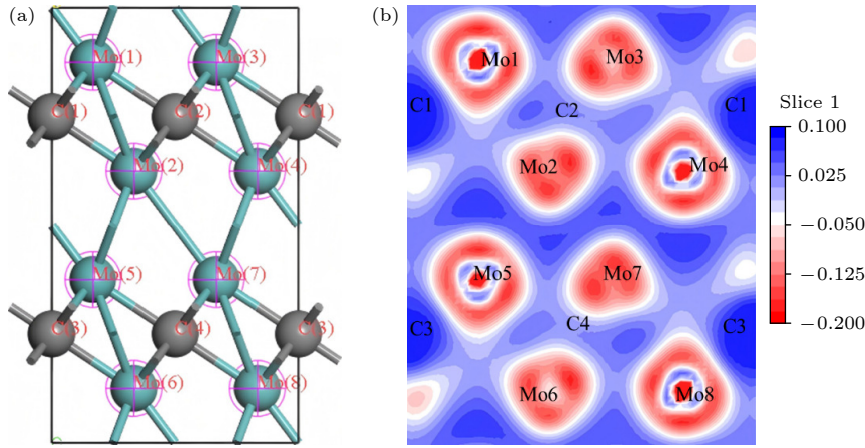


图 5 未掺杂构型 (a) 差分片段; (b) 差分电荷密度图

Fig. 5. Undoped configuration: (a) Differential fragment; (b) differential charge density map.

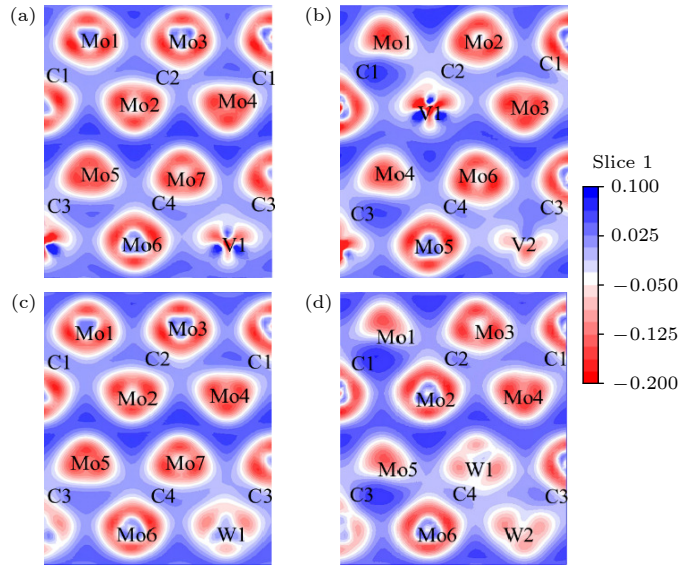

 图 6 差分电荷密度图 (a) Mo_7VC_4 ; (b) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (c) Mo_7WC_4 ; (d) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$

 Fig. 6. Differential charge density maps: (a) Mo_7VC_4 ; (b) $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{C}_4$; (c) Mo_7WC_4 ; (d) $\text{Mo}_6\text{W}_2\text{C}_4$.

C1 之间电荷密度差大, 形成共价键键性强, Mo1—C2 键之间电荷密度差小, 形成共价键键性弱. C 原子处电荷富集得电子, 电荷沿 Mo—C 共价键方向聚集. 从图 6(a)—(d) 可知, 合金原子 (V, W) 和 Mo 原子处都失电荷, C 原子处得电子. 电荷沿 C—X ($X = \text{V}, \text{W}, \text{Mo}$) 共价键方向富集, 且与 Mo 原子相比, V 原子失电子更多, W 原子失电子更少, 与电荷布居相符.

4 结 论

本文为探究 V, W 掺杂对 Mo_2C 的影响, 利用第一性原理计算了晶格参数、形成焓、弹性常数和

电子性质, 得出如下结论.

1) 掺杂后的晶格参数受到掺杂原子大小的影响, 掺杂 V 会导致晶格参数有所减小, 而掺杂 W 导致晶格参数有所增加, 其中 V 掺杂对晶格参数的影响更大.

