

# 钢中多组分 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物结构和物性的第一性原理研究\*

张东<sup>1)2)</sup> 孙宜华<sup>1)†</sup> 尹朝朝<sup>3)‡</sup>

1) (三峡大学, 水电机设备设计与维护湖北省重点实验室, 宜昌 443002)

2) (武汉科技大学, 高性能钢铁材料及其应用省部共建协同创新中心, 武汉 430081)

3) (温州职业技术学院智能制造学院, 温州 325035)

(2025年6月3日收到; 2025年8月27日收到修改稿)

钒碳化物通常作为金属材料的增强相, 其弹性和延展-脆性特性对于力学性能至关重要. 本研究基于特殊准随机结构 (SQS) 方法和第一性原理计算系统探讨了多组分  $V_{1-x}Fe_xC$  系碳化物的稳定性、电子结构、机械性能和热性质随元素 Fe 含量变化的规律. 研究表明, 5 种组分 ( $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ,  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$  和  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ ) 随着元素 Fe 含量的减小稳定性提高,  $V_{1-x}Fe_xC$  系碳化物键合类型以共价键、金属键和离子键的混合特征为主. 相较于  $V_{1-x}Fe_xC$  系其他碳化物,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  由于具有高的共价键强度, 因此表现出高的弹性模量和硬度, 元素 Fe 的掺杂引入显著影响  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的晶格振动模式和电子结构,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物较高的德拜温度, 同样印证了其高温下优异的机械强度. 此外, 热导率的计算不仅指导  $V_{1-x}Fe_xC$  系碳化物的实验选择, 同时为开发高性能耐高温涂层提供重要的理论支持.

**关键词:** 钢,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物, 第一性原理计算, 特殊准随机结构, 物性参数

**PACS:** 61.50.-f, 65.40.-b, 62.20.de

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250713

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250713

## 1 引言

钢铁材料作为现代工业的基石, 其性能优化始终是材料科学的核心议题. 金属碳化物凭借其纳米级尺寸效应和热力学稳定性, 在钢中展现出独特的晶粒细化与沉淀强化机制, 显著提升了材料的屈服强度、抗疲劳性能和高温稳定性<sup>[1]</sup>. 尤其在低碳微合金钢体系中, 以 Mo, Nb, V, Ti 等过渡金属形成的 MC 型碳化物 (如 VC, NbC) 因具有高界面结合能和低固溶度积特性, 可通过奥氏体/铁素

体界面偏聚抑制晶界迁移, 并在时效过程中析出高密度纳米相, 使钢材强度提升一定幅度<sup>[2]</sup>. 这种“第二相强化”效应已成为现代高强度低合金钢设计的理论基础.

然而, 随着高端装备制造、新能源及深海工程等领域对材料性能提出多维需求, 传统单一组分碳化物的局限性逐渐显现. 以钒系碳化物为例, 尽管 VC 在析出强化方面表现突出, 但其过高的析出温度 (通常高于 600 °C) 导致晶内析出物粗化, 严重削弱材料的低温韧性; 同时, VC 在高温服役环境下易发生 Ostwald 熟化, 造成强化相分布失稳, 直接

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB3812200)、湖北省自然科学基金创新发展联合基金 (批准号: 2025AFD412)、水电机设备设计与维护湖北省重点实验室 (三峡大学) 开放基金 (批准号: 2025KJX07)、冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室 (武汉科技大学) 开放基金 (批准号: Y202301) 和三峡大学科研启动基金 (批准号: 2023RCKJ0031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunny.hust@ctgu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ycc0125@126.com

影响构件寿命<sup>[3,4]</sup>. 更严峻的是, 在核电主管道、氢能储运装备等特殊场景中, 材料需同时满足抗辐照脆化、抗氢脆和耐腐蚀等复合性能要求, 单一碳化物体系已难以实现性能平衡. 因此, 随着现代钢铁工业的发展需求, 促使研究者探索更具适应性的碳化物体系.

通常来说, 机械性能与过渡金属碳化物的成分、晶体结构、热力学性质和稳定性有关<sup>[5]</sup>. 在此基础上, 基于过渡金属碳化物的电子调制策略, 通过引入其他过渡金属元素  $M$  (如 Nb, Ti, Fe 等) 调节  $V$  的原子配位环境, 优化其  $d$  带中心位置,  $V_{1-x}M_xC$  系碳化物的研究应运而生. 通过部分  $M$  原子替换钒原子, 在保留碳化物基本结构特性的基础上, 实现了对电子结构、析出动力学及热力学稳定性的协同调控, 以此实现纳米尺度合金碳化物在相界面析出而达到强化的效果<sup>[6]</sup>. Li 等<sup>[7]</sup> 对比分析了 3 种晶体结构 (WC, MoC, NaCl 型) 中 WC 的结构稳定性和力学性能, 计算得到的零压平衡晶格常数与已有的实验和理论结果吻合较好, 形成焓表明 WC 型最稳定, 其次是 MoC 型, 最后是 NaCl 型. Zhang 等<sup>[8]</sup> 通过第一性原理研究了  $V_{1-x}Ti_xC$  碳化物的弹性性质和稳定性变化, 并得出结论,  $Ti_{0.5}V_{0.5}C$  与其他同类相比, 具有更高的稳定性和硬度. Sun 等<sup>[9]</sup> 采用多元素合金化方法研究了多组分 ( $V, M$ )C ( $M = W, Mo$  和  $Cr$ ) 碳化物的稳定性、力学性能和电子性质, 结果表明  $W$  能够稳定 ( $V, W$ )C, 而  $Cr$  则会降低 ( $V, Cr$ )C 的稳定性. 然而, 纳米析出相的界面原子排布、元素掺杂引起的晶格畸变以及多元素协同作用下的电子重分布机制难以通过实验手段直接观测. 尽管已有部分关于改性钒碳化物的理论研究, 但目前  $V_{1-x}M_xC$  系碳化物的热性质、化学键合、弹性各向异性和力学响应差异及其物理起源仍需深入解析, 以此建立元素种类/含量与宏观物理性能的构效关系.

本研究基于密度泛函理论, 系统探究过渡金属碳化物  $V_{1-x}M_xC$  的热力学稳定性、电子结构、弹性性质、断裂韧性和热性质. 首先, 通过第一性原理计算明确 Fe 原子对于立方结构  $V_{1-x}M_xC$  碳化物热力学稳定性的影响, 基于电子结构计算揭示  $V_{1-x}M_xC$  碳化物中原子间的相互作用, 以此理解 Fe 原子改性对  $V_{1-x}M_xC$  碳化物键合特性影响的根源. 随后, 计算  $V_{1-x}M_xC$  碳化物弹性常数和模量, 以阐释其力学性能对 Fe 原子掺杂的依赖关系. 最后, 通

过系统深入探究  $V_{1-x}M_xC$  碳化物热导率、德拜温度等关键热性质随掺杂元素 Fe 含量变化的规律, 为优化其在高温环境中的应用提供了理论依据, 助力其在航空航天、能源等关键领域的落地与推广.

## 2 实验过程与计算方法

### 2.1 实验过程

试样钢的化学成分 Fe-1.69Si-6.27Mn-1.95Cr-0.19V-0.27C (% , 质量分数). 试样经 1150 °C 均匀化处理 36 h, 随后在 1000 °C 奥氏体化 30 min, 最后于 500 °C 磁场下回火 3 h. 热处理完成后对试样进行机械研磨及抛光以进行微观组织表征<sup>[10]</sup>. 将研磨至 80  $\mu\text{m}$  的薄片冲孔出 3 mm 直径的透射片, 在此基础上用 10% 高氯酸和 90% 冰醋酸的自动双喷射电抛光装置抛光样品, 并用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2010F) 结合能量色散光谱仪 (EDS) 进行定性元素分布图谱分析.

