

第一性原理研究掺杂过渡元素对碳化钨性能的影响

王旭飞^{1,2}, 崔红^{1,2}, 刘菊蓉^{1,2}, 熊丽红³

(1. 陕西理工大学 机械工程学院, 陕西 汉中 723000)

(2. 陕西省工业自动化重点实验室, 陕西 汉中 723000)

(3. 秦川集团汉江工具有限责任公司, 陕西 汉中 723002)

摘要: 碳化钨(WC)在高温动力装备上应用越来越多, WC的脆性和高密度限制了其更广泛的使用, 金属原子掺杂是提高WC性能的一种方法。采用基于第一原理的广义梯度作为近似交换相关函数, 研究了 $A_{0.25}W_{0.75}C$ (A 为Ti、V、Cr、Mn、Co和Ni)的弹性、电子和X射线吸收特性。数值分析结果显示, $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 的 B/G 值(B 为体模量, G 为剪切模量)为1.869, 改性为延性材料, 其它均为脆性材料。掺杂25%的V、Co、Ni原子可使WC的脆性降低, 掺杂25%的Cr、Mn原子可使WC脆性增大。掺杂后化合物的态密度分布范围减小, 费米能级处数值增大, 金属性增强, 其中 $Mn_{0.25}W_{0.75}C$ 金属性最强。掺杂后X射线吸收谱蓝移, 在软X射线波段存在吸收波段, 其中Cr、V、Ti在15.74~22.25 nm波段出现强吸收峰。研究结果有助于塑性低密度WC类化合物的实验和应用研究。

关键词: 碳化钨; 掺杂; 过渡元素; 第一性原理

中图分类号: TG148; TH142.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0887-07

近年来, WC在汽车、航空和航天等领域的应用成为研究热点^[1-3], 这些领域的零部件不仅要求材料力学性能高, 同时也要求材料密度尽可能的小。WC中W元素不仅是一种战略金属, 价格昂贵, 而且由于W元素的密度为 $1.94 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($26.85 \text{ }^\circ\text{C}$), 远大于其他常用金属, 较大的成本和密度限制了其在更多领域的应用。

WC是一种黑色六方晶体, 晶格紧密, 其硬度与金刚石相近, 具有很强的耐磨性、金属性, 是电和热的良好导体。因为碳化钨良好的综合性能, 所以其相关技术得到不断的研究, Seegopaul等研究了纳米晶粒碳化钨的形成方法及碳化钨的循环利用^[4], Fernique等研究了高能球磨和退火制备碳化钨粉的工艺方法^[5], 韩志伟等研究了爆炸喷涂碳化钨过程中的脱碳问题^[6]。

WC同时具有脆性, 脆性对WC的加工和应用造成很大的不利影响。将WC与少量的铁族金属混合生产硬质合金^[7-9], 调整其脆性, 在高速切削工具上得到很好的应用。查家宁等^[10]在WC中加入Ni, 提高耐磨性和韧性, 当Ni含量为40%时摩擦系数最低, 并且在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 温度越高, WC-Ni的摩擦磨损性能越好。Trosnikova等^[11]在WC与 W_2C 中加入Mo能使材料硬

度提高1.5倍, 强度提高2倍, 应用于机械零件和机械设备的堆焊, WC与Co结合的硬质合金研究也较多, Fang等^[12]综述了WC-Co基硬质合金材料发展, 脆性依然是影响其使用的一个问题。

Ni和Co与WC混合后为在硬质合金材料方面有效的应用开拓了思路^[13], Ti、V、Cr和Mn等铁族元素均与Ni和Co处在元素周期表第四周期, 都是过渡元素, 具有类似的性质。Ti、V、Cr和Mn的密度都远远小于W, 比如Ti的密度为 $4.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($26.85 \text{ }^\circ\text{C}$)是W的密度的23.3%。本文采用第一性原理方法^[14,15], 将铁族元素Ti、V、Cr、Mn、Co和Ni以25%的比例掺杂进WC, 替换相应位置W原子, 采用基于密度泛函理论的平面波赝势法计算了平衡晶格常数、弹性常数, 能带, 态密度及其在X射线波段的吸收强度, 研究掺杂后化合物 $A_{0.25}W_{0.75}C$ (A 为Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni)的弹性性质、电子结构和吸收性质。研究结果对进一步研发WC基的低密度、低脆性和超硬度新材料提供参考。

1 计算模型和结构优化

1.1 计算模型

利用Materials Studio CASTEP 8.0的Visualizer模

收稿日期: 2020-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(61701288); 陕西省科技计划项目(2020JM-600); 陕西省重点实验室项目(18JS020)

