

二硼化物固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 的结构稳定性和力学性能的第一性原理研究

刘长鸣¹, 刘士余^{1,2}, 刘彦昱¹, 严达利¹, 余 浅¹, 任海涛¹, 于 彬¹, 李德军¹

(1. 天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387)

(2. 南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 通过超晶胞 (SC) 方法和虚拟晶体近似 (VCA) 方法的第一性原理计算, 研究了金属二硼化物固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 的形成能、混合能、晶格常数、体积、弹性常数、熔点、弹性模量、维氏硬度、断裂韧性和态密度。结果表明, 二硼化物固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 的结构稳定性随掺杂浓度的增加而降低。 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 的体积随着掺杂浓度的增加而增加, 这是因为 Ta 和 Nb 的原子半径大于 Ti。而 $\text{Zr}_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 的体积逐渐变小, 这归因于 Ta 和 Nb 的原子半径比 Zr 小。并且, 二硼化物固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 是力学性质稳定的脆性材料。特别是, Ta 和 Nb 的掺杂剂可明显改善固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ 的脆性和体积模量以及断裂韧性, 但硬度会降低。

关键词: 第一性原理; 金属二硼化物; 结构稳定性; 力学性能

中图分类号: O613.8^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3679-10

近年来, 过渡金属二硼化物由于其优异的硬度以及热化学和热机械性能而受到重点关注, 因此它们作为结构工程材料也越来越受到重视。其中, IV 和 V 族过渡金属二硼化物是用于开发高温技术的先进材料。这些化合物具有高熔点, 弹性模量, 高温强度, 高导热性和导电性, 低热膨胀系数, 化学惰性, 耐腐蚀性, 低磨损率和高热稳定性的特点^[1]。IV 和 V 族过渡金属二硼化物可应用于超高速航空航天的耐冲击装甲, 切削工具, 耐磨涂层, 熔融金属坩埚, 高温电极, 各种薄膜和用于高温制造工艺的耐火材料。同时, 它也可以用作承受极端高温和极端环境的材料^[1-3]。尽管二硼化物具有上述优异的特性, 但仍需要改善其机械性能, 断裂韧性, 熔点等。因此, 开发具有优异结合性能的固溶二硼化物变得非常重要。

Randich 等人^[4]使用化学气相沉积法在 1073~1373 K 的温度范围内合成了 $(\text{Ti},\text{Ta})\text{B}_2$ 固溶体。Hwang 等^[5]使用机械合金化 (MA) 方法制备 $(\text{Ta},\text{Ti})\text{B}_2$ 粉末, 并且由于 TaB_2 的负生成热少于 TiB_2 的负生成热, 从而延长了 Ta 替代 Ti 的合金化时间。Chlup 等^[6]使用标准方法和快速热压法制备了掺 Ta 的二硼化钛 (TiB_2)。研究表明, 通过精心选择金属掺杂剂, 可以改善抗弯强度和断裂韧性。Hamdad 等人^[7]研究了

TiB_2 , NbB_2 及其 $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_2$ 的 AlB_2 型过渡金属二硼化物的电子结构。Demirskyi 等人^[8]在 1950 °C 下通过火花等离子体烧结 (SPS) 制备了二硼化钛-二硼化铌陶瓷复合材料和 $(\text{Ti},\text{Nb})\text{B}_2$ 固溶体。Mediukh 等人^[9]研究了 $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{B}_2$ 固溶体的电子, 力学和热力学性质。Malek 等人^[10]通过脉冲电流烧结 (PECS) 制备了的 $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2-\text{SiC}$ 复合材料。Otani 等人^[11]采用电弧熔炼法、熔敷法和浮区法研究了 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_2$ 固溶体。Dorner 等人^[12]通过反应热压生产了 $(\text{Zr},\text{Ta})\text{B}_2$ 金属二硼化物固溶体。

然而, 由于制造超高温二硼化物固溶体的实验困难, 目前人们尚未系统地研究诸如断裂韧性和熔点等一系列物理性能。因此, 在本工作中, 对 IV 和 V 族过渡金属二硼化物固溶体 $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ (即 $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_2$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}_2$ 和 $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$) 的形成能, 混合能, 晶格常数, 体积, 弹性常数, 熔点, 弹性模量, 维氏硬度, 断裂韧性以及态密度进行了第一性原理研究。

1 理论方法和模型

1.1 密度泛函理论计算

基于密度泛函理论 (DFT) 第一性原理的超晶胞

收稿日期: 2021-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51772209, 11804023)

作者简介: 刘长鸣, 女, 1996 年生, 硕士生, 天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387, E-mail: liucm96914@163.com

(SC) 方法和虚拟晶体近似 (VCA) 方法被广泛用于计算原子和电子结构^[13,14]。该计算通过 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 软件^[15]来实现。模守恒赝势 (NCPP) 用于描述价电子和离子核^[16]。在广义梯度近 (GGA) Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 中考虑了交换相关效应^[17]。为了提高计算精度, 对于 Ta 和 Nb 掺杂的(Ti/Zr)B₂ 体系, 在波函数的平面波展开中采用了 600 eV 的平面波截止能量。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方案, 构建了 18×18×16 k 点网格, 这些参数设置保证了计算能量的收敛精度。计算时所有的体相结构均进行了晶胞参数和结构优化。

为了进行比较, 通过 SC 和 VCA 方法研究了二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂。为了用 SC 方法建模固溶体, 使用 Ta 和 Nb 原子替代 TiB₂ 和 ZrB₂ 二硼化物中的 Ti 和 Zr 原子。图 1 显示了二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的 SC 模型, 其中 Ta (或 Nb) 的浓度分别为 0、0.25、0.50、0.75 和 1。为了使用 VCA 方法对固溶体建模, 二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 初级晶胞中的 Ti (或 Zr) 原子和 Ta (或 Nb) 原子以(1-x):x 的原子混合比占据相同的位置^[18-23]。

1.2 形成能和混合能公式

为了研究金属二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的稳定性, 通过公式定义了形成能 (E_{form}) 和混合能 (ΔH_{mix})。其中, Ta 和 Nb 掺杂二硼化物固溶体的公式如下^[24-26]:

$$E_{form} = \frac{1}{m+n+p} \left[E_{tot}(TM_m RM_n B_p) - mE_{tot}(TM) - nE_{tot}(RM) - pE_{tot}(B) \right] \quad (1)$$

$$\Delta H_{mix} = (E_{tot} - \sum N_i E_i^{MB_2}) / \sum N_i \quad (2)$$

其中, TM 代表 IV 族过渡金属 Ti 和 Zr, RM 代表 V 族难熔金属 Ta 和 Nb, $E_{tot}(TM_m RM_n B_p)$ 是二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的总能量, m , n 和 p 分别表示超胞中 TM, RM 和 B 原子的数目, $E_{tot}(TM)$, $E_{tot}(RM)$ 和 $E_{tot}(B)$ 分别是体相下过渡金属, 难熔金属和硼平均每个原子的能量, ΔH_{mix} 是二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的混合能, E_{tot} 表示超胞中二硼化物固溶体的总能量, N_i 是超胞中对应金属 (M) 的个数, $E_i^{MB_2}$ 是单二硼化物的能量。