### 2.2 计算方法

#### 2.2.1 计算细节

基于密度泛函理论 (DFT), 本研究所有第一性原理计算均基于 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包<sup>[11]</sup> 完成. 采用投影缀加波赝势 (PAW) 方法和广义梯度近似 (GGA) 形式的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 泛函来描述交换关联函, 电子交换关联作用采用 GGA 处理, 电子与离子的相互作用由 PAW 方法描述<sup>[12]</sup>.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的价电子设置为  $Fe(3d^74s^1)$ ,  $V(3d^44s^1)$  和  $C(2s^22p^2)$ . 平面波截断能设为 500 eV, 结构优化过程中离子弛豫的总能量收敛阈值小于  $1 \times 10^{-6}$  eV. 本研究为模拟 Fe/V 无序分布, 采用特殊准随机结构 (SQS) 方法模拟无序结构<sup>[13]</sup>, 分别建立了  $2 \times 2 \times 2$  的 64 原子  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ,  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$  和  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  的 SQS 超胞模型. 但 SQS 本质是“准无序”, 超胞尺寸 (64 原子) 可能低估局域原子畸变对声子散射的影响. 所有计算均采用 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  网格点方法对布里渊区进行积分, 所有 SQS 晶胞的  $k$  网格点密度都取  $7 \times 7 \times 7$ , 以确保计算结果的精确度. 采用有效应变-应力方法<sup>[14]</sup> 计算优化后  $V_{1-x}Fe_xC$  系碳化物的力学性质. 值得注意的是, 由于 DFT 计算未考虑值得温度因素, 因此

无法完全复现实验中“原子偏聚、界面缺陷”等真实微观结构 (如钢铁中碳化物常与位错/晶界交互).

### 2.2.2 形成焓的计算方法

$V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的稳定性通常通过第一性原理计算 (0 K, 0 Pa) 得出的形成焓 ( $\Delta H_f$ ) 来表征<sup>[15]</sup>. 形成焓是指从最稳定的单质形式生成 1 mol 化合物时所释放或吸收的能量. 形成焓的单位通常为 kJ/mol. 在绝对零度下, 当忽略零点振动贡献时, 形成焓等于计算的形成能 ( $\Delta E_f$ ), 即满足  $\Delta H_f = \Delta E_f$ . 如 (1) 式所示通过这种方式定义的焓/能可以用来评估合金碳化物的结构稳定性:

$$\Delta H_f = \{H(V_{1-x}Fe_xC) - [xH(Fe) + (1-x)H(V) + H(C)]\}/2, \quad (1)$$

其中,  $H(V_{1-x}Fe_xC)$  是  $V_{1-x}Fe_xC$  的总能量;  $H(Fe)$ ,  $H(V)$  和  $H(C)$  分别是元素 Fe, V 和 C 在最稳定单质形式下的能量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 微观组织表征

图 1(a) 展示了中锰钢经 500 °C 回火后的 TEM 微观组织. 其显微形貌主要由回火马氏体+碳化物

组成, 马氏体板条发生回复, 马氏体板条间的距离增大, 以短棒/球形形貌为主的碳化物在马氏体板条界及内部析出 (图 1(a)). 在此基础上, 为了从高角度散射电子获得更清晰的原子序数衬度信息以揭示特定区域的结构特征, 图 1(b) 获取了高角环形暗场 (HAADF-STEM) 图像. HAADF-STEM 通过高角度散射电子成像, 空间分辨率可达亚纳米级 (本研究中 20 nm 碳化物的 HAADF 像可清晰区分“碳化物相”与“基体相”的亮度差异), 为“碳化物富集 V/Fe”提供了直观的形貌与成分分布关联证据 (即亮斑对应碳化物, 暗区对应基体). 因此, 相较于图 1(a) 来说, 图 1(b) 显示出高衬度下的碳化物微粒, 直径约为 20 nm. 基于选区电子衍射花样 (SAED) 标定证实实验中测得的 (111) 和 (200) 晶面夹角为 55.14°, (111) 和 (311) 之间的夹角为 31.39°, 测定的晶面之间的夹角值分别与理论值 54.74°和 29.50°一致, 两者之间的结果在实验误差的允许范围内. 根据显微组织特征和 SAED 校准分析可知合金碳化物是具有晶带轴  $[01\bar{1}]$  的立方晶系 MC 碳化物.

MC 碳化物的晶体结构相对比较复杂, 通常包含不止一种金属元素. HRTEM-EDS 定性的元素分布图谱 (图 1(c), (d)) 可以观察到过渡金属元素

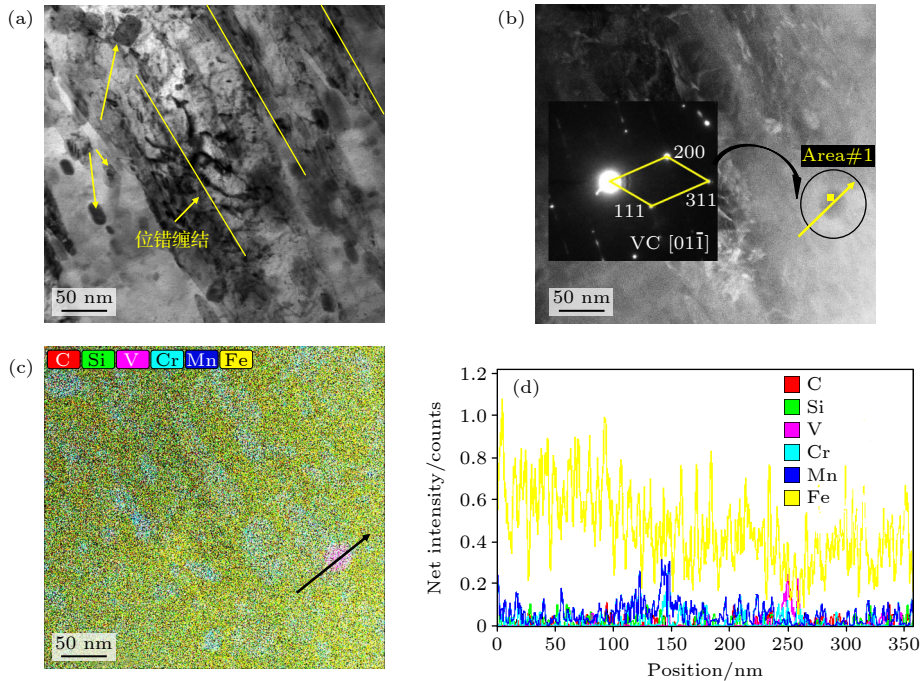


图 1 试样钢微观组织以及定性表征元素分布 (a) 微观组织形貌; (b) 高角环形暗场像; (c) HRTEM-EDS 能谱面扫和 (d) 线扫图  
Fig. 1. Microstructure of sample steel and distribution of qualitatively characterised elements: (a) Microstructural morphology; (b) high-angle annular dark-field image; (c) HRTEM-EDS energy spectrum area scan and (d) line scan image.

Fe, V, Cr 和 Mn 主要富集于碳化物内部. 相较于 Cr 和 Mn 的含量, 碳化物 MC 内部元素 Fe 和 V 的含量较高. 基于对同区域开展逐像素 EDS Mapping (步长 1 nm), 结合 HADDF 像的原子序数衬度, 通过“图像配准+ROI (感兴趣区域) 提取”, 计算了碳化物内各元素的面分布浓度, 并与基体背景值对比, 量化“基体干扰程度”. 在此基础上, 基于 X 射线能谱对图 1(b) 所示区域 (碳化物) 进行定量点分析, 结果如表 1 所列. 在该特定 MC 碳化物颗粒内部的原子百分比约为 V-27.35%, Fe-60.96%, Cr-1.16%. 因此, 碳化物 MC 的点、面扫描数据主要来自 V 和 Fe 原子. 基于此, 本研究中 MC 碳化物的化学式可写作碳化物  $V_{1-x}Fe_xC$ .