作者简介: 王旭飞, 男, 1975年生, 博士生, 副教授, 陕西理工大学机械工程学院, 陕西 汉中 723000, E-mail: wxf@snut.edu.cn

块建模，为了提高计算精度，将 WC 原胞沿 a 和 c 基矢扩展 1 个单位得到 2×2×2 超晶胞^[16]。采用原子替代法进行掺杂，在 WC 超晶胞中，分别用 Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 各 12 个取代 WC 超晶胞中 12 个 W 原子，形成 6 种浓度为 25%的 A_{0.25}W_{0.75}C 掺杂结构^[17]，如图 1 所示，其中 A 分别代表 Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni。A_{0.25}W_{0.75}C 各原子分数坐标分别为 A (0, 0, 0, 0, 1/2)，W (1/2, 0, 0, 0, 1/2, 0 1/2, 1/2, 0 1/2, 0, 1/2, 0, 1/2, 1/2)，C (1/4, 1/4, 1/4 3/4, 1/4, 1/4 1/4, 3/4, 1/4 3/4, 3/4, 1/4 1/4, 1/4, 3/4 3/4, 1/4, 3/4 1/4, 3/4, 4/4 3/4, 3/4, 3/4)。因为 Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 是具有氧化能力的掺杂剂，所以这种掺杂称为 P 型掺杂。

用 Materials Studio 软件的 Castep 模块计算，交换关联能量泛函采用的是 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 General Gradient Approximation (GGA)的 PW91 函数，来处理电子与电子相互作用交换相关效应，GGA 在研究表面的过程、小分子的性质、氢键晶体以及具有内部空间的晶体时是比较精确的^[18]。交换关联能的计算在最小化的快速 Fourier 变换 (FFT) 网格上进行，采用对正则条件进行驰豫的超软势 (USPPGGA) 作为平面波基矢组进行扩展，采用自洽迭代 (SCF) 方法进行计算，并结合 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 共轭梯度方法的 Pulay 密度混合方案处理电子驰豫^[19]。

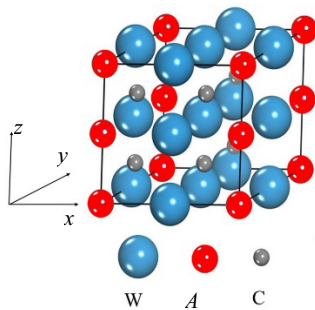


图 1 A_{0.25}W_{0.75}C 晶胞图
Fig.1 A_{0.25}W_{0.75}C cell graph

1.2 结构优化

对 WC 和 A_{0.25}W_{0.75}C 超晶胞进行结构优化，设置体系的几何优化收敛标准为：自洽收敛精度为 2.0×10⁻⁵ eV/atom，作用在每个原子上的力不超过 0.051 eV·nm⁻¹，最大位移为 5.0×10⁻⁵ nm，晶体最大应力为 0.02 GPa。计算程序对参数同时进行优化，使设置的参数均达到或优于收敛标准。经过收敛测试后，选取 FFT 网格为 6×6×6，平面波截断能设为 400.0 eV，以保证体系能量在平面波基水平上的收敛。计算在倒易空间进行，采用 0.04 nm⁻¹ 的 K 空间。

计算设置 K 点为 6×6×6，Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 价电子组态分别为 C2s²2p²，W5d⁴6s²，Ti3d²4s²，V3d³4s²，Cr3d⁵4s¹，Mn3d⁵4s²，Co3d⁷4s² 和 Ni3d⁸4s²。

通过优化得到了各化合物稳定结构的参数，包括键长、相对总能、体积、密度和压力等数值，见表 1。

表 1 显示 WC 的晶格常数 a=0.2923 nm, c=0.2852 nm 分别与 a=0.2906 nm, c=0.2837 nm 实验值^[20]相比，误差分别是 0.58%，0.53%，均小于 0.60%，符合度较好。WC 超晶胞分别用 Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 置换 25%的 W 原子后，晶格常数 a 随过渡金属原子序数的增大，体系晶格参数中的键长在逐渐减小，晶格常数 c 随过渡金属原子序数的增大，体系晶格参数中的键长先减小后增大，但是变化量非常小。各化合物的体积中 Ti_{0.25}W_{0.75}C 为 0.084 631 nm³ 最大，Cr_{0.25}W_{0.75}C 为 0.080 474 nm³ 最小，体积差为 0.004 157 nm³；密度 Ti_{0.25}W_{0.75}C 为 1.270×10⁴ kg·m⁻³ 最小(相比 WC 密度减小约 17.6%)，Co_{0.25}W_{0.75}C 为 1.353×10⁴ kg·m⁻³ 最大，掺杂后密度均小于 WC 的密度 1.541×10⁴ kg·m⁻³；WC 掺杂 Ti、Co 和 Ni 产生拉应力，掺杂 V、Cr 和 Mn 产生压应力，并且 Ni_{0.25}W_{0.75}C 的拉应力为 0.0049 GPa 最小，Ti_{0.25}W_{0.75}C 的拉应力为 0.0158 GPa 最大，V_{0.25}W_{0.75}C 的压应力为 -0.0057 GPa 最小，Mn_{0.25}W_{0.75}C 的压应力为 -0.1761 GPa 最大。