1.3 力学性能公式

要分析机械性能, 必须首先考虑在传统机械稳定性条件下的弹性常数的计算。计算方法为应力-应变法。材料的弹性常数描述了它对所施加的应力的响应, 反之, 弹性常数为维持一个给定的形变所需要施加的应力。应力可用 $[\sigma_{\alpha\beta}]$ 表示, 应变可用 $[\varepsilon_{\alpha\beta}]$ 表示, 它们均为二阶对称张量, 那么也可用 $\sigma_i (i=1,2,\dots,6)$ 和 $\varepsilon_j (j=1,2,\dots,6)$ 表示, 所以线性弹性常数可用一个 6×6 的对称矩阵 $[C_{ij}]$ 表示。对于一个小的应力和应变, 可得到应力, 应变和弹性常数的关系式, 这样可通过 CASTEP 软件计算得到弹性常数。

对于二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ ($0 \leq x \leq 1$), 存在 3 个拉伸分量和 3 个剪切分量, 统称为弹性常数 (C_{ij})^[27]: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} 。二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 需要满足以下条件: $C_{12} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{66} = (C_{11} - C_{12}) / 2 > 0$, $C_{44} > 0$ 和 $(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$, 则可以得出其他机械性能。

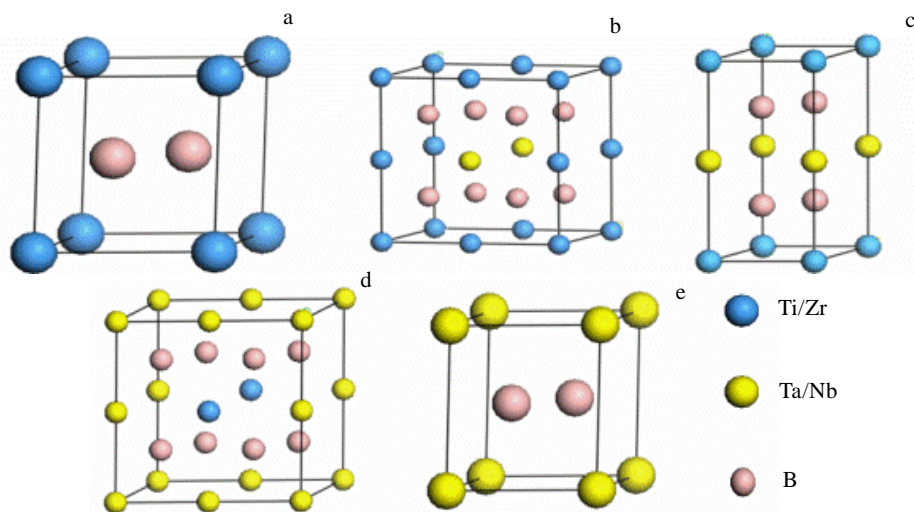


图 1 纯 TiB₂(或 ZrB₂) 的晶体结构和 x 分别为 0.25, 0.50, 0.75 和 1 的 Ti_{1-x}Ta_xB₂、Ti_{1-x}Nb_xB₂、Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 固溶体
Fig.1 Crystal structures of pure TiB₂ (or ZrB₂) (a); supercells of the solid solutions of Ti_{1-x}Ta_xB₂, Ti_{1-x}Nb_xB₂, Zr_{1-x}Ta_xB₂ and Zr_{1-x}Nb_xB₂ with $x = 0.25$ (b), 0.50 (c), 0.75 (d), and 1 (e), respectively

根据 Voigt^[28], Reuss^[29]和 Hill^[30]近似, 金属二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的体积模量的上限 (B_V) 和下限 (B_R) 由以下公式给出:

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + C_{13}}{9} \quad (3)$$

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(S_{12} + 2S_{13})} \quad (4)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (5)$$

剪切模量 Voigt (G_V), Reuss (G_R) 和 Hill (G)^[28-30] 也可以通过类似的公式获得:

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 5C_{66}}{15} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{15}{8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66}} \quad (7)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (8)$$

其中, S_{ij} 是弹性柔度常数。其中 $S_{11}+S_{12}=C_{33}/C$, $S_{11}-S_{12}=1/(C_{11}-C_{12})$, $S_{13}=-C_{13}/C$, $S_{33}=(C_{11}+C_{12})/C$, $S_{44}=1/C_{44}$, $S_{66}=1/C_{66}$ 和 $C=C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2$ 。

杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν) 可以使用 Hill 的体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 通过以下公式^[26,31]计算:

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (10)$$

维氏硬度 (H_V), 断裂韧性 (K_{IC}) 和临界能量释放率 (G_{IC})^[32-34]可计算如下:

$$H_V = 0.92k^{1.137}G^{0.708} \quad (11)$$

$$K_{IC} = V_0^{1/6}G\left(\frac{B}{G}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$G_{IC} = K_{IC}^2\left(\frac{1-\nu^2}{E}\right) \quad (13)$$

其中, k 和 V_0 分别是 G/B 和原子的平均体积。

2 结果与讨论

2.1 能量与结构稳定性

为了分析掺杂浓度对结构稳定性的影响, 计算了二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的形成能 (E_{form}), 如图 2a, 2b 所示。从图 2a 可知, E_{form} 随 Ta 或 Nb 掺杂浓度的增加而增加, 这表明 Ti_{1-x}Ta_xB₂ 和 Ti_{1-x}Nb_xB₂ 的稳定性随掺杂浓度 x 的增加而降低。根据图 2b 可