2) 掺杂 V 会导致韧性下降, 硬度增加. 掺杂 W 改善强韧性, 硬度降低缓慢.

3) C—X ($X = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$) 键均为共价键, 与 C—Mo 键相比, C—V 键共价性弱, C—W 键共价性强. 掺杂 V 使 Mo—C 键稳定性更高, 并形成稳定性更高的 C—V 键. W 的添加使 Mo—C 键稳定性降低. Mo, V, W 均失电子, C 得电子. 与 Mo 相比, V 失电子更多, W 失电子数稍少.

参考文献

- [1] Dahl J M, Novotny P M 1999 *Adv. Mater. Processes.* **155** 23
- [2] Speich G R, Leslie W C 1972 *Metall. Trans.* **3** 1043
- [3] Garrison W M, Maloney J L 2005 *Mater. Sci. Eng. , A* **403** 299
- [4] Wu D 2016 *Ph. D. Dissertation* (Qinhuangdao: Yanshan University) (in Chinese) [吴迪 2016 博士学位论文 (秦皇岛: 燕山大学)]
- [5] Li A N, Li Y, Wang C X, Liu X M 2007 *Iron Steel* **42** 60 (in Chinese) [李阿妮, 厉勇, 王春旭, 刘宪民 2007 钢铁 **42** 60]
- [6] Wang C X, Zhang P J, Gao Y H, Li Y, Han S, Liu S Z 2020 *Heat Treat. Met.* **45** 7 (in Chinese) [王春旭, 张鹏杰, 高远航, 厉勇, 韩顺, 刘少尊 2020 金属热处理 **45** 7]
- [7] Kwon H 1991 *Metall. Trans. A* **22** 1119
- [8] Kwon H, Lee K B, Yang H R, Lee J B, Kim Y S 1997 *Metall. Mater. Trans. A* **28** 775
- [9] Lee K B, Yang H R, Kwon H 2001 *Metall. Mater. Trans. A* **32** 1862
- [10] Lee K B, Yang H R, Kwon H 2001 *Metall. Mater. Trans. A* **32** 1659
- [11] Speich G R, Dabkowski D S, Porter L F 1973 *Metall. Trans.* **4** 303
- [12] Liu X T, Zhou X L, Yang M S 2023 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34** 961
- [13] Liu H L, Zhu J C, Lai Z H, Zhao R D, He D 2009 *Scr. Mater.* **60** 949
- [14] Wang X R, Yan M F 2009 *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **24** 37
- [15] Wang X R, Yan M F, Chen H T 2009 *J. Mater. Sci. Technol.* **25** 419
- [16] Liu Y Z, Jiang Y H, Zhou R, Liu X F, Feng J 2015 *Ceram. Int.* **41** 5239
- [17] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B.* **41** 7892
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Guo J, Feng Y L, Tang C, Wang L, Qing X L, Yang Q X, Ren X J 2022 *Materials* **15** 4719
- [20] Abderrahim F Z, Faraoun H I, Ouahrani T 2012 *Physica B* **407** 3833
- [21] Luo Y, Cheng C, Chen H J, Liu K, Zhou X L 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 405703
- [22] Peng M J, Wang R F, Wu Y J, Yang A C, Duan Y H 2022 *Vacuum* **196** 110715
- [23] Zhao R D, Wu F F, Liu X, Zhu J C, Zhao Z F 2016 *J. Alloys Compd.* **681** 283
- [24] Wu M M, Wen L, Tang B Y, Peng L M, Ding W J 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 412
- [25] Jang J H, Lee C H, Heo Y U, Suh D W 2012 *Acta Mater.* **60** 208
- [26] Yan M, Zhang H, Gong C, Zhang M, Gao Q 2025 *J. Phys. Chem. Solids* **196** 112374
- [27] Boucetta S, Zegrar F 2013 *J. Magnes. Alloys* **1** 128
- [28] Gao X P, Jiang Y H, Zhou R, Feng J 2014 *J. Alloys Compd.* **587** 819
- [29] Li S M, Zhang Q F, Qiu X P, Zhang Z Y, Zhong H F 2022 *Mater. Prot.* **55** 9 (in Chinese) [李士明, 张启富, 邱肖盼, 张子月, 仲海峰 2022 材料保护 **55** 9]
- [30] Chen X Q, Niu H, Li D, Li Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [31] Tian Y J, Xu B, Zhao Z S 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33** 93
- [32] Teter D M 1998 *MRS Bull.* **23** 22
- [33] Haines J, Leger J M, Bocquillon G 2001 *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** 1
- [34] Lu C B, Li X M 2021 *Sci. Techno. Eng.* **21** 10646 (in Chinese) [卢彩彬, 李新梅 2021 科学技术与工程 **21** 10646]
- [35] Li Y F, Gao Y M, Fan Z J, Xiao B, Yue Q W, Min T, Ma S Q 2010 *Phys. B: Condens. Matter.* **405** 1011