表 1 X 射线能谱分析下的碳化物元素含量  
Table 1. Elemental content of carbides after energy-dispersive X-ray spectroscopy.

元素	原子百分比/%	质量分数/%
C	4.47	1.04
Fe	60.96	66.11
V	27.35	27.06
Cr	1.16	1.17
Mn	2.29	2.44
Other elements	3.77	2.18

### 3.2 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物结构及其稳定性

基于 VC 的晶体结构构建  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物无序模型. 如图 2(a) 所示, VC 呈现 NaCl 型晶体结构 (空间群  $225/Fm\bar{3}m$ ), 每个晶胞包含 4 个 C 原

子 (黑色球) 和 4 个 V 原子 (红色球), 金属原子 V 与 C 原子分别占据 4a 和 4b Wyckoff 位点 [9,16]. 在此基础上, 首先对 VC 晶体结构进行优化, 结果表明晶格常数  $a = b = c = 4.156 \text{ \AA}$ , 这与文献 [16] 数据吻合, 从而佐证了本工作的准确性, 为后续工作的开展打下坚实的基础.

在此基础上, 使用合金理论自动化工具包 (ATAT) 的 mcsqs 代码来构建包含 64 个原子的 SOS 超晶胞 [13]. 所构建的模型均为典型的面心立方 (FCC) 晶体结构, 属于  $Fm\bar{3}m$  空间群. 碳原子作为阴离子位于八面体间隙位点, 金属原子作为阳离子随机分布. 如图 2(b)–(f) 所示, 基于 SQS 构建得到无序  $2 \times 2 \times 2$  的 64 原子  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物超胞模型, 分别包括  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ,  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$  以及  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ . 进而, 基于第一性原理密度泛函理论计算对超晶胞的结构进行优化, 允许超胞的形状、体积和原子位置完全弛豫, 以此获得其不同无序结构在完全弛豫后的平衡晶格常数、原子位置和晶胞体积. 随着更多 Fe 原子进入晶胞, 晶胞体积逐渐减小, 晶格略微变形. 该现象主要源于尺寸差异引起的局部应力场变化, 即较小 Fe 原子取代较大 V 原子后, 周围原子为维持键长平衡而重新排布, 导致晶格参数微调与对称性偏差 [17]. 此外, Fe 原子的电负性 ( $\chi_{Fe} = 1.83$ ) 大于 V 原子 ( $\chi_V = 1.63$ ), 这将直接影响原子间化学键的类型和强度, 在杂化过程中原子间的化学键导致晶格畸变 [18]. 另外, 值得注意的是, 部分立方晶系  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物  $\alpha$ ,  $\beta$  与  $\gamma$  值不完全为  $90^\circ$ ,

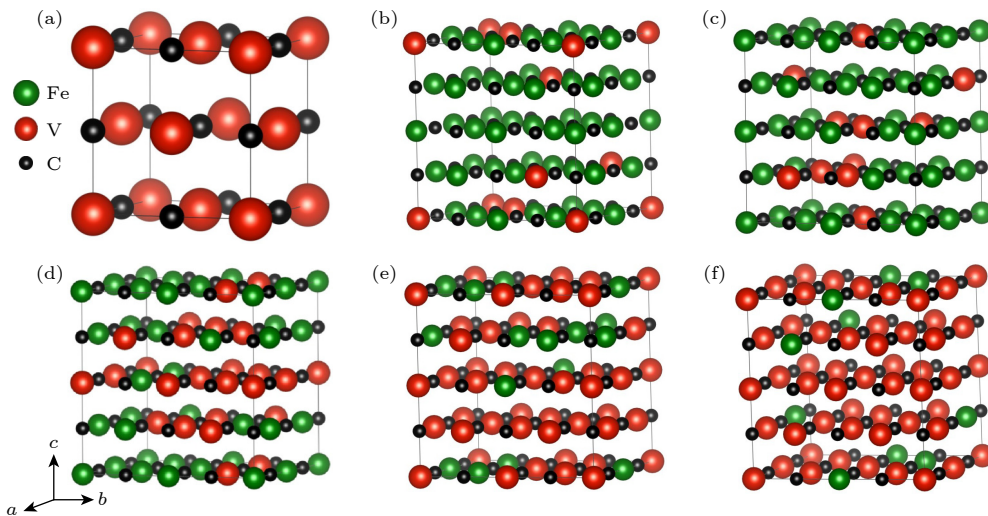


图 2  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物晶体结构 (a) VC; (b)  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ; (c)  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ; (d)  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ; (e)  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ; (f)  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$   
Fig. 2. Crystal structure of  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides: (a) VC; (b)  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ; (c)  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ; (d)  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ; (e)  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ; (f)  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ .

这属于数值计算中的浮点误差. 实际物理结构仍满足立方对称性.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的形成焓 ( $\Delta H_f$ )<sup>[9]</sup> 计算值如表 2 所列. 可以看出,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的  $\Delta H_f$  随着 Fe 原子浓度的减小 (即 V 原子浓度的增大) 而降低 (从 +0.443 meV/atom 降至 -0.439 meV/atom). 根据“ $\Delta H_f$  的负值越大, 对应的相就

越稳定”的原则, 表明降低 Fe 浓度能够增强  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的热力学稳定性.

### 3.3 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物电子结构

为进一步揭示化学键合特性并理解结构的稳定性, 图 3 进一步评估了在能量范围为 -20—5 eV

表 2  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物结构晶胞参数、形成焓 ( $\Delta H_f$ )、金属性 ( $f_m$ ) 和 Bader 电荷

Table 2. Calculated structural cell parameters, formation energy ( $\Delta H_f$ ), metallicness ( $f_m$ ) and Bader charge of  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides.

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$\Delta H_f/(\text{meV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$f_m$	Bader
$V_{0.125}Fe_{0.875}C$	8.061	8.065	8.063	90.08	89.99	89.95	0.443	0.548	0.840
$V_{0.25}Fe_{0.75}C$	8.106	8.107	8.107	90.00	90.00	90.01	0.321	0.622	0.914
$V_{0.5}Fe_{0.5}C$	8.203	8.188	8.195	90.00	90.00	90.00	0.042	0.844	1.052
$V_{0.75}Fe_{0.25}C$	8.262	8.261	8.258	89.92	90.08	89.99	-0.230	0.971	1.146
$V_{0.875}Fe_{0.125}C$	8.287	8.287	8.288	89.93	90.00	89.97	-0.439	1.19	1.213