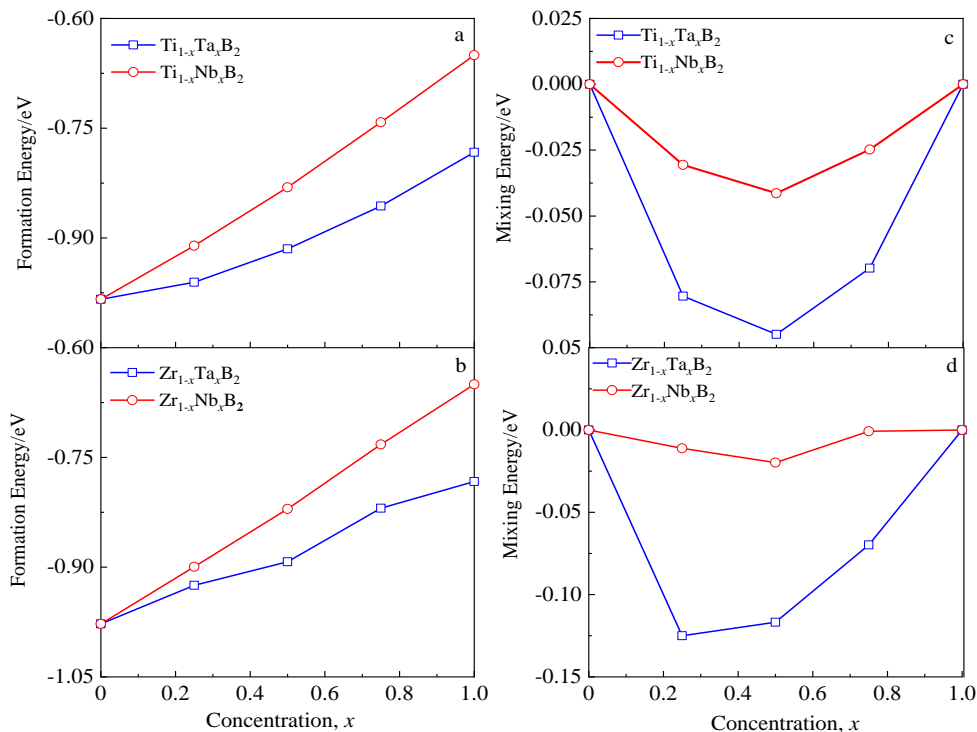


图 2 二硼化物固溶体 (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的形成能 (E_{form}) 和混合能 (ΔH_{mix}) 与 Ta 和 Nb 浓度的关系

Fig.2 Formation energy (E_{form}) (a, b) and mixing energy (ΔH_{mix}) (c, d) of solid solutions of (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ as a function of concentration x of Ta or Nb

知, $Zr_{1-x}Ta_xB_2$ 和 $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ 固溶体的 E_{form} 随 Ta 或 Nb 掺杂浓度的增加而增加, 也表明 $Zr_{1-x}Ta_xB_2$ 和 $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ 的稳定性随掺杂浓度 x 的增加而降低。此外, 二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的 E_{form} 始终在负值范围内, 这表明固溶体的形成有利于实现。在相同的掺杂浓度下, $(Ti/Zr)_{1-x}Ta_xB_2$ 的 E_{form} 总是低于 $(Ti/Zr)_{1-x}Nb_xB_2$ 的 E_{form} 。因此, 在相同的浓度下, $(Ti/Zr)_{1-x}Ta_xB_2$ 比 $(Ti/Zr)_{1-x}Nb_xB_2$ 更稳定, 这表明 $(Ti/Zr)_{1-x}Ta_xB_2$ 的固溶体的形成比 $(Ti/Zr)_{1-x}Nb_xB_2$ 的固溶体的形成更有利。

从图 2c, 2d 可以明显看出, 二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的混合能均为负值, 这表明由 2 种单金属二硼化物混合形成金属二硼化物固溶体是一种放热的过程。换句话说, 混合能越低, 固溶体就越容易

通过实验合成。 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 固溶体的混合能均为负值, 这表明固溶体的形成是有利的。此外, 在相同的掺杂浓度下, Ta 掺杂的二硼化物固溶体的混合能始终低于 Nb 掺杂的二硼化物固溶体的混合能。因此, Ta 掺杂的二硼化物固溶体更容易混合形成。

为了研究掺杂含量对结构参数演变的影响, 通过第一原理超晶胞 (SC) 方法和虚拟晶体近似 (VCA) 方法优化了二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的晶格常数 (a 和 c) 以及体积 (V), Ta 和 Nb 掺杂浓度的变化关系, 如图 3 所示。此外, 金属 (Ti, Zr, Nb, Ta) 和硼 (B) 的晶格常数 (a, b 和 c) 如表 1 所示。从图 3 中可以看出, SC 和 VCA 方法的结构结果与可用的实验数据^[10,11]基本一致。从图 3a, 3b 中可以看出随着 Ta 和 Nb 掺杂浓度的

