

新型三元层状硼化物 Cr_4AlB_4 的物相稳定性和力学行为分析

齐欣欣¹, 宋广平¹, 尹维龙¹, 王明福², 赫晓东¹,
郑永挺¹, 王荣国¹, 柏跃磊¹

(1. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150080; 2. 北京动力机械研究所, 北京 100074)

摘要: Cr_4AlB_4 是一种近期发现的三元层状硼化物 MAB 相陶瓷。该材料可形成具有保护性的氧化膜, 在高温结构材料领域有巨大应用潜力。本工作采用基于第一性原理的“线性优化法”和“键刚度”理论模型分别研究了 Cr_4AlB_4 的物相稳定性和力学行为。声子谱中没有虚频出现, 表明 Cr_4AlB_4 具有本征稳定性。而与其它 Cr-Al-B 系内的竞争相相比, Cr_4AlB_4 具有最低的能量, 表明其在热力学上也是稳定的。采用“键刚度”模型对化学键刚度的定量计算显示, Cr_4AlB_4 中 Cr 和 B 以及 B 和 B 原子之间形成了强共价键, 而 Cr 和 Al 原子则形成相对较弱的 Cr-Al(625 GPa)和 B-Al(574 GPa)键。 Cr_4AlB_4 可以看成是由强共价键紧密连接在一起的 Cr-B 结构单元, 被弱 Cr(B)-Al 键分割而成的层状结构, 与 MAX 相结构类似。 Cr_4AlB_4 具有类似于 MAX 相的高损伤容限和断裂韧性。

关键词: MAB 相; 密度泛函理论; 物相稳定性; 力学性能

中图分类号: TQ134 文献标识码: A

Analysis on Phase Stability and Mechanical Property of Newly-discovered Ternary Layered Boride Cr_4AlB_4

QI Xin-Xin¹, SONG Guang-Ping¹, YIN Wei-Long¹, WANG Ming-Fu², HE Xiao-Dong¹,
ZHENG Yong-Ting¹, WANG Rong-Guo¹, BAI Yue-Lei¹

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. Beijing Power Machinery Research Institute, Beijing 100074, China)

Abstract: As newly-discovered member of the MAB phases, Cr_4AlB_4 has much potential for high-temperature structural applications due to possible formation of a protective oxide scale. By use of “linear optimization procedure” and theoretical model of “bond stiffness” based on first-principle calculations, the phase stability and mechanical behavior of Cr_4AlB_4 were investigated. No imaginary frequencies in phonon dispersion indicate the intrinsic stability. The lower energy as compared with the set of other competing phases also shows the thermodynamic stability. Based on the quantitatively calculated bond stiffness by use of the model of “bond stiffness”, strong covalent bonding is present between Cr and B atoms as well as B and B atoms, while the Cr-Al (625 GPa) and B-Al (574 GPa) bond is relatively weak. It follows that Cr_4AlB_4 can be described as layered structure of strong covalently bonded Cr-B blocks interleaved by Al atomic planes where the bonding is relatively weak, similar to the well-known MAX phases, which demonstrates the similar damage tolerance and fracture toughness of Cr_4AlB_4 with the MAX phases.

Key words: MAB phases; density functional theory; phase stability; mechanical property

收稿日期: 2019-04-17; 收到修改稿日期: 2019-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(51972080); 黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD2017011); 中国博士后科学基金(2017T100230)
National Natural Science Foundation of China (51972080); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (ZD2017011); China Postdoctoral Science Foundation (2017T100230)

作者简介: 齐欣欣(1995-), 博士研究生. E-mail: 16S118138@stu.hit.edu.cn
QI Xin-Xin(1995-), PhD candidate. E-mail: 16S118138@stu.hit.edu.cn

通讯作者: 柏跃磊, 副教授. E-mail: baiyl@hit.edu.cn
BAI Yue-Lei, associate professor. E-mail: baiyl@hit.edu.cn

超高温陶瓷(Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs)凭借优良的高温性能在航空航天领域具有广阔的应用前景,其中二元硼化物更是具备了较好的综合性能^[1]。然而,二元硼化物的本征脆性和较差的抗氧化性是限制其实现应用的主要障碍。近二十年来,在二元碳化物、氮化物中插入主族原子形成的 $M_{n+1}AX_n$ 相化合物(M 为过渡金属元素, A 是 IIIA 或 IVA 主族元素, X 是 C 或 N, $n=1-3$)由于具备高断裂韧性、高损伤容限、良好的抗热震和抗氧化性能而备受人们关注^[2]。受 MAX 相的启发,在二元硼化物中插入单层或双层主族原子如 Al 原子也可形成被称为“MAB 相”的三元层状过渡金属硼化物^[3]。

大部分 MAB 相陶瓷早在 20 世纪 60 年代就已经被发现^[4-5],但直到 2013 年细致的结构和性能表征才陆续开展^[6]。2015 年 Ade 等^[3]合成出一系列的 MAB 相化合物单晶并对其结构和硬度进行了研究。而最近的研究工作显示 $MoAlB$ ^[7]和 Fe_2AlB_2 ^[8](典型的 MAB 相化合物)具有较高的断裂韧性和损伤容限以及良好的抗氧化性能,这对其潜在的结构应用极为重要。Cr-Al-B 系 MAB 相化合物在氧化过程中形成致密的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 氧化膜,具有良好的抗氧化性能,因而受到了广泛关注^[9-11]。具有不同晶体结构的 Cr_2AlB_2 、 Cr_3AlB_4 和 Cr_4AlB_6 很早就被发现^[12],该体系也是目前发现 MAB 相材料最多的体系。最近,一种新型的 MAB 相化合物 Cr_4AlB_4 在该体系中被发现^[13],其结构不同于之前发现的任何一种 MAB 相化合物。第一性原理研究工作预测了它的晶体结构、电子结构、化学键合、理论强度和以及热膨胀行为等^[14]。