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo_2C *

YANG Zhenggang¹⁾ DOU Erkang¹⁾ YANG Yong^{1)†} LI Tianrui¹⁾
ZHANG Xiaofeng¹⁾ WANG Zhaodong²⁾

1) (*School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000, China*)

2) (*National Key Laboratory of Rolling Technology and Continuous Rolling Automation,
Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

(Received 10 January 2025; revised manuscript received 12 February 2025)

Abstract

Secondary hardening ultra-high-strength steel is widely utilized in aerospace and other advanced engineering, with the nanoscale M_2C precipitates serving as the primary strengthening factor. Mo plays a crucial role in the forming of Mo_2C secondary hardening phase, which can form composite M_2C precipitates with elements such as Cr, V, and W, thereby modifying the composition and properties of Mo_2C . To investigate the effects of V and W doping on Mo_2C , first-principles calculations are used to analyze the formation enthalpy, electronic structure, and mechanical properties of the doped systems. The CASTEP module is utilized in this study, with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional adopted in the generalized gradient approximation (GGA) framework. The results indicate that V doping reduces the lattice parameters and the formation enthalpy, thereby enhancing structural stability. In contrast, W doping increases the lattice parameters and lowers the formation enthalpy but leads the structural stability to decrease. In terms of mechanical properties, V doping reduces toughness while increasing hardness, whereas W doping improves the strength-toughness balance by mitigating the rate of hardness reduction. Covalent bonds are formed within the system, with V and W doping changing their characteristics: compared with the C—Mo bond, the C—V bond exhibits weaker covalency, while the C—W bond displays stronger covalency. Additionally, V doping enhances the stability of Mo—C bonds, whereas W doping reduces their stability. Charge population analysis reveals that metal atoms (Mo, V, and W) act as electron donors, while carbon atoms act as electron acceptors.

Keywords: first-principles, M_2C , elastic properties, electronic structure

PACS: 63.20.dk, 81.40.Cd, 62.20.de, 71.20.-b

DOI: [10.7498/aps.74.20250039](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250039](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250039)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52301028), the Anhui Provincial Department of Science and Technology Natural Science Fund, China (Grant No. 2208085QE147), and the Anhui Provincial Department of Education Higher Education Research, China (Grant No. 2022AH050333).

† Corresponding author. E-mail: yangyongboxian@163.com

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响

杨正罡 豆尔康 杨永 李天瑞 章小峰 王昭东

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo_2C

YANG Zhenggang DOU Er kang YANG Yong LI Tianrui ZHANG Xiaofeng WANG Zhaodong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 106301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250039

CSTR: 32037.14.aps.74.20250039

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

第一性原理研究Mg掺杂对 LiCoO_2 正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO_2 cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

GaS/Mg(OH)_2 异质结电子结构的第一性原理研究

First-principles study on electronic structure of GaS/Mg(OH)_2 heterostructure

物理学报. 2024, 73(13): 137103 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231979>

电场对 $\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4$ 异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of $\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction

物理学报. 2022, 71(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212261>

Ni_2Cu 基Heusler合金的电子结构、弹性参数与马氏体相变的第一性原理研究

First principles study of electronic structure, mechanical properties and possible martensitic transformation in Ni_2Cu -based Heusler alloys

物理学报. 2025, 74(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241485>