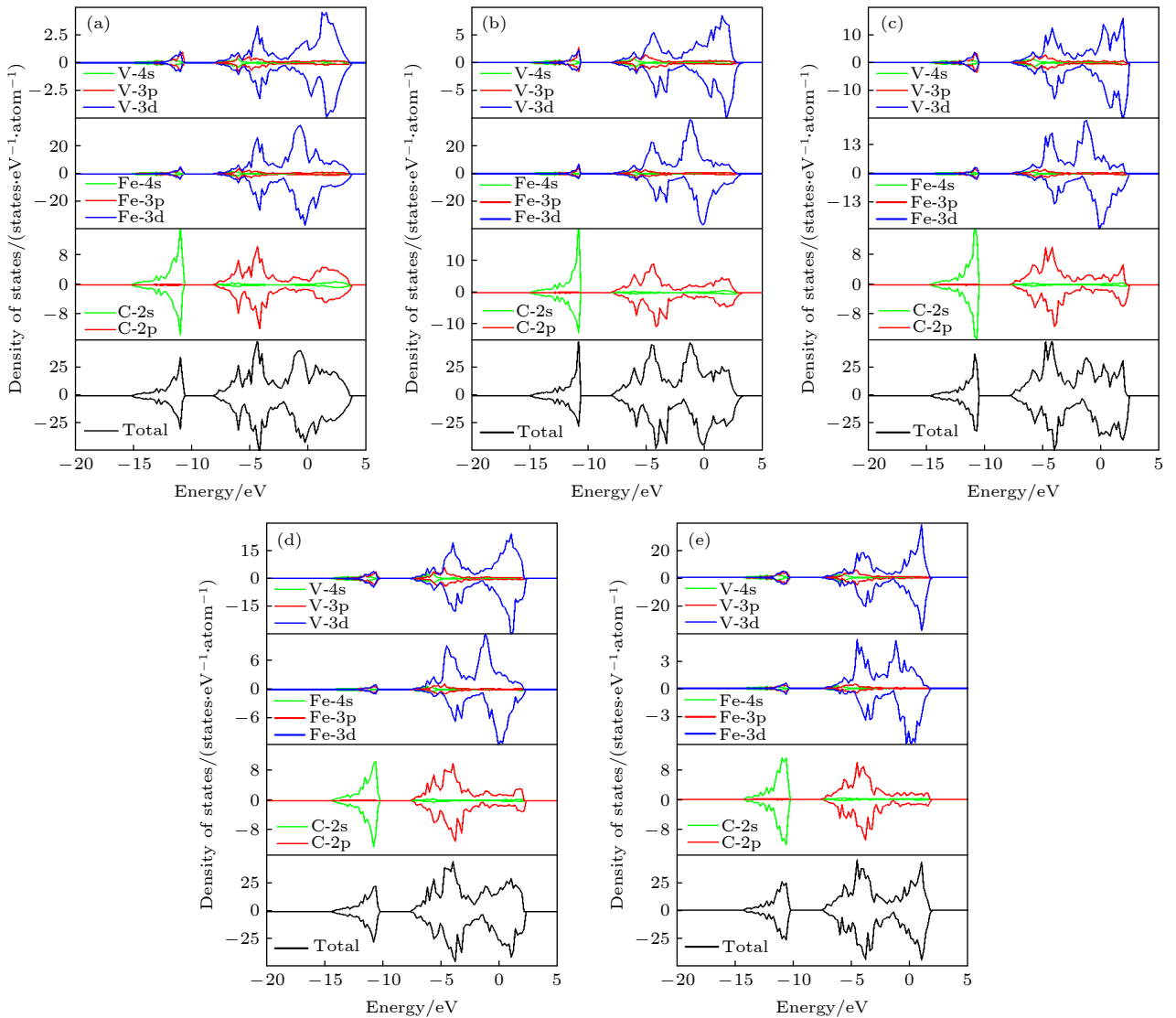


图 3  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的 TDOS 和 PDOS (a)  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ; (b)  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ; (c)  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ; (d)  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ; (e)  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$   
 Fig. 3. TDOS and PDOS of  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides: (a)  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ; (b)  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ; (c)  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ; (d)  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ; (e)  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ .

内  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的自旋极化总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS). 可以看出, 费米能级附近的态密度曲线呈连续变化, 即  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的态密度在价带和导带之间没有能隙, 这表明  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物具有金属性 (键) 和导电性. 在此基础上,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的金属性可以根据电子费米液体理论<sup>[19]</sup> 基于公式  $f_m = \frac{n_m}{n_e} = \frac{Tk_B D_f}{n_e} = \frac{0.026 D_f}{n_e}$  进行估算. 其中,  $D_f$  是费米能级上 TDOS 值,  $T$  是温度,  $n_m$  和  $n_e$  分别是接近单位的热激发电子和价电子密度,  $n_e = N/V_{\text{unit}}$ ,  $N$  是价电子总数,  $V_{\text{unit}}$  是单位体积,  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 从计算结果 (表 2) 可以看出, 随着更多 Fe 原子进入晶胞,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的金属性逐渐减弱, 其主要原因是 Fe 取代 V 后, 费米能级上 TDOS 值进一步减小, 使得可参与导电的自由电子减少, 进而削弱金属性.

从图 3(a)–(e) 可以发现, TDOS 主要由 C-2p, C-2s,  $M$  ( $M = V, Fe$ )-4s,  $M$ -3p 和  $M$ -3d 态组成, 而  $M$ -3d 态是费米能级处 TDOS 的主要贡献. 在研究范围内的最低价带是 C-2p 态, 略混合了  $M$ -4s 和  $M$ -3d 态. 在费米能级附近的价带区域内, C-2p 态都在一定程度上与  $M$ -3d 态重叠, 表明 C 和  $M$  原子之间存在共价相互作用, 来自 p-d 杂化, 这有助于形成  $M$ –C 共价键, 促进其碳化物的稳定性. 合金元素的  $M$ -d 电子与 C-p 电子之间的杂化可能合理解释  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的高硬度. 发现, 随着元素 Fe 掺杂含量的减小, V-d 和 C-p 的杂化峰值高于 Fe-d 和 C-p 的杂化峰值, 这表明 V–C 共价键的增强强度. 这一结果表明, V–C 共价键在碳化物中更具活性, 从而有助于更高的硬度. 另外, 电子密度态的分布显示出强烈的局域性, 因此化学键显示出明显的特征离子键.

此外, 基于 Bader 电荷<sup>[20]</sup> 分析, 以观察碳原子与金属原子之间的电子转移, 并研究了它们之间的离子特性. 负值 (或正值) 表示原子失去 (或获得) 电子. 碳原子的 Bader 电荷值为正值, 而过渡金属原子的 Bader 电荷值为负值, 这表明电子从过渡金属原子转移到了碳原子. 电子转移越多, 离子特性的表现就越明显, 离子键也越强. 如表 2 所列, 随着掺杂 Fe 原子数量的增加, 每个碳原子从金属原子获得的电子数随之减少, 从  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  中的 1.213 个电子减少到  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$  中的 0.840 个电子, 意味着从 V 原子向碳原子转移的电子多于从 Fe 原子向碳原子转移的电子. 因此 V–Cr 键

比 C–Fe 键更具有离子性, 其主要原因可能是电负性差异较大的原子之间更容易形成离子键 ( $\chi_{Fe} = 1.83, \chi_V = 1.63, \chi_C = 2.55$ )<sup>[21]</sup>.

### 3.4 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物机械稳定性、弹性模量及断裂韧性

众所周知, 弹性常数是表征化合物性质的重要指标. 弹性常数是材料弹性的指标, 与各向异性介质中的应力-应变关系有关. 在一定程度上, 弹性常数还反映了晶体动力学对机械行为的影响. 本计算过程中采用应力-应变法计算弹性常数, 结果列于表 3. 对于立方结构, 有 3 个独立的弹性常数 ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ ). 在此基础上, 通过 Born-Huang 晶格动力学理论来预测材料的力学稳定性, 其稳定性条件如下:  $C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, 2C_{12} + C_{11} > 0$ <sup>[9,16]</sup>. 研究表明,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的单晶弹性常数完全符合上述标准, 因此其力学稳定性良好.  $C_{11}$  值通常可以表示材料在单轴应力下沿  $a$  轴方向的压缩性, 而  $C_{44}$  值则表示材料在 (100) 晶面上沿 [001] 方向的抗剪切压缩性. 如表 3 所列,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物具有最大的  $C_{11}$  和  $C_{44}$  值, 这表明  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物在静水压力下沿  $a$  轴方向的可压缩性最强, 同时在 (100) 平面上沿 [001] 晶体方向对剪切应力具有最强的抵抗力<sup>[22]</sup>. 此外,  $C_{44}$  值还与硬度呈正相关, 因此可以预测  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物具有最高的硬度值<sup>[23]</sup>. 此外, 值得注意的是,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物均显示出与拉伸相关的非常大的  $C_{11}$  值, 以及与剪切相关的较低的  $C_{12}$  和  $C_{44}$  值.