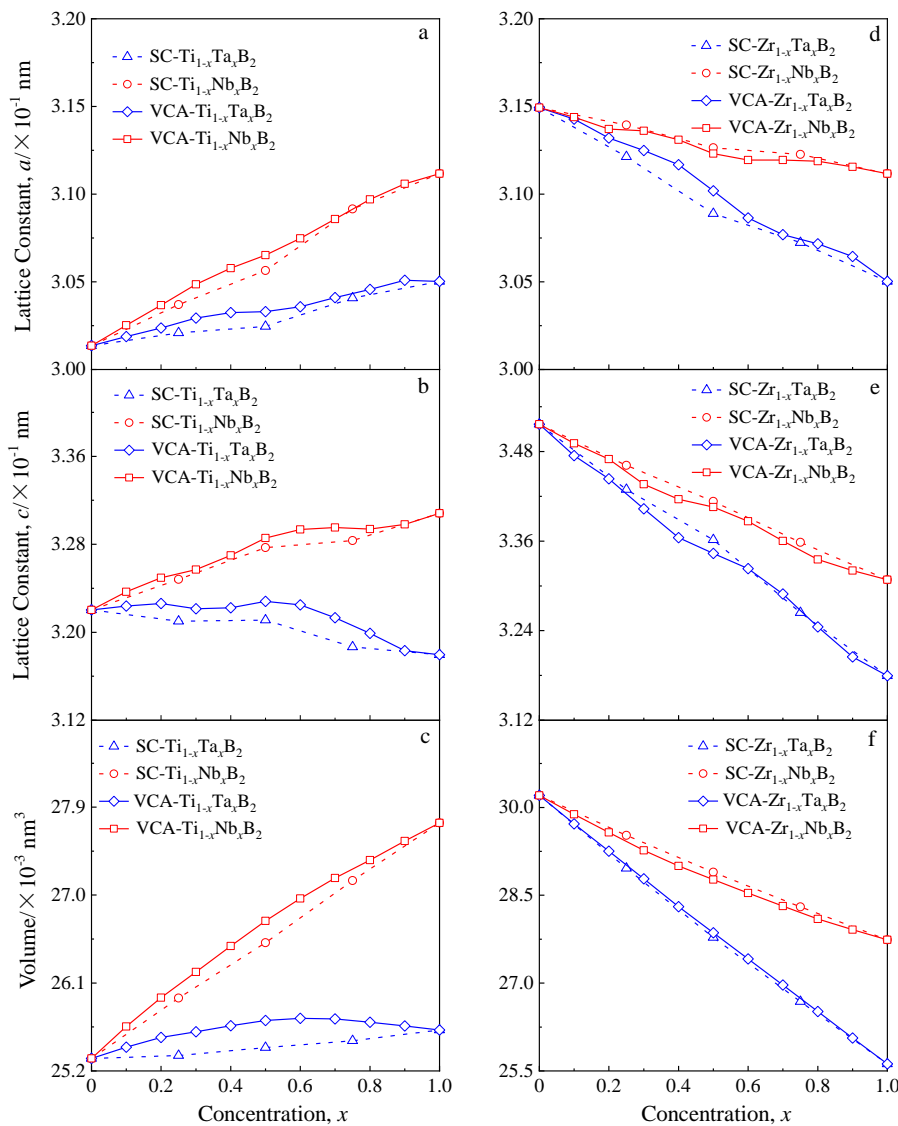


图 3 超胞 (SC) 和虚拟晶体近似 (VCA) 方法对二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的晶格常数 a, c 和体积与 Ta 和 Nb 浓度的关系

Fig.3 Lattice constants a (a, d), c (b, e), and volume (c, f) of $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ solid solutions by both supercell (SC) and virtual crystal approximation (VCA) methods as a function of concentration x of Ta or Nb

增加, Ti_{1-x}Ta_xB₂和 Ti_{1-x}Nb_xB₂的晶格常数 *a* 和 Ti_{1-x}Nb_xB₂ 的晶格常数 *c* 增加, 而 Ti_{1-x}Ta_xB₂ 的晶格常数 *c* 略有降低。从图 3c 可知, 随着 Ta 和 Nb 掺杂浓度的增加, Ti_{1-x}Ta_xB₂ 和 Ti_{1-x}Nb_xB₂ 的体积 (*V*) 变大, 这是因为 Ta (0.148 nm) 和 Nb (0.150 nm) 的原子半径大于 Ti (0.146 nm)。从图 3d, 3e 中可以看出随着 Ta 和 Nb 掺杂浓度的增加, Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 的晶格常数 *a* 和 *c* 均呈现降低趋势。从图 3f 可知, 随着 Ta 和 Nb 掺杂浓度的增加, Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 的体积 (*V*) 变小, 这主要归因于 Ta (0.148 nm) 和 Nb (0.150 nm) 的原子半径比 Zr (0.163 nm) 小^[35]。

表 1 金属 (Ti, Zr, Nb, Ta) 和硼 (B) 的晶格常数

Table 1 Lattice constants of metals (Ti, Zr, Nb, Ta) and boron (B) ($\times 10^{-1}$ nm)

Lattice constant	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ti	2.901	2.901	4.659
Zr	3.153	3.153	5.177
Nb	3.284	3.284	3.284
Ta	3.213	3.213	3.213
B	4.851	4.851	12.397

2.2 力学性能与熔点

通过大量的第一性原理计算, 可以获得二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂的弹性常数 (*C*₁₁, *C*₁₂, *C*₁₃, *C*₃₃ 和 *C*₄₄), 如图 4a 和 4c 所示。从图 4a 和 4c 可以看出, 计算得出的末端物质的弹性常数与实验数据和其他理论预测基本一致^[36-38], 见表 2。此外, (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的 *C*_{*ij*} 显然满足 Born 条件: *C*₁₂>0, *C*₃₃>0, *C*₆₆=(*C*₁₁ - *C*₁₂)/2>0, *C*₄₄>0 和 (*C*₁₁+*C*₁₂)*C*₃₃ - 2*C*₁₃²>0。因此, Ti_{1-x}Ta_xB₂、Ti_{1-x}Nb_xB₂、Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 固溶体都是机械稳定的材料^[27]。

二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂的熔点 (*T*_m) 可通过弹性常数 *C*₁₁ 和 *C*₃₃ 根据以下表达式^[37,45]计算:

$$T_m = 354 + \frac{4.5(2C_{11} + C_{33})}{3} \quad (14)$$

从图 4b 和 4d 可以看出, 端基 TiB₂, TaB₂, NbB₂ 和 ZrB₂ 的熔点与实验数据基本吻合^[39], 见表 2。此外, 二硼化物固溶体 Ti_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的熔点整体呈现上升趋势, 而 Ti_{1-x}Nb_xB₂ 的熔点呈现下降趋势。

体积模量 (*B*) 是固体对体积变化的抵抗力的量度。剪切模量 (*G*) 可以测量抗剪切变形性。Pugh^[46]引入的

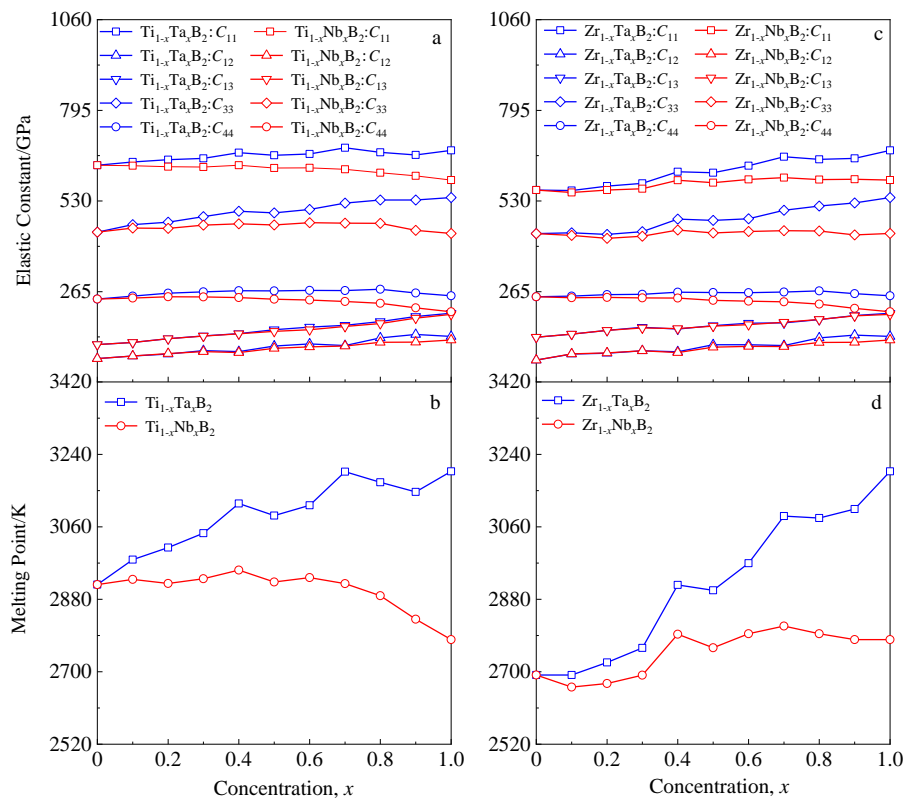


图 4 Ti_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 和 Zr_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的弹性常数及熔点与 Ta 和 Nb 浓度的关系