表 1 WC 和 A_{0.25}W_{0.75}C 超晶胞的结构参数

Table 1 Structural parameters of WC and A_{0.25}W_{0.75}C super cell

Material	a/nm	c/nm	Total energy/eV	Volume/nm ³	Density/×10 ⁴ kg·m ⁻³	Pressure/GPa
WC	0.2923(0.2906 ^[20])	0.2852(0.2837 ^[20])	-48208.0	0.021107	1.541	-0.0097
Ti _{0.25} W _{0.75} C	0.5647	0.5102	-185195.0	0.084631	1.270	0.0158
V _{0.25} W _{0.75} C	0.5610	0.5044	-193802.0	0.082428	1.311	-0.0057
Cr _{0.25} W _{0.75} C	0.5585	0.4990	-205136.0	0.080474	1.345	-0.0165
Mn _{0.25} W _{0.75} C	0.5571	0.4991	-163288.0	0.080571	1.349	-0.1761
Co _{0.25} W _{0.75} C	0.5547	0.4988	-172250.0	0.080828	1.353	0.0098
Ni _{0.25} W _{0.75} C	0.5526	0.5056	-179431.0	0.082010	1.331	0.0049

2 性质分析

2.1 弹性性质

主要研究 WC 掺杂 Ti、V、Cr、Mn、Co 和 Ni 后化合物的脆性等性质, 而化合物的结构稳定性是脆性研究的前提, 弹性常数决定化合物的结构稳定性等性能。WC 掺杂前、后的化合物属于六方晶体, 包括 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 和 C_{44} 独立的 5 个弹性常数, 分别计算 WC 和 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 独立的弹性常数, 结果见表 2。

根据六方结构的弹性稳定性准则:

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

进行判定^[21], 表 2 中晶体 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的数据均满足以上准则, 说明 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 具有力学稳定性, 其在外场作用下的力学性质可以通过材料的体积模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν) 和各向异性系数 (A) 等参数来描述。根据 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 方法, 晶体 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和各向异性系数分别通过公式 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 进行计算^[22], 结果见表 2。

$$B = \frac{2(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + 0.5C_{33})}{9} \quad (1)$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2)$$

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})(C_{11} + 2C_{12})}{2C_{11} + 3C_{12} + C_{44}} \quad (3)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (4)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

通常体积模量 B 与剪切模量 G 的比值 B/G 可预测材料的脆性等力学性质, 当 B/G 的数值小于 1.750 时, 材料呈脆性, 否则呈延性^[23]。对比分析 WC 在掺杂后

$A_{0.25}W_{0.75}C$ 的脆性变化情况, 根据表 2 的数据, 其中 $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 的 B/G 值为 1.869, 大于 1.750, 属于延性材料, 其它均为脆性材料。进一步根据 Pugh 的经验判据^[24]: B/G 的值越大, 材料的延性越好, 反之, 材料越脆, 从表 2 中 B/G 数值的大小关系得出, 掺杂 25% 的 V、Co、Ni 原子可使 WC 的脆性降低, 掺杂 25% 的 Cr、Mn 原子可使 WC 的脆性增大。另外, 泊松比 ν 常用来评估材料晶体结构抗剪的稳定性参量, ν 值越大, 对应材料的塑性越好^[25]; 从表 2 可知, $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最好, 其次是 $V_{0.25}W_{0.75}C$ 和 $Co_{0.25}W_{0.75}C$, 而 $Cr_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最差。除了泊松比 ν 外, E 值也是评估材料力学性质的重要参量, E 值越小, 材料的塑性越好^[26]。从 E 值看, $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 塑性最好, $Cr_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最差。3 种塑性判别方法, 均得出 $Cr_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最差, $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 塑性最好。