多晶体弹性性质可通过体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  来表征. 弹性模量是基于单晶弹性常数  $C_{ij}$ , 依据 Voigt-Reuss-Hill 近似方法<sup>[25]</sup> 计算得出. 其中, Voigt 近似得到的  $B_V$  ( $G_V$ ) 是下限, Reuss 近似得到的  $B_R$  ( $G_R$ ) 是上限, 而 Hill 近似 ( $B_H$  ( $G_H$ )) 则是对这两个极限值取平均. 通常, 体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  可通过以下公式计算<sup>[9,22,23]</sup>:

$$\begin{aligned} B_V = B_R &= \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \\ G_V &= \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \\ G_R &= \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}}, \\ E &= \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H}, \quad \nu = \frac{3B_H - 2G_H}{6B_H + 2G_H}. \end{aligned} \quad (2)$$

表 3  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的弹性常数  $C_{ij}$ 、体积模量  $B_H$ 、剪切模量  $G_H$ 、杨氏模量  $E$ 、泊松比  $\nu$ 、普格模量比  $B_H/G_H$ 、硬度  $H_V$ 、断裂韧性  $K_{IC}$  以及脆性指数  $M_x$ 

 Table 3. Calculated elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B_H$ , shear modulus  $G_H$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$ , Pugh modulus ratio  $B_H/G_H$ , hardness  $H_V$ , fracture toughness  $K_{IC}$ , and brittleness index  $M_x$  of  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides.

碳化物	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$B_H/\text{GPa}$	$G_H/\text{GPa}$	$B_H/G_H$	$E$	$\nu$	$H_V/\text{GPa}$	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	$M_x/\mu\text{m}^{-1/2}$
VC	668.78	138.75	200.00	315.43	223.89	1.41	543.15	0.345	28.73	3.83	
	648.24 <sup>[24]</sup>	156.88 <sup>[24]</sup>	209.99 <sup>[24]</sup>	318 <sup>[9]</sup>	213 <sup>[9]</sup>	1.49 <sup>[9]</sup>	521 <sup>[9]</sup>	0.356 <sup>[9]</sup>	25.8 <sup>[9]</sup>		
$V_{0.125}Fe_{0.875}C$	552.84	165.68	75.32	294.40	110.79	2.657	442.11	0.333	8.49	2.564	3.310
$V_{0.25}Fe_{0.75}C$	553.84	155.42	86.486	288.10	121.67	2.368	319.96	0.315	10.34	2.665	3.878
$V_{0.5}Fe_{0.5}C$	563.87	152.52	113.41	289.61	144.23	2.008	371.09	0.286	14.06	2.925	4.808
$V_{0.75}Fe_{0.25}C$	584.01	148.76	149.97	293.96	174.39	1.686	436.80	0.252	19.63	3.254	6.034
$V_{0.875}Fe_{0.125}C$	615.80	154.92	162.02	308.46	186.60	1.650	465.87	0.248	21.06	3.450	6.104

计算结果列于表 3 中, 体模量反映了材料抵抗表面周围压力引起的压缩的能力, 体模量越大, 不可压缩性越高<sup>[22]</sup>. 表 3 计算结果表明  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  的体模量最大, 之后随着元素 Fe 浓度的增大, 体积模量依次减小,  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$  具有更小的体积模量. 剪切模量表示材料抵抗剪切应变的能力, 剪切模量大的材料意味着具有更强的刚度和更高的变形抗力<sup>[23]</sup>. 从表 3 可以直观地看出,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的变形抗力从大到小依次为:  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ ,  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ,  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ .

杨氏模量表示材料的刚度, 杨氏模量越大, 刚度越高<sup>[22]</sup>. 表 3 计算结果显示  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的刚度从大到小遵循如下顺序:  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ ,  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$ ,  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$ ,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ . 从原子-分子相互作用视角看, 弹性模量本质上是键合强度的直接量度.  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  的综合弹性模量最大. 因此, 可以预测  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  原子之间的化学键强度最强.

此外, 通常使用 3 个指标来区分材料的塑性和脆性, 即泊松比<sup>[26]</sup>、柯西压力 (立方晶体而言  $C_{12}-C_{44}$ ) 和普格模量比 ( $B/G$ )<sup>[27]</sup>. 塑性材料应满足  $\nu > 0.26$ ,  $B/G > 1.75$  和  $C_{12}-C_{44} > 0$ . 否则, 它表现为脆性. 从表 3 可以看出,  $V_{0.25}Fe_{0.75}C$ ,  $V_{0.5}Fe_{0.5}C$  和  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$  表现出塑性, 而  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  和  $V_{0.75}Fe_{0.25}C$  表现出脆性. 与此同时, 柯西压力描述了化学键与材料塑性-脆性之间的关系<sup>[16]</sup>, 材料的柯西压力越负, 键合越强共价, 材料越脆. 显然,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  的值为  $-96.7$  GPa, 这表明原子键合具有极强的共价性, 而共价键是方向性的, 一旦断裂难以通过原子重排来塑性弛豫应力, 因此表现为宏观上的脆性, 缺乏塑性变形能力.

众所周知, 化合物的硬度与其剪切模量和杨氏模量直接相关<sup>[22]</sup>. 目前, 尽管硬度与弹性模量之间的精确关系尚未确定, 但较大的弹性模量可以代表较高的硬度. 对于研究的  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物, 其理论维氏硬度 ( $H_V$ ) 可以通过以下经验公式<sup>[23]</sup> 预测:  $H_V = 0.92 k^{1.137} G^{0.708}$ . 如表 3 所列,  $Fe_{0.875}V_{0.125}C$  碳化物的最大维氏硬度为 21.06 GPa. 最小的维氏硬度是  $Fe_{0.875}V_{0.125}C$  碳化物, 其值为 8.49 GPa.

断裂韧性  $K_{IC}$  反映了材料抵抗裂纹扩展的能力, 是重要的力学性质之一.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的断裂韧性  $K_{IC}$  可以通过以下公式测量<sup>[28]</sup>:

$$K_{IC} = \left( \frac{V_0}{G_H + B_H} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

其中,  $V_0$  是单个原子的体积. 在此基础上, 基于脆性指数  $M_x$  评估  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的抗损伤能力<sup>[28]</sup>:

$$M_x = \frac{H_V}{K_{IC}^2}. \quad (4)$$

对于  $K_{IC}$ , 具有大  $K_{IC}$  值的材料具有更强的抵抗裂纹扩展的能力. 对于  $M_x$ , 具有小  $M_x$  值的材料显示出更大的损伤容限. 计算得到的  $K_{IC}$  和  $M_x$  值列于表 3 中.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的理论和实验的  $K_{IC}$  和  $M_x$  值目前不可用. 因此, 基于 c-BN 和 AlN 的实验数据<sup>[29]</sup> 比较发现,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物显示出比 AlN ( $2.79 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 和 c-BN ( $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 更差的断裂韧性 ( $2.564-3.450 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), 特别是  $Fe_{0.875}V_{0.125}C$  具有最大的断裂韧性 ( $3.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). 因此,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的抵抗裂纹扩展的能力低于 AlN 和 c-BN. 此外,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物具有比 c-BN ( $13.2 \mu\text{m}^{-1/2}$ ) 和 AlN ( $6.45 \mu\text{m}^{-1/2}$ ) 更低的脆性指数  $M_x$  值 ( $3.31-6.10 \mu\text{m}^{-1/2}$ ).  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物中,  $Fe_{0.875}V_{0.125}C$  具有最小的值  $3.31 \mu\text{m}^{-1/2}$ . 结果表

明  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物具有比 c-BN 和 AlN 更好的损伤容限, 而  $Fe_{0.875}V_{0.125}C$  的损伤耐受性最佳.

随着 Fe 浓度降低  $K_{IC}$  和  $M_x$  值均增大, 这是由于 V—C 键的共价性强于 Fe—C 键 (DOS 和 Bader 电荷分析可知), 低 Fe 组分 (如  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ ) 具有更强的原子键合和更高的键强度. 更强的原子键合意味着裂纹扩展需要消耗更多能量, 因此断裂韧性  $K_{IC}$  随之提高. 然而, 尽管键强增强, 但极高的模量和硬度也意味着材料的可塑性变形能力极差. 在压痕这样的应力集中条件下, 应力无法通过塑性变形有效释放, 只能通过形成微裂纹来弛豫. 因此, 萌生裂纹的驱动力  $M_x$  同时增大.