Fig.4 Elastic constants (a, c) and melting points (b, d) of Ti_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ (a, b) and Zr_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ (c, d) as a function of concentration *x* of Ta or Nb

结晶相中 B 和 G 的比率 (B/G) 可以预测材料的脆性和延展性。如果 $B/G > 1.75$, 则材料将表现出延展性, 否则材料将表现出脆性^[46]。从图 5a 可知, 二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 均是脆性材料。随着 Ta 和 Nb 掺杂浓度的增加, 二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的脆性降低, 这与参考文献[39,43]吻合得很好。泊松比 ν 是一个重要的量, 可以进一步反映晶体抗剪切的稳定性, ν 值越小, 表示在剪切应力下的稳定性越强。它也可以用来表达化合物的延展性和脆性^[47]。如果该值 ν 大于 0.26, 则为延展性; 否则, 它很脆。图 5b 清楚地显示了二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的脆性, 与上述 B/G 分析一致, 且两端物质与他人的 DFT 理论值也符合良好^[40,48]。总之, Ta 和 Nb 掺杂剂可以明显改善固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的脆性。

杨氏模量 (E) 反映了施加外力时对变形的固有

抵抗能力。根据图 5c, 由于 $Ti_{0.3}Ta_{0.7}B_2$ 在 $Ti_{1-x}Ta_xB_2$ 中具有最大的 E , 同样地, $Zr_{0.3}Ta_{0.7}B_2$ 在 $Zr_{1-x}Ta_xB_2$ 中也具有最大的 E , 因此, 当 Ta 掺杂浓度为 0.7 时, $Ti_{1-x}Ta_xB_2$ 和 $Zr_{1-x}Ta_xB_2$ 具有最强的抗压缩性。 $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ 和 $Zr_{1-x}Nb_xB_2$ 的抗压强度随着 Nb 掺杂浓度的增加而呈现出明显的下降趋势, 这与参考文献[9,41,42]中的数据基本一致。在图 5d 中, 随着 Ta 和 Nb 浓度的增加, 二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 的体积模量 (B) 增大, 这意味着 Ta 和 Nb 的掺杂会导致应力集中的降低和抗变形性的提高^[41,49]。计算结果与参考文献[40]中的描述一致。

在图 5e 中, $Ti_{0.6}Ta_{0.4}B_2$ 是最强的抗横向变形材料, 因为其剪切模量 (G) 在二硼化物固溶体 $(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB_2$ 中具有最大值。而 $Ti_{0.3}Ta_{0.7}B_2$ 的 G 几乎接近最大值。就整体趋势来看, 随着 Ta 掺杂浓度的增加,

表 2 4 种金属二硼化物的弹性常数 C_{ij} 、熔点 T_m 、体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、维氏硬度 H_V 以及断裂韧性 K_{IC} 的 DFT 计算结果与文献值的比较

Table 2 Comparison of elastic constant C_{ij} , melting point T_m , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Vickers hardness H_V and fracture toughness K_{IC} for the four metal diborides calculated by DFT with the literature results

Property parameter		TiB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	TaB ₂
C_{11} /GPa	DFT	634.62	562.00	591.20	677.90
	Theory ^[38]	670.9	540.5	608	708.6
C_{12} /GPa	DFT	69.33	64.95	123.75	133.86
	Theory ^[38]	64	55.9	104.1	129.2
C_{13} /GPa	DFT	110.31	131.47	198.36	201.80
	Theory ^[38]	100.9	111.1	193	218.6
C_{33} /GPa	DFT	439.14	434.50	434.87	539.99
	Theory ^[38]	472.9	422.2	493.7	517
C_{44} /GPa	DFT	243.41	250.02	205.92	253.06
	Theory ^[38]	266.6	256~281	220.3	236.6
T_m /K	DFT	2916.58	2691.94	2779.92	3197.69
	Exp. ^[39]	3253	3263±50	3173	3423
B /GPa	DFT	251.93	245.60	294.47	329.61
	Theory ^[40]	250.3	238.6	286.3	295.8
	Exp. ^[9,41]	240/247.5/244	220/245	-	-
G /GPa	DFT	245.30	228.22	197.64	243.26
	Theory ^[40]	260.7	231.4	210.4	191.5
	Exp. ^[9,41]	255/264.3/262	225	-	-
E /GPa	DFT	555.58	522.75	484.50	585.69
	Theory ^[40]	581	524.6	507	472.5
H_V /GPa	Exp. ^[9, 41, 42]	565/584.7/579	502/554/489	-	551±8
	DFT	43.91	39.56	24.68	31.85
K_{IC} /MPa m ^{1/2}	Exp. ^[9,39,43]	34.3/35.5/35.1	35~36	25.5	25.6±1.2
	DFT	3.55	3.48	3.50	4.05
K_{IC} /MPa m ^{1/2}	Exp. ^[42,44]	5.14±1.109	3.5±0.3	-	4.5±0.3

Ti_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Ta_xB₂ 的 G 呈现上升趋势, 但 Nb 掺杂 Ti_{1-x}Nb_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 的 G 则出现明显的下降趋势。还可以发现, E 和 G 的趋势相似。同时, 计算结果与参考文献[9,41]中的描述基本一致。从图 5f 可以看出, 随着掺杂浓度的增加, Ta 和 Nb 掺杂二硼化物固溶体 TiB₂ 和 ZrB₂ 的维氏硬度 (H_V) 逐渐降低。此外, 计算得出的末端成员 TiB₂, TaB₂ 和 NbB₂ 的 H_V 与实验一致^[9,39,43], 见表 2。

在图 5g 中, Ti_{0.2}Ta_{0.8}B₂ 几乎具有最大的 K_{IC} , 这表明该材料具有最高的抗裂纹扩展断裂的韧性。此外, 计算得到的纯 TiB₂, TaB₂ 和 NbB₂ 的断裂韧性 (K_{IC}) 与可用的实验文献基本一致^[42,44], 见表 2。临界能量释放速率 (G_{IC}) 是指当裂纹从某个端点开始向前扩展单位长度时释放的能量。 G_{IC} 直接受到 K_{IC} 的影响, 因此图 5g 和