2.2 电子性质

金属间化合物 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 具有力学稳定性, 其结构稳定性取决于其体系成键电子轨道的特征。为分析 WC 及其掺杂 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 结构稳定的电子机制, 对 WC 和 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的电子结构进行了计算和分析。图 2 是 WC 单晶胞能带结构和电子态密度, 费米能级通过价带和导带, 价带顶在 K 点, 导带底在 A 点, 没有能隙, 表现为金属性。

由图 2 可以看出, WC 单晶胞, 其费米能级处电子态密度不为零, 值约为 0.25 electron/eV, 主要由 W 5d 价电子贡献, C 原子对费米能级处的能态密度贡献几乎为零。这与能带结构分析结果相同, 通过分析总态密度和各原子态密度图, 可以看到, WC 价带的导带中成键电子主要是 W 5p、W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子。

图 3 是 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 超晶胞能带结构, 费米能级也通过价带和导带, 没有能隙, 金属性没有改变。对比图 2 和图 3 导带能量范围, 发现掺杂后 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 结构内自由运动的电子所具有的能量范围从 30.1 eV 减小为 6.6 eV, 表现出很强的局域性。

表 2 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 主要弹性及力学参数

Table 2 Main elastic and mechanical parameters of $A_{0.25}W_{0.75}C$

Material	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	B/G	E/GPa	ν	A
WC	720.474	189.075	147.372	960.410	298.537	374.333	285.402	1.312	679.647	0.197	1.124
$Ti_{0.25}W_{0.75}C$	852.131	125.213	144.666	616.073	69.680	349.936	187.192	1.869	480.069	0.271	0.192
$V_{0.25}W_{0.75}C$	872.267	131.503	155.462	654.222	132.813	364.846	227.841	1.601	569.273	0.240	0.359
$Cr_{0.25}W_{0.75}C$	946.401	173.686	149.073	696.958	257.516	392.603	309.053	1.270	748.386	0.182	0.667
$Mn_{0.25}W_{0.75}C$	903.176	162.510	153.159	673.633	243.027	379.738	293.949	1.292	711.550	0.188	0.656
$Co_{0.25}W_{0.75}C$	779.151	196.774	177.947	570.635	175.656	359.364	221.869	1.620	559.712	0.240	0.603
$Ni_{0.25}W_{0.75}C$	798.058	160.986	140.424	500.080	188.068	331.096	240.255	1.378	593.463	0.201	0.590