### 3.5 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物德拜温度与声速各向异性

为了评估  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的热性质, 预测了德拜温度 ( $\theta_D$ ) 和声速, 计算公式如下 [9,22]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (5)$$

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (6)$$

$$v_l = \sqrt{\left( B + \frac{4}{3}G \right) \frac{1}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{G/\rho}, \quad (7)$$

其中,  $h$  表示普朗克常数;  $n$  表示  $M_{23}C_6$  碳化物的原子数;  $N_A$ ,  $M$  和  $\rho$  分别表示阿伏伽德罗常数、分子量和密度;  $v_m$  表示平均声速,  $v_s$  和  $v_l$  分别表示剪切波和纵波声速.

图 4 为计算获得的  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的德拜温度和声速. VC 的德拜温度与文献 [9] 数据基本一致, 证明其德拜温度计算的正确性. 在此基础上, 随着  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物中过渡金属元素的原子序数减小, 德拜温度逐渐增加, 其中  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  具有更高的声速和德拜温度, 但其密度较低. 较高的德拜温度对应于较强的键强度. 因此,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  的德拜温度和硬度均高于其他  $V_{1-x}Fe_xC$  系列碳化物, 这与表 3 中的硬度结果一致. 此外, 德拜温度还可以反映固体材料的机械强度 [30]. 较高的德拜温度表明材料在高温下具有更好的机械强度. 因此,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  在这些  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物中表现出最佳的高温机械强度. 此外, 德拜温度与晶格热导率有关, 即较高的德拜温度通常对应于较大的晶格热导率. 随着 Fe 浓度减小, 碳化物的平均声速 ( $v_m$ )

和德拜温度显著增大. 德拜温度与声子群速度成正比 ( $\theta_D \propto v_m$ ), 而晶格热导率  $k_{ph} \propto v_m^2$ . 因此, 更强的 V—C 键 (相较于 Fe—C 键) 导致了更高的晶格刚度, 这是声速和热导率提升的根本原因.

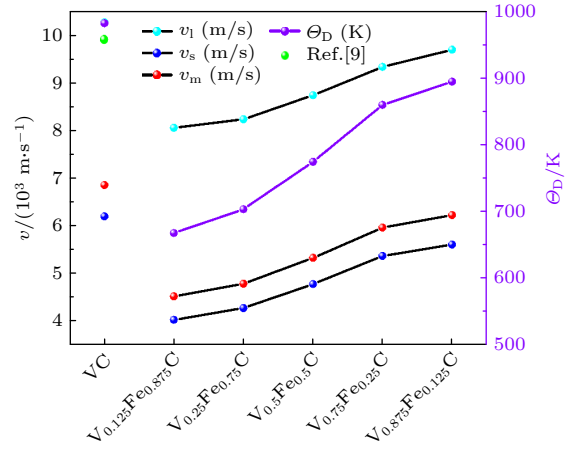


图 4  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的声速 (纵波  $v_l$ 、剪切波  $v_s$  和平均声速  $v_m$ ) 以及德拜温度 ( $\theta_D$ )

Fig. 4. Calculated sound velocities (long wave  $v_l$ , shear wave  $v_s$ , and average sound velocity  $v_m$ ), and Debye temperature ( $\theta_D$ ) of  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides.

由于晶体的对称性和传播方向对声速的各向异性具有决定性影响, 因此本研究计算了立方晶体沿 [100], [110] 和 [111] 晶向的声速 [31].

对于 [100] 方向:

$$[100]v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}};$$

$$[010]v_{s1} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} = [001]v_{s2} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}. \quad (8)$$

对于 [110] 方向:

$$[110]v_l = [(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})]^{1/2},$$

$$[1\bar{1}0]v_{s1} = [(C_{11} - C_{12})/2\rho]^{1/2},$$

$$[001]v_{s2} = [(C_{44})/2\rho]^{1/2}. \quad (9)$$

对于 [111] 方向:

$$[111]v_l = [(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho]^{1/2},$$

$$[11\bar{2}]v_{s1} = [11\bar{2}]v_{s2} = [(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho]^{1/2}. \quad (10)$$

剪切声速  $v_s$  包含第一模式  $v_{s1}$  和第二模式  $v_{s2}$  两种模式. 表 4 列出了  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物沿不同方向的声速. 对于每种  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物, 不同方向上的声速各不相同, 纵波声速  $v_l$  沿 [100] 方向达到

最大值, 而剪切声速  $v_{s1}$  和  $v_{s2}$  分别沿 [110] 和 [111] 方向达到最大值, 即表明  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  碳化物的声速具有各向异性. 此外, 由于  $V_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{C}$  具有较大的弹性常数和最小的密度,  $V_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{C}$  在 [100], [110] 和 [111] 晶向上具有最大的平均声速.

### 3.6 $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$ 碳化物热性质

热导率是热性质中的一个主要参数, 反映了固体内部原子在特定温度下的相互作用. 在高温下, 无机固体中的晶格热导率 ( $k_{\text{ph}}$ ) 通常比电子热导率 ( $k_{\text{el}}$ ) 更为重要, 这对于热绝缘和热导材料的应用具有重要意义. 基于 Slack 模型,  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  碳化物的晶格热导率可以通过以下经验公式计算<sup>[32]</sup>:

$$k_{\text{ph}} = \frac{\delta A_{\gamma} M_{\text{av}} \theta_{\text{D}}^3}{T \gamma^2 n^{2/3}}, \quad (11)$$

其中,  $\delta$  表示每个原子的体积的立方根,  $M_{\text{av}}$  表示每个原子的平均原子质量,  $T$  表示绝对温度,  $n$  是原胞中的原子数,  $\gamma$  是格林艾森参数,  $A_{\gamma}$  是与  $\gamma$  有关的因子.  $\gamma$  和  $A_{\gamma}$  可以通过以下公式计算<sup>[33]</sup>:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{3v_1^2 - 4v_s^2}{v_1^2 + 2v_s^2} \right), \quad (12)$$

$$A_{\gamma} = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - 0.514/\gamma + 0.228/\gamma^2}. \quad (13)$$

一般来说, 在固体材料中, 平衡温度下的热传导主要通过晶格振动的声子实现, 而电子从晶格热振动中获取能量. 晶格热导率和电子热导率共同影响块体材料的整体热导率. 当温度不是太高时, 重点在于晶格热导率. 对于晶体材料, 在常用的温度范围内, 热导率与温度呈负相关. 在高温下, 声子通常会解耦, 然后热能会在相邻原子之间传递. 理论上, 热导率的下限被称为完美晶体的固有最小晶格热导率 ( $k_{\text{min}}$ ). 在这种情况下, 声子的平均自由程大致等于原子之间的平均间距. 因此, 假设单个“等效原子”且不考虑光学模式, 推导出 Clarke 公式中的  $k_{\text{min}}$ <sup>[16]</sup>:

$$k_{\text{min}} = k_{\text{B}} v_{\text{m}} \left( \frac{n \rho N_{\text{A}}}{M} \right)^{2/3}. \quad (14)$$

表 5 为在 300 K 下计算的  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  碳化物的晶格热导率,  $V_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{C}$  碳化物在 300 K 时具有最小的  $k_{\text{ph}}$  ( $2.139 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 而  $V_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{C}$  具有最大的  $k_{\text{ph}}$  ( $9.427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). 表 5 中的格林艾森参数 ( $\gamma$ ) 作为衡量晶格振动非谐性的关键指标随着 Fe 浓度的减小其值从 1.996 减小至 1.492.

表 4  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  碳化物沿 [100], [110] 和 [111] 方向的声速 (m/s)

Table 4. Calculated sound velocities (m/s) along [100], [110], and [111] directions of  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  carbides.