5h 显示了相似的趋势。总之, 添加 Ta 和 Nb 可以明显提高二硼化物固溶体 TiB₂ 和 ZrB₂ 的断裂韧性, 并且添加 Ta 比 Nb 的增韧效果会更好一些。

2.3 电子结构分析

为了进一步确定掺杂浓度对结构稳定性和力学性能的影响, 计算了二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的电子态密度 (DOS)。

图 6 显示了 TiB₂, TaB₂ 和 Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂ 的总态密度 (TDOS) 和分波态密度。TiB₂ 的总 DOS 包含 3 个区域: 最低能态的峰值, 这主要是由于硼原子的局域 s 电子, 费米能级以下附近的区域, 其中包含 Ti-3d 和 B-2p 轨道的贡献, 以及 DOS 顶部的反键态。Ti-3d 和 B-2p 轨道杂化表明共价键合, 如图 6a~6c 所示。如图 6d~6f 可知, TaB₂ 的总 DOS 也包含 3 个区域: 最低能态的峰

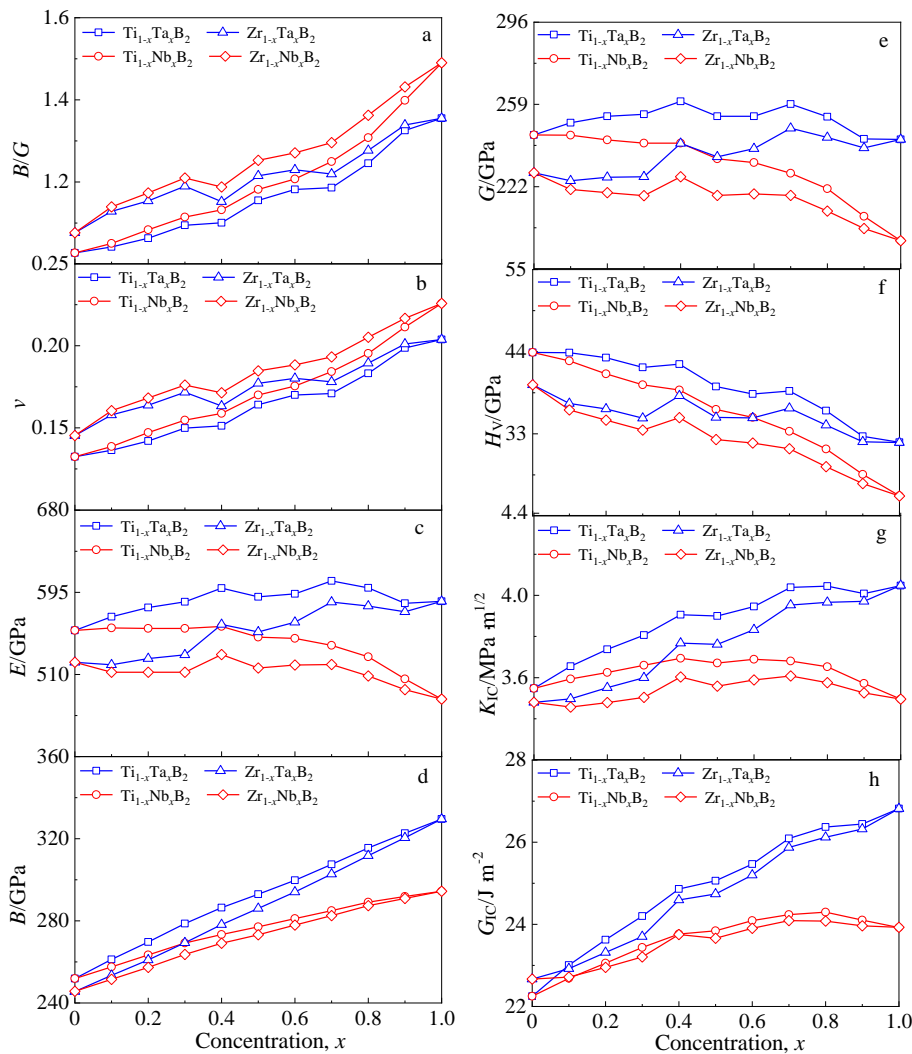


图 5 二硼化物固溶体 (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的 B/G 比, 泊松比 ν , 杨氏模量 E , 体积模量 B , 剪切模量 G , 维氏硬度 H_V , 断裂韧性 K_{IC} 和临界能量释放速率 G_{IC} 与 Ta 或 Nb 掺杂浓度 x 的关系

Fig.5 B/G ratio (a), Poisson's ratio ν (b), Young's modulus E (c), bulk modulus B (d), shear modulus G (e), Vickers Hardness H_V (f), fracture toughness K_{IC} (g) and critical energy release rate G_{IC} (h) of (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ solid solutions as a function of concentration x of Ta or Nb

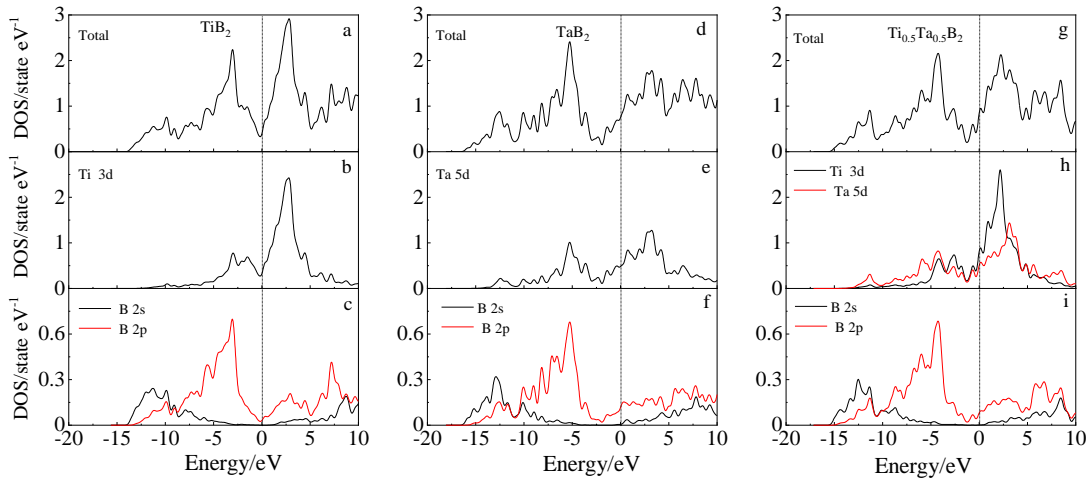


图 6 TiB₂、TaB₂ 和 Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂ 固溶体的总态密度和分波态密度 (费米能级为 0 eV)