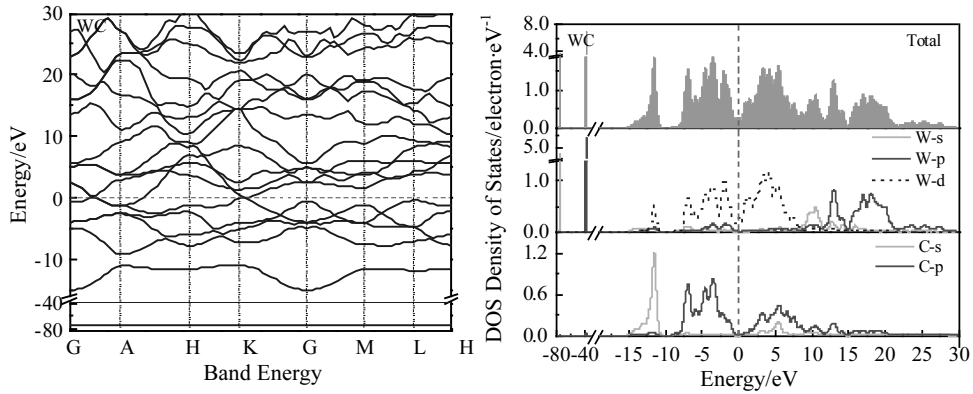


图 2 WC 单晶胞能带结构

Fig.2 Cell band structure of WC single crystal

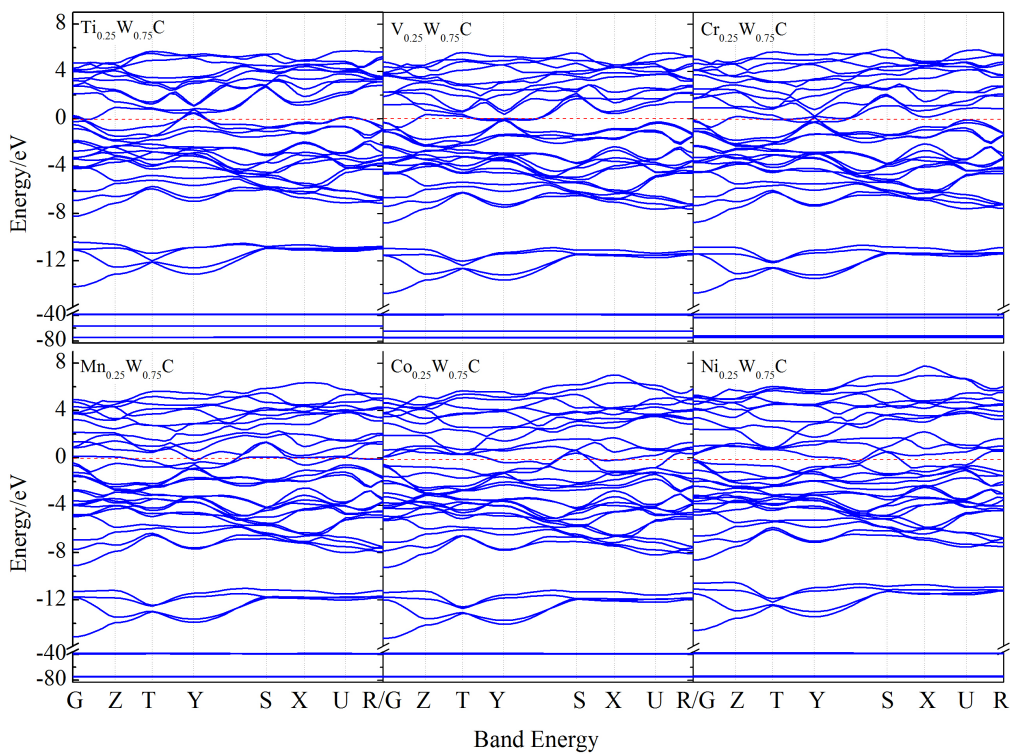


图 3 $A_{0.25}W_{0.75}C$ (A 为 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni) 超晶胞能带结构

Fig.3 Super cell band structure of $A_{0.25}W_{0.75}C$ (A is Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)

通过计算, WC 和 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的总态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)曲线见图 4。图 4 中, $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的导带中成键电子主要是 Ti 3d、W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子, 在费米能级处的电子态密度值约为 1.25 electron/eV, 主要由 Ti 3d 和 W 5d 价电子贡献。
 $Cr_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的导带中成键电子主要是 Cr 3d、W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子, 在费米能级处的电子态密度值约为 1.31 electron/eV, 主要由 Cr 3d 和 W 5d 价电子贡献。
 $V_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的导带中成键电子主要是 V 3d、

W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子, 费米能级处的电子态密度值约为 2.90 electron·eV⁻¹, 主要由 V 3d 和 W 5d 价电子贡献。
 $Mn_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的导带中成键电子主要是 Mn 3d、W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子, 费米能级处的电子态密度值约为 2.96 electron·eV⁻¹, 主要由 Mn 3d 和 W 5d 价电子贡献。
 $Ni_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的导带中成键电子主要是 Ni 3d、W 5d、C 2s 和 C 2p 价电子, 费米能级处的电子态密度值约为 0.51 electron·eV⁻¹, 主要由 Ni 3d 和 W 5d 价电子贡献。