		$V_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{C}$	$V_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{C}$	$V_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{C}$	$V_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	$V_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{C}$
[100]	[100] $v_1$	9003.42	9126.02	9446.38	9820.16	10182.71
	[010] $v_{s1}$	3323.25	3606.30	4236.44	4976.31	5223.03
	[001] $v_{s2}$	3323.25	3606.30	4236.44	4976.31	5223.03
[110]	[110] $v_1$	7982.57	8144.52	8639.03	9233.81	9600.33
	[1 $\bar{1}$ 0] $v_{s1}$	5327.68	5473.24	5705.14	5994.67	6229.07
	[001] $v_2$	3323.25	3606.30	4236.44	4976.31	5223.03
[111]	[111] $v_1$	7611.92	7789.92	8352.592	9029.91	9398.19
	[11 $\bar{2}$ ] $v_{s1}$	4754.38	4930.12	5261.33	5675.55	5912.77
	[11 $\bar{2}$ ] $v_{s2}$	4754.38	4930.12	5261.33	5675.55	5912.77

表 5  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  碳化物的格林艾森参数  $\gamma$ ,  $A_{\gamma}$ ,  $\delta$ ,  $M_{\text{av}}$ , 晶格热导率  $k_{\text{ph}}$  以及最小晶格热导率  $k_{\text{min}}$

Table 5. Calculated Grüneisen parameter  $\gamma$ ,  $A_{\gamma}$ ,  $\delta$ ,  $M_{\text{av}}$ , lattice thermal conductivity  $k_{\text{ph}}$ , and minimum lattice thermal conductivity  $k_{\text{min}}$  of  $V_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}$  carbides.

碳化物	$\gamma$	$A_{\gamma}/(10^{-8})$	$V$	$\delta/\text{\AA}$	$M_{\text{av}}/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$n$	$k_{\text{ph}}(300)/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$k_{\text{ph}}(1300)/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$k_{\text{min}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$V_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{C}$	1.996	3.039	524.18	2.016	22.413	64	2.139	0.535	1.536
$V_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{C}$	1.869	3.075	532.81	2.027	22.208	64	2.873	0.718	1.609
$V_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{C}$	1.692	3.132	550.38	2.049	21.800	64	4.729	1.182	1.752
$V_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{C}$	1.511	3.199	563.61	2.065	21.392	64	8.183	2.046	1.929
$V_{0.875}\text{Fe}_{0.125}\text{C}$	1.492	3.206	569.15	2.072	21.188	64	9.427	2.357	2.001

越小的 $\gamma$ 意味着原子间作用越接近简谐振动, 声子-声子散射越弱.  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  更低的 $\gamma$ 值意味着其声子平均自由程更长, 从而显著提升了 $k_{ph}$ . 这些结果与潜在的热障涂层材料  $CeCoO_3$  ( $12.16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 和  $CeCuO_3$  ( $3.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 的 $k_{ph}$ 值相当<sup>[34]</sup>. 因此, 低晶格热导率的  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物具有作为热障涂层材料的潜在应用价值. 此外, 德拜温度对晶格热导率有积极影响. 这是因为在高温下, 物质内部的分子热运动加剧, 热能在物质中的传播速度加快, 从而增大了热导率. 在低温下, 分子的热运动受限, 热传导受阻, 从而降低了热导率.

材料热学性能是隔热功能的核心, 传统 TBCs (如 YSZ) 在 1200 °C 以上因晶格热导率升高 (相变、烧结导致) 而失效. 在此基础上, 探究了 1300 K 下的 $k_{ph}$ 以及固有最小晶格热导率 $k_{min}$ , 如表 5 所列. 1300 K 下的 $k_{ph}$ 值范围为  $0.535\text{—}2.357 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 小于 300 K 时的值, 且与在 1273 K 下应用于燃气轮机的 YSZ 热障涂层的 $k_{ph}$ 值 ( $2.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>相当. 而  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  在 1300 K 的 $k_{ph}$ 为  $2.357 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 已接近该值; 新型稀土锆酸盐 (如  $Ln_2Zr_2O_7$ ,  $k_{min}$  为  $1.2\text{—}1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 或钙钛矿型 (如  $Ln_2SrAl_2O_7$ ,  $k_{min}$  为  $1.49\text{—}1.60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 涂层,  $V_{1-x}Fe_xC$  的 $k_{min}$ 与之处于同一量级, 验证其“高温隔热潜力”. 从理论层面证明“多组分过渡金属碳化物”具备高温低热导潜力. 因此,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物是高温下潜在的热障涂层材料. 通过 Clarke 公式近似高温下 Slack 模型的结果,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的 $k_{min}$ 范围为  $1.536\text{—}2.001 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 与由  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $1.2\text{—}1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[36]</sup> 和  $Ln_2SrAl_2O_7$  ( $1.49\text{—}1.60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[37]</sup> 组成的热障涂层相当接近. 上述结果表明,  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物是潜在的高温热障涂层材料.

## 4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算, 系统探讨了  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物结构和物理性质, 主要包括结构稳定性、电子结构、弹性性能、断裂韧性及热性质等方面. 主要结论如下:

1) 形成焓随着元素 Fe 含量的减小, 形成焓计算结果越来越小至负值, 表明  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物在热力学上逐渐趋于稳定. 类似地, 基于晶格动力学理论进一步揭示碳化物  $V_{1-x}Fe_xC$  具有机械稳定性.

2) 电子结构表明费米能级处的态密度不为零, 意味着  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物具有金属特性和导电性.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物键合类型以共价键-金属键-离子键的混合特性为主.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物稳定性的贡献强烈依赖于源自 p-d 杂化的 C 和 M 原子之间的强共价相互作用. 通过掺杂不同替代物可以调整键合性质, 进而影响  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物机械性能.

3) 弹性性质的计算结果表明,  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物具有最大的体积模量、剪切模量和杨氏模量, 即表明  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物具有更高的硬度且不易变形.  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  碳化物较高的德拜温度和对应的较强键强度是其在高温下具有更好机械强度的原因之一.  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物的抗裂纹扩展性低于 AlN 和 c-BN, 损伤容限高于 AlN 和 c-BN.

4)  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物在 300 K 时的晶格导热系数 $k_{ph}$ 范围为  $2.139\text{—}9.427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 本征最小晶格热导率 $k_{min}$ 范围从  $1.536\text{—}2.001 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 表明  $V_{1-x}Fe_xC$  碳化物是潜在的高温热障涂层材料.

## 参考文献

- [1] Williams W S 1971 *Prog. Solid State Chem.* **6** 57
- [2] Chen Y, Ye C, Chen X, Hu H 2024 *Metals* **14** 175
- [3] Kang J L, Sun X J, Li Z D, Yong Q L 2015 *Iron and Steel* **50** 64 (in Chinese) [康俊雨, 孙新军, 李昭东, 雍岐龙 2015 *钢铁* **50** 64]
- [4] Giang N A, Kuna M, Hütter G 2017 *Theor. Appl. Fract. Mech.* **92** 89
- [5] Weinberger C R, Thompson G B 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 4401
- [6] Jang J H, Lee C H, Heo Y U, Suh D W 2012 *Acta Mater.* **60** 208
- [7] Li X T, Zhang X Y, Qin J Q, Zhang S H, Ning J L, Jing R, Ma M Z, Liu R P 2014 *J. Phys. Chem. Solids* **75** 1234
- [8] Zhang D, Tang X H, Humphries E, Li D Y 2023 *Wear* **523** 204808
- [9] Sun C C, Zheng Y, Chen L L, Fang F, Zhou X F, Jiang J Q 2022 *J. Alloys Compd.* **895** 162649
- [10] Zhang D, Hou T P, Quan X L, Zhou J, Yin C C, Lin H F, Lu Z H, Wu K M 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **25** 210
- [11] Kohn W, Becke A D, Parr R G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 12974
- [12] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [13] van de Walle A, Tiwary P, de Jong M, Asta M, Dick A, Shin D, Wang Y, Chen L Q, Liu Z K 2013 *Calphad* **42** 13
- [14] Yu R, Zhu J, Ye H Q 2010 *Comput. Phys. Commun.* **181** 671
- [15] Zhang M L, Chen Y H, Zhang C R, Li G P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 087101 (in Chinese) [张梅玲, 陈玉红, 张材荣, 李公平 2019 *物理学报* **68** 087101]
- [16] Zhang D, Xiang R, Sun Y 2025 *Mol. Phys.* **123** e2379994
- [17] Kobayashi S, Ikuhara Y, Mizoguchi T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134114
- [18] Mishra S, Ganguli B 2013 *J. Solid State Chem.* **200** 279
- [19] Yamada K, Yosida K, Hanzawa K 1992 *Prog. Theor. Phys.*