Fig.6 Total (a, d, g) and partial (b, c, e, f, h, i) density of states of TiB₂ (a~c), TaB₂ (d~f) and Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂ (g~i) solid solutions (the Fermi level is 0 eV)

值,这是由于硼原子的局域 s 电子;费米能级以下附近的区域,其中包含 Ta-5d 和 B-2p 轨道的贡献,以及 DOS 顶部的反键态。Ta-5d 和 B-2p 轨道杂化也表明 TaB₂ 中存在共价键。其中,二硼化物固溶体以 Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂ 为例,如图 6g~6i 所示其 DOS 预测也包含 3

个区域:最低能态的第 1 个峰,主要是来自于硼原子,费米能级以下附近的区域包含 Ti-3d、Ta-5d 和 B-2p 轨道的贡献,以及 DOS 顶部的反键态。

图 7a~7e 分别显示了 TiB₂, Ti_{0.75}Ta_{0.25}B₂, Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂, Ti_{0.25}Ta_{0.75}B₂ 和 TaB₂ 的 TDOS。图 7f~7t 则分别是不同掺

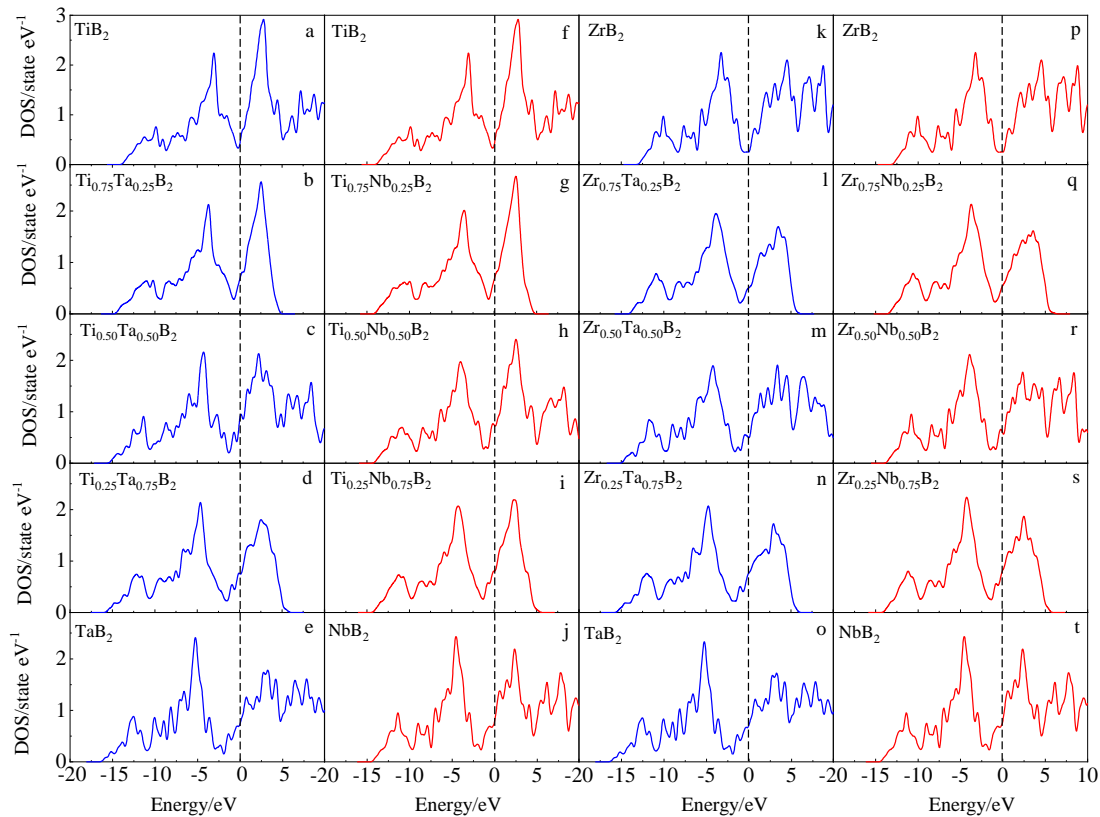


图 7 不同浓度的 Ta 和 Nb 的二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 固溶体的总电子态密度 (费米能级为 0 eV)

Fig.7 Total density of state of the solid solutions of (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ with different concentration of Ta and Nb (the Fermi level is 0 eV)

杂浓度下 Ti_{1-x}Nb_xB₂、Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 的 TDOS。从图 7a, 7b 可知, 在费米能级 (E_F) 处 Ti_{0.75}Ta_{0.25}B₂ 的 TDOS 值高于在 E_F 处的 TiB₂ 的 TDOS 值, 这表明 Ti_{0.75}Ta_{0.25}B₂ 相对于 TiB₂ 具有较低的稳定性。比较图 7b~7e 中的 Ti_{0.75}Ta_{0.25}B₂, Ti_{0.5}Ta_{0.5}B₂, Ti_{0.25}Ta_{0.75}B₂ 和 TaB₂ 的 TDOS 值, 随着浓度的增加, Ti_{1-x}Ta_xB₂ 的 E_F 处的 TDOS 值变得更高。这表明 Ti_{1-x}Ta_xB₂ 的稳定性随 Ta 浓度的增加而降低^[25]。同样, 在图 7f~7t 中, 随着 Ta 或 Nb 浓度的增加, 二硼化物固溶体 Ti_{1-x}Nb_xB₂、Zr_{1-x}Ta_xB₂ 和 Zr_{1-x}Nb_xB₂ 的 TDOS 值在 E_F 处变高, 这也表明二硼化物固溶体的稳定性随 Ta 或 Nb 掺杂浓度 x 的增加而降低。总之, 二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的稳定性会随着 Ta 和 Nb 浓度的增加而降低, 这与上述形成能分析是一致的。此外, 固溶体的脆性或延展性也源于 E_F 处的 TDOS 值^[50]。随着 Ta 和 Nb 浓度的增加, (Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的费米能级处的 TDOS 值变高, 则金属性变强, 因此脆性降低。这也与上述 B/G 和 ν 结果一致。

3 结论

1) 随着掺杂浓度的增加, 二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的稳定性下降。

2) Ti_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的体积随着掺杂浓度的增加而增加, 这是因为 Ta 和 Nb 的原子半径大于 Ti。而 Zr_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 的体积变小, 这归因于 Ta 和 Nb 的原子半径比 Zr 小。

3) 二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 是机械稳定且脆性的材料。特别是, 添加 Ta 和 Nb 可以明显改善二硼化物固溶体的脆性和体积模量以及断裂韧性, 但维氏硬度会降低。