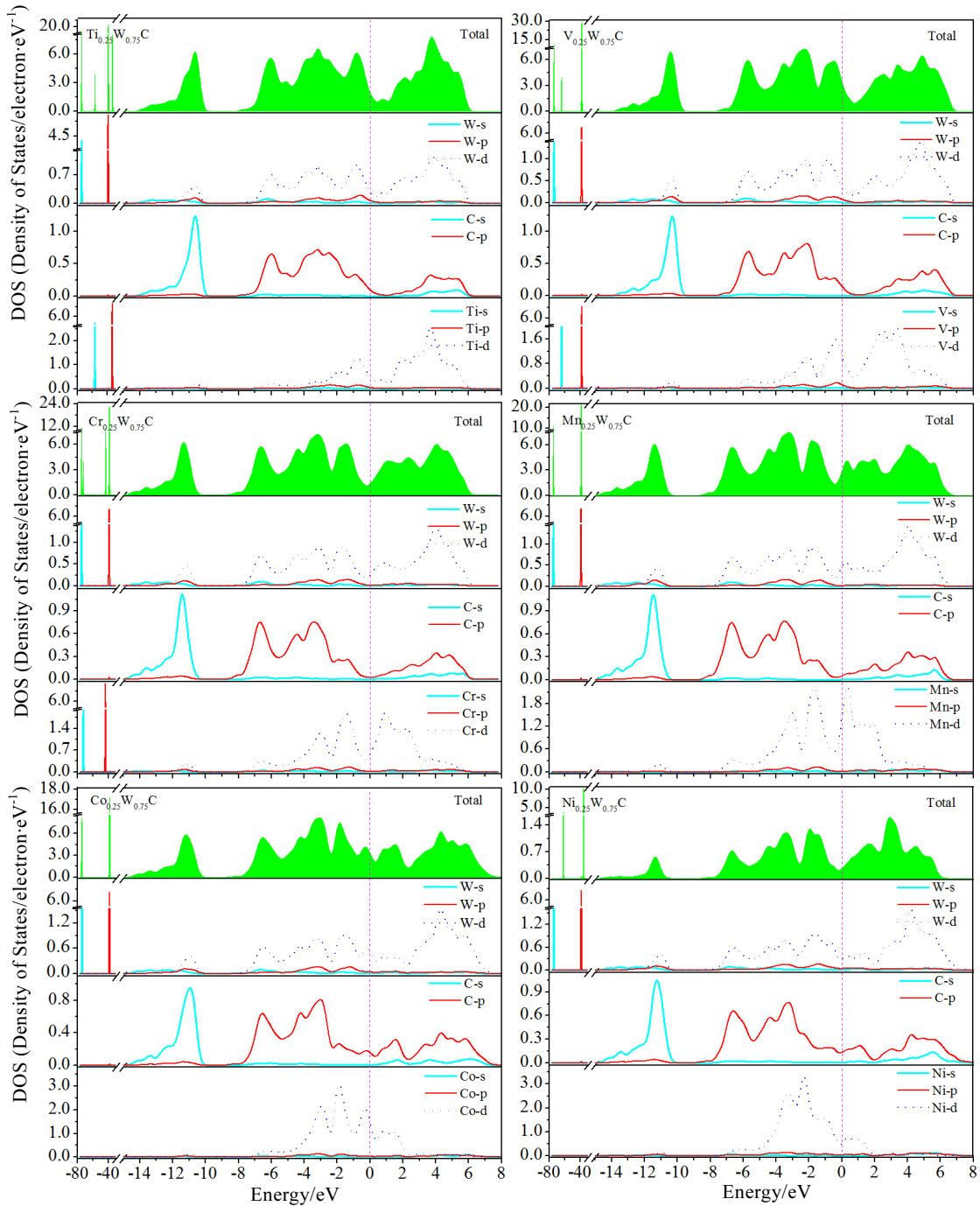


图 4 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 模型的总态密度和分波态密度

Fig.4 Total density of states and density of partial wave states in $A_{0.25}W_{0.75}C$ model

结果表明，WC 掺杂 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni 之后，由于 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的 A 3d 和 W 5d 轨道电子共价杂化造成费米面处 PDOS 数值均增大，导致掺杂后 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的金属性增强，其中 $Mn_{0.25}W_{0.75}C$ 的态密度值为 $2.96 \text{ electron}\cdot\text{eV}^{-1}$ ，金属性最强。掺杂后 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 的导带范围变窄，态密度曲线的高度增大，局域性增强，但对费米能级处的态密度值贡献很小，

同时掺杂后体系的稳定性均低于 $WC^{[27]}$ 。WC 和 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 价带的其他区域，态密度曲线均以尖峰形态出现，局域性高。

2.3 X 射线吸收性质

硬质合金在 X 射线波段的吸收性质决定其在 X 射线检测及打标等应用价值。通过第一性原理计算得到 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 在软 X 射线波段吸收谱。能量波 X 射线投

射 $A_{0.25}W_{0.75}C$, 波长为纳米级 X 射线在 X/W 和 C 原子间的空隙中衍射, 由于金属 A 原子中的粒子密度较大, 所以软 X 射线在 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 中出现吸收, 吸收能根据掺杂原子的不同而改变。图 5 是 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 在软 X 射线波段吸收谱, 内插图 a, b 和 c 分别是在 X 射线波长 12.00~15.00 nm, 15.00~22.00 nm 和 27.00~30.00 nm 吸收谱。

图 5 显示, 在硬 X 射线波段, WC 及其复合合金材料均不存在吸收峰, 因此, 可用硬 X 射线检测设备进行损伤探测。表 3 是 WC 硬质合金材料在 X 射线波段吸收带宽及吸收峰位置。WC 材料在 17.79~32.95 nm 波段内存在强吸收, 最大吸收强度为 76.72 eV, 掺杂第四周期副族金属后吸收峰略减小, 吸收带宽变窄并集中在 25.00~38.00 nm 波段, 其中 $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 吸收带宽最宽, 达到 10.5 nm。图 5 中 a 显示 X 射线波长在 12.00~15.00 nm, 靠近硬 X 射线波段, 本征 WC 材料对 X 射线存在吸收带, 最大吸收点出现在 13.40 nm, $A_{0.25}W_{0.75}C$ 在硬 X 射线波段无吸收。图 5 中 b 为第 1 和第 2 吸收带, 第 1 吸收带: X 射线波长 15.00~17.00 nm, $A_{0.25}W_{0.75}C$ 均出现吸收, 其中掺 Cr、V、Mn 吸收峰在 15.46 nm, Co, Ni 在 15.29 nm; 第 2 吸收带: $Cr_{0.25}W_{0.75}C$