- Suppl.* **108** 141
- [20] Bader R F W 1985 *Acc. Chem. Res.* **18** 9
- [21] Guo L Q, Tang Y Q, Cui J, Li J Q, Yang J R, Li D Y 2021 *Scr. Mater.* **190** 168
- [22] Wu Y, Ma L S, Zhou X L, Duan Y H, Shen L, Peng M J 2022 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* **109** 105985
- [23] Zhang D, Hou T P, Liang X, Zheng P, Zheng Y H, Lin H F, Wu K M 2022 *Vacuum* **203** 111175
- [24] Soni P, Pagare G, Sanyal S P 2011 *J. Phys. Chem. Solids* **72** 810
- [25] Zuo L, Humbert M, Esling C 1992 *J. Appl. Crystallogr.* **25** 751
- [26] Pugh S F 1954 *Lond. Edinb. Phil. Mag.* **45** 823
- [27] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [28] Niu H, Niu S, Oganov A R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 065105
- [29] Munro R G, Freiman S W, Baker T L 1998 *Natl. Inst. Stand. Technol.* **158** 6153
- [30] Wang K, Xu H Y, Zheng X, Zhang H F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 137101 (in Chinese) [王坤, 徐鹤嫣, 郑雄, 张海丰 2025 物理学报 **74** 137101]
- [31] Yang J, Shahid M, Wan C, Jing F, Pan W 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 689
- [32] Shindé S L, Goela J 2006 *High Thermal Conductivity Materials* (New York: Springer) pp111–123
- [33] Arab F, Sahraoui F A, Haddadi K, Bouhemadou A, Louail L 2016 *Phase Transit.* **89** 480
- [34] Ahmed T, Roknuzzaman M, Sultana A, Biswas A, Safin A M, Saiduzzaman M, Hossain K M 2021 *Mater. Today Commun.* **29** 102973
- [35] Vagge S T, Ghogare S 2022 *Mater. Today* **56** 1201
- [36] Feng J, Xiao B, Wan C L, Qu Z X, Huang Z C, Chen J C, Zhou R, Pan W 2011 *Acta Mater.* **59** 1742
- [37] Feng J, Xiao B, Zhou R, Pan W, Clarke D R 2012 *Acta Mater.* **60** 3380

# First-principles study on structures and physical properties of multicomponent $V_{1-x}Fe_xC$ carbides in steel\*

ZHANG Dong<sup>1)2)</sup> SUN Yihua<sup>1)†</sup> YIN Chaochao<sup>3)‡</sup>

1) (*Hubei Key Laboratory of Hydropower Machinery Design and Maintenance, China Three Gorges University, Yichang 443002, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center for Advanced Steels, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China*)

3) (*School of Intelligent Manufacturing, Wenzhou Polytechnic, Wenzhou 325035, China*)

(Received 3 June 2025; revised manuscript received 27 August 2025)

## Abstract

Vanadium carbides commonly serve as strengthening phases in metallic materials, where their elastic and ductile-brittle characteristics are critical for mechanical performance. This work systematically investigates the structural stability, electronic properties, mechanical behaviors, and thermal characteristics of multi-component  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides by using first-principles calculations, aiming to elucidate the influence of Fe content on their physical properties and provide a theoretical basis for the design and application of carbides in high-performance steels. The calculations are performed using the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) based on density functional theory (DFT). Special quasirandom structures (SQS) are employed to construct five carbide models with varying Fe/V ratios (from  $V_{0.125}Fe_{0.875}C$  to  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$ ). Key parameters including formation enthalpy, electronic density of states, elastic constants, Debye temperature, and thermal conductivity are computed. The results indicate that as the Fe content decreases, the formation enthalpy shifts from positive to negative, reflecting a significant improvement in thermodynamic stability. Electronic structure analyses reveal metallic behavior of all compositions, with stronger covalent bonding in V–C than that in Fe–C. The  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  carbide exhibits the highest elastic modulus ( $C_{11} = 615.80$  GPa) and Vickers hardness (21.06 GPa), which is attributed to its strong covalent interactions, though it also shows increased brittleness. The Debye temperature rises with the decrease of Fe content, further confirming superior mechanical strength at elevated temperatures. Calculations of the thermal conductivity for  $V_{0.875}Fe_{0.125}C$  yield values of  $9.427 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at 300 K and  $2.357 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at 1300 K. Its minimum lattice thermal conductivity ( $2.001 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) is comparable to that of typical thermal barrier coating materials, demonstrating high potential for high-temperature thermal insulation. This study reveals the structure-property relationships in  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides on an atomic scale, indicating that low-Fe compositions are advantageous for high-temperature and high-strength applications. These findings provide important theoretical support for the development of novel heat-resistant coatings and high-strength steels.

**Keywords:** steel,  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides, first-principles calculations, special quasirandom structures, physical properties

**PACS:** 61.50.-f, 65.40.-b, 62.20.de

**DOI:** [10.7498/aps.74.20250713](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250713)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250713](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250713)

\* Project supported by the National Key Research and Development Program, China (Grant No. 2023YFB3812200), the Natural Science Foundation Innovation Development Joint Fund of Hubei Province, China (Grant No. 2025AFD412), the Open Fund of the Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Mechanical Equipment Design and Maintenance (China Three Gorges University), China (Grant No. 2025KJX07), the Open Fund of the Hubei Key Laboratory of System Science for Metallurgical Industry Processes (Wuhan University of Science and Technology), China (Grant No. Y202301), and the Scientific Research Start Fund of Three Gorges University, China (Grant No. 2023RCKJ0031).

† Corresponding author. E-mail: [sunny.hust@ctgu.edu.cn](mailto:sunny.hust@ctgu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [ycc0125@126.com](mailto:ycc0125@126.com)

钢中多组分 $V_{1-x}Fe_xC$ 碳化物结构和物性的第一性原理研究

张东 孙宜华 尹朝朝

First-principles study on structures and physical properties of multicomponent  $V_{1-x}Fe_xC$  carbides in steel

ZHANG Dong SUN Yihua YIN Chaochao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 216102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250713

CSTR: 32037.14.aps.74.20250713

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250713>

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

$Er^{3+}$ 掺杂 $TiO_2$ 的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of  $Er^{3+}$ -doped  $TiO_2$

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

$SrSnO_3$ 作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of  $SrSnO_3$  as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

硫掺杂氧化锌纳米线电子性质和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of sulfur-doped zinc oxide nanowires

物理学报. 2025, 74(18): 186302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250495>

基于机器学习和第一性原理计算的Janus材料预测

Prediction of magnetic Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2024, 73(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241278>

层状氮化物 $BaMN_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ )各向异性物理性质的第一性原理研究

First-principles study of anisotropic physical properties of layered nitride  $BaMN_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ )

物理学报. 2025, 74(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241665>

$Fe_mB_{20}$  ( $m = 1, 2$ )团簇中超快自旋动力学的第一性原理研究

First-principles study of ultrafast spin dynamics in  $Fe_mB_{20}$  ( $m = 1, 2$ ) clusters

物理学报. 2021, 70(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210056>