4) 二硼化物固溶体(Ti/Zr)_{1-x}(Ta/Nb)_xB₂ 在费米能级的态密度值随 x 的增加而增加, 这表明它们的稳定性会降低, 同时也表明金属性变强, 因此延展性会增强。

参考文献 References

[1] Upadhyaya K, Yan J M, Hoffman W P. *American Ceramic Society Bulletin*[J], 1997, 76(12): 51

[2] Squire T H, Marschall J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30(11): 2239

[3] Basu B, Raju G B, Suri A K. *International Materials Reviews*[J], 2006, 51(6): 352

[4] Randich E. *Thin Solid Films*[J], 1979, 63(2): 309

[5] Hwang Y, Lee J K. *Materials Letters*[J], 2002, 54(1): 1

[6] Chlup Z, Bača L, Halasová M *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(10): 2745

[7] Hamdad N, Benosman N, Bouhafis B. *Physica B: Condensed*

Matter[J], 2010, 405(2): 540

[8] Demirskiy D, Solodkyi I, Nishimura T *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(7): 4259

[9] Mediukh N R, Turchi P E A, Ivashchenko V I *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2017, 129: 82

[10] Malek O, Vleugels J, Vanmeensel K *et al.* *Procedia CIRP*[J], 2013, 6: 186

[11] Otani S, Aizawa T, Kieda N. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 475(1-2): 273

[12] Dorner A N, Barton D J, Zhou Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(4): 2880

[13] Liu S Y, Sun M, Zhang S X *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2021, 118(14): 141 903

[14] Liu S Y, Liu S Y, Li D J *et al.* *Physical Review B*[J], 2013, 88: 115 434

[15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14: 2717

[16] Hamann D R. *Physical Review B*[J], 1989, 40: 2980

[17] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54: 11 169

[18] Shao Qingsheng(邵庆生), Liu Shiyu(刘士余), Zhao Hui(赵辉) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2012, 61(4): 47 103

[19] Liu Shiyu(刘士余), Yu Dashu(余大书), Lv Yuekai(吕跃凯) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62: 177 102

[20] Liu S Y, Meng Y, Liu S Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(3): 1221

[21] Liu S Y, Meng Y, Liu S Y *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2017, 19(33): 22 190

[22] Liu S Y, Chen Q Y, Liu S Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 869

[23] Liu S Y, Shao Q S, Yu D S *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2013, 22: 17 702

[24] Xi Meng(席蒙), Shang Jiayang(尚家香). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2041

[25] Zhang Shuoxin(张硕鑫), Liu Shiyu(刘士余), Yan Dali(严达利) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2021, 70: 117 102

[26] Shang Jiayang(尚家香), Yu Xianyang(喻显扬). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57: 2380

[27] Born M, Misra R D. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*[J], 1940, 36(4): 466

[28] Voigt W. *Lehrbuch Der Kristallphysik*[M]. Leipzig: Teubner, 1928

[29] Reuss A, *Angew Z. Math Mech*[J], 1929, 9(1): 49

[30] Hill R. *Proc Phys Soc A*[J], 1952, 65: 349

[31] Green D J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993

- [32] Tian Y J, Xu B, Zhao Z H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 33: 93
- [33] Niu H Y, Niu S W, Oganov A R. *Journal of Applied Physics*[J], 2019, 125: 65 105
- [34] Broek D. *Elementary Engineering Fracture Mechanics, 3rd Edition*[M]. Hague: Martinus Nijhoff Publishers, 1982
- [35] Yang Weichun(杨维春), Xu Guiling(徐桂玲), Ma Junying(马军营). *Journal of Pingdingshan Teachers' College*(平顶山师专学报)[J], 2000, 15: 4
- [36] Spoor P S, Maynard J D, Pan M J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1997, 70: 1959
- [37] Fine M E, Brown L D, Marcus H L. *Scr Metall*[J], 1984, 18: 951
- [38] Shein I R, Ivanovskii A L. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2008, 20: 415 218
- [39] Shaffer P T B. *Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials-No. 1 Materials Index*[M]. New York: Springer, 1963
- [40] Duan Y H, Sun Y, Guo Z Z *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2012, 51: 112
- [41] Zhang X H, Luo X G, Han J C *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2008, 44: 411
- [42] Laura S, Stefano G, Cesare M *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 97
- [43] Samsonov G V, Vinitiskii I M. *Springer Handbook of Refractory Compounds*[M]. New York: Plenum Press, 1980
- [44] Zhang Yan, Jiang Zebin, Sun Shikuan *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(13): 3920
- [45] Alouani M, Albers R C, Methfessel M. *Physical Review B*[J], 1991, 43: 6500
- [46] Pugh S F. *Phil Mag Ser*[J], 1954, 45: 823
- [47] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A. *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*[M]. Kiev: Naukova Dumka, 1983: 60
- [48] Wang H Y, Xue F Y, Zhao N H *et al.* *Advances in Materials Research*[J], 2010, 150-151: 40
- [49] Jasinevicius R G, Pizani P S, Duduch J G. *Journal of Materials Research*[J], 2000, 15: 1688
- [50] Jhi S H, Ihm J, Louie S G *et al.* *Nature*[J], 1999, 399: 132

Structural Stability and Mechanical Properties of Metal Diborides Solid Solutions $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ from First-Principles

Liu Changming¹, Liu Shiyu^{1,2}, Liu Yanyu¹, Yan Dali¹, Yu Qian¹, Ren Haitao¹, Yu Bin¹, Li Dejun¹

(1. College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: First-principles calculations with supercell (SC) method and virtual crystal approximation (VCA) method were performed to study the formation energy, mixing energy, lattice constant, volume, elastic constants, melting points, elastic modulus, Vickers hardness, fracture toughness and density of states of $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions. The formation energy results show that the structural stability of the diboride solid solution of $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ decreases with the increase of the concentration of doped atoms. The volume of $\text{Ti}_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ increases with the increase of the concentration of doped atoms, because the atomic radii of Ta and Nb are larger than that of Ti. While the volume of $\text{Zr}_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ becomes smaller, since the atomic radii of Ta and Nb are smaller than that of Zr. Moreover, the diboride solid solutions of $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$ are mechanically stable and brittle materials. In particular, Ta and Nb dopants can significantly improve the brittleness, bulk modulus and fracture toughness of the solid solution $(\text{Ti}/\text{Zr})_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_x\text{B}_2$, but reduce their Vickers hardness.

Key words: first-principles; metal diborides; structural stability; mechanical properties

Corresponding author: Liu Shiyu, Ph. D., Associate Professor, College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, P. R. China, E-mail: shiyuliu@mail.tjnu.edu.cn