在 15.74~17.42 nm, $V_{0.25}W_{0.75}C$ 在 17.42~19.60 nm 和 $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 在 19.60~22.25 nm 出现吸收, 分别在 16.25、17.99 和 20.09 nm 处出现强度为 0.030、0.025 和 0.015 eV 的吸收峰。图 5 中 c 显示第 3 吸收带吸收峰峰值, 掺杂金属影响吸收带波长, 与 WC 相比波长出现蓝移现象, Ti 掺杂吸收带宽度最大为 11.16 nm。

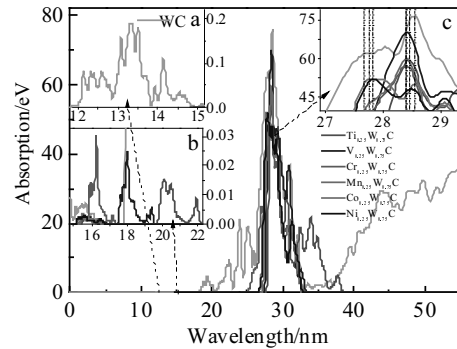


图 5 软 X 射线吸收谱

Fig.5 Soft X-ray absorption spectra in different wavebands: (a) 12.00 ~ 15.00 nm, (b) 15.00 ~ 22.00 nm, and (c) 27.00~30.00 nm

表 3 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 在 X-ray 波段吸收带宽和峰值

Table 3 Absorption bandwidth and peak value of $A_{0.25}W_{0.75}C$ in X-ray band

Material	1 st - absorption band		2 nd - absorption band		3 rd - absorption band	
	Bandwidth/nm	Peak/nm	Bandwidth/nm	Peak/nm	Bandwidth/nm	Peak(nm)/Max(eV)
WC	14.97~16.97	15.66	-	-	17.79~32.95	28.51/76.72
$Ti_{0.25}W_{0.75}C$	15.50~16.33	15.59	19.60~22.25	20.09	27.41~38.57	28.04/59.30
$V_{0.25}W_{0.75}C$	15.41~16.13	15.46	17.42~19.60	17.99	27.22~33.42	28.40/69.87
$Cr_{0.25}W_{0.75}C$	15.41~16.99	15.46	15.74~17.42	16.25	24.89~33.19	28.38/57.92
$Mn_{0.25}W_{0.75}C$	15.36~16.26	15.46	-	-	26.89~32.89	28.36/59.73
$Co_{0.25}W_{0.75}C$	15.19~16.08	15.29	-	-	26.39~33.02	27.76/52.09
$Ni_{0.25}W_{0.75}C$	15.04~16.81	15.29	-	-	26.25~32.95	27.82/51.92

3 结 论

1) WC 掺杂 25%第 4 周期过渡金属后, 在弹性性能方面表现出差异, 通过 B/G 、 ν 和 E 分析得出 $Cr_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最差; $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ 的塑性最好, 由脆性材料变为延性材料, 密度减小约 17.6%。

2) WC 掺杂 25%第 4 周期过渡金属 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni 后, 第 4 周期过渡金属的 3d 轨道电子和 W 的 5d 轨道电子共价杂化造成费米面处态密度数值均增大, 表明掺杂增强了化合物的金属性, 其中 $Mn_{0.25}W_{0.75}C$ 的态密度值为 2.96 electron·eV⁻¹, 金属性

最强。掺杂后, 价带导带变窄, 态密度曲线的高度增高, 局域性增强, 提高了费米能级处态密度的数值, 造成体系的稳定性变差。

3) 软 X 射线在 $A_{0.25}W_{0.75}C$ 中出现吸收, 吸收能根据掺杂原子的不同而改变。在硬 X 射线波段, WC 及其复合合金材料均不存在吸收峰。

参考文献 References

[1] Che Chang, Zhang Qiang, Duan Fangmiao *et al.* *Applied Mechanics and Materials*[J], 2012, 152-154: 1431
 [2] Liu Yankuan, Wang Zhiping, Ding Kunying. *Surface*

- Technology*[J], 2016, 45(6): 76
- [3] Ding Kunying(丁坤英), Guo Yafei(郭亚飞), Zou Hui(邹慧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 307
- [4] Seegopaul P, Gao L. *US Patent*, 6524366[P]. 2003
- [5] Fernique R M T, Savoie S, Gariépy M *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(2): 1736
- [6] Han Zhiwei(韩志伟), Guo Wanxiao(郭婉肖), Li Yaning(李亚宁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1867
- [7] Kwak B W, Yoon J K, Shon I J. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2017, 17(6): 4214
- [8] Sigl L S, Exner H E. *Metallurgical Transactions A*[J], 1987, 18(7): 1299
- [9] Sverdel V V, Shatov A V, Yurchuk N A *et al. Powder Metallurgy & Metal Ceramics*[J], 1994, 32(3-4): 135
- [10] Zha Jianing(查家宁), Wang Jingbo(王静波), Huang Yiezhong(黄业中) *et al. Journal of Solid Lubrication*(固体润滑)[J], 1990, 10(4): 257
- [11] Trosnikova I Y, Loboda P I, Karasevska O P. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 2019, 58(1-2): 36
- [12] Fang Zhigang, Wang Xu, Ryu T *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 288
- [13] Laptev A V, Tolochin A I, Ochkas L F. *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*[J], 2003, 42(11): 614
- [14] Kresse G, Hafner J, *Physical Review B*[J], 1993, 47: 558
- [15] Ren Yuyan(任玉艳), Wang Wenxin(王文欣), Li Yingmin(李英民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2699
- [16] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [17] Xi Meng(席蒙), Shang Jiexiang(尚家香). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2041
- [18] Ruan Linwei(阮林伟), Zhu Yujun(朱玉俊), Qiu Lingguang(裘灵光) *et al. Journal of Anhui University, Natural Science Edition*(安徽大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 37(6): 78
- [19] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K. *Physical Review B*[J], 1999, 59(11): 7413
- [20] Shackelford J F, Alexander W. *CRC Materials Science and Engineering Handbook*[M]. New York: CRC Press, 2001
- [21] Mao Pingli(毛萍莉), Yu Bo(于波), Liu Zheng(刘正) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1227
- [22] Zhou Dianwu(周惦武), Xu Shaohua(徐少华), Zhang Fuquan(张福全) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 640
- [23] Cao Yong, Zhu Jingchuan, Liu Yong *et al. Computational Materials Science*[J], 2013, 77: 208
- [24] Pugh S F. *Philosophical Magazine*[J], 1954, 45(367): 823
- [25] Yu Weiyang, Wang Na, Xiao Xiaobing *et al. Solid State Sciences*[J], 2009, 11(8): 1400
- [26] Mattesini M, Ahuja R, Johansson B. *Phys Rev B*[J], 2003, 68: 184 108
- [27] Zou J, Fu C L, Yoo M H. *Intermetallics*[J], 1995, 3: 265

First Principle Study on Tungsten Carbide with Transition Elements

Wang Xufei^{1,2}, Cui Hong^{1,2}, Liu Jurong^{1,2}, Xiong Lihong³

(1. School of Mechanical Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

(2. Shaanxi Key Laboratory of Industrial Automation, Hanzhong 723000, China)

(3. Qinchuan Group Hanjiang Tool Corporation Limited, Hanzhong 723002, China)

Abstract: Tungsten carbide (WC) is increasingly used in high-temperature power equipment. The brittleness and high density of WC restrict its wider use. Metal atom doping is a method to improve the performance of WC. The generalized gradient based on the first principle was used as the approximate exchange correlation function. The elastic, electron and X-ray absorption characteristics of $A_{0.25}W_{0.75}C$ (A is Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni) were studied. According to the numerical analysis, the B/G value of $Ti_{0.25}W_{0.75}C$ (B is the volume modulus, G is the shear modulus) is 1.869, the material is the modified ductile material, and others are brittle materials. The brittleness of WC decreases with the doping of 25% V, Co and Ni atoms, and brittleness increases with the doping of 25% Cr and Mn atoms. After doping, the range of density of state decreases, the value of Fermi level increases, and the metallicity of the compounds increases. Among them, $Mn_{0.25}W_{0.75}C$ has the strongest metallicity. The X-ray absorption spectrum shifts blue after doping, and there is an absorption band in a soft X-ray band. The strong absorption peaks appears in the 15.74~22.25 nm band after doping Cr, V, and Ti. The results are helpful to the experimental and application study of WC compounds with plasticity and low density.

Key words: tungsten carbide; doping; transition elements; first principle

Corresponding author: Wang Xufei, Candidate for Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, P. R. China, E-mail: wxf@sntu.edu.cn