对结构陶瓷来说,力学性能特别是损伤容限和断裂韧性对其工程应用极其关键。而晶体结构对材料的宏观力学行为具有重要影响。一般认为 MAX 相材料中的高损伤容限和高断裂韧性即来源于其层状结构和层间的弱化学键结合^[2]。由于目前尚不能制备高纯块体 Cr_4AlB_4 材料而无法对其力学行为进行实验表征,第一性原理方法具有成本低、效率高、可精确计算材料基态性质的优点,已被广泛应用于材料性能表征^[15-16],本工作采用第一性原理方法对 Cr_4AlB_4 的物相稳定性、压缩和力学行为进行分析,为深入理解和认识晶体结构对 MAB 相宏观行为的影响和进一步实验研究提供理论指导。

1 计算参数及模型设置

1.1 通用参数

本研究利用 VASP^[17]软件包计算 Cr_4AlB_4 的平

衡晶格常数和其它性能。电子和离子之间的作用选择 PAW 方法描述,其中 Cr 原子把 p 电子作为半芯态来处理, Cr、Al 和 B 原子选取的价电子分别为 $3p^63d^54s^1$ 、 $3s^23p^1$ 和 $2s^22p^1$ 。先选取不同的交换关联泛函包括广义梯度近似(GGA^[18]-PBE, RPBE^[19], PW91^[20])和局域密度近似(LDA)来寻找与实验值最接近的结果,对其它参数选取计算精度最好的交换关联函数进行计算。平面波矢的截断能选取为 450 eV,布里渊区 k 点积分采用 Monkhorst-Pack 方法,网格设定为 $13 \times 2 \times 13$ 。经测试,该截断能和 k 点网格使总能变化小于 1 meV/atom。计算态密度时, k 点网格加密设定为 $39 \times 6 \times 39$ 。结构优化所用的收敛判据为:离子弛豫过程中的总能量变化小于 10^{-5} eV,电子弛豫过程中总能变化小于 10^{-6} eV,作用于原子的力小于 0.01 eV/nm。

力常数矩阵和声子振动频率利用基于有限位移法的 PHONOPY 软件包计算得到,而其中的电子结构计算则由 VASP 完成。具体方法为:在 Cr_4AlB_4 晶胞中每个非等同原子上施加一套独立的小位移,然后通过电子结构计算得到原子间的 Hellmann-Feynman 作用力,进一步得到原子间的力常数矩阵。本文构造了一个 $2 \times 1 \times 2$ 超胞并采用 $7 \times 4 \times 7$ 的 k 点网格用于计算扰动原子产生的力。收敛条件是总能量的变化小于 10^{-8} eV

1.2 物相稳定性

本研究主要从本征稳定性和热力学稳定性角度研究 Cr_4AlB_4 的物相稳定性。本征稳定性指的是结构的吉布斯自由能对于小变形处于一个极小值附近。这是任何一个化合物或结构稳定存在的必要条件。在实际研究工作中,可以通过考察晶格动力学(声子)行为来加以确定;稳定结构中不应该出现负频率的振动模态,因为这意味着所研究的结构并不处于局域能量极小值。

热力学稳定性是指与体系中其它竞争相或者竞争相(结构)组合相比应处于能量最低状态。Dahlqvist 等^[21]提出了一种研究 MAX 相稳定性的方法:它利用线性规划法来寻找某一给定元素组成 b^M , b^A 和 b^B 结构中最稳定的竞争相组合(能量最低)。本文用该方法研究 MAB 相的稳定性,可用下式表示:

$$\min E_{\text{comp}}(b^M, b^A, b^B) = \sum_{i=1}^n x_i E_i \quad (1)$$

其中, x_i 和 E_i 分别是化合物 i 的数量和对应的能量,并且受线性规划最小值约束。考虑到质量守恒,则有:

$$x_i \geq 0, b^M = \sum_{i=1}^n x_i^M, b^A = \sum_{i=1}^n x_i^A, b^B = \sum_{i=1}^n x_i^B \quad (2)$$

对 Cr₄AlB₄, $b^M=4$, $b^A=1$, $b^B=4$ 。因此, 任一 MAB 相相对于所确定的最具竞争性相组成的形成焓可根据下式计算:

$$\Delta H_{\text{comp}} = E_{\text{MAB}} - \min E_{\text{comp}}(b^M, b^A, b^X) \quad (3)$$

根据形成焓 ΔH_{comp} 的正负来评估所研究化合物的热力学稳定性: 若 ΔH_{comp} 为正, 则所研究的 MAB 相不稳定; 反之, 则稳定。

1.3 “键刚度”模型

假设化学键在静水压力作用下的变形规律类似于弹簧而满足胡克定律, 其中刚度用于定量表征化学键强度。根据优化后的晶格参数和坐标可以很方便地计算原子间距离(键长, d)与静水压力 P 之间的关系。由于键强随原子间距离的增加而变弱, 所以相对键长 d/d_0 (d_0 为 0 GPa 的键长度)随 P 的变化用二阶多项式拟合, 该曲线的斜率定义为 $1/k$, 其中 k 是化学键刚度^[22]。

$$d/d_0 = C_0 + C_1P + C_2P^2 \quad (4)$$

$$k = \left| \frac{d(d/d_0)}{dP} \right|^{-1} = |C_1 + 2C_2P|^{-1} \quad (5)$$

其中 C_i ($i=0, 1, 2$) 是二阶多项式拟合系数。

1.4 二阶弹性常数和弹性模量

二阶弹性常数 c_{ij} 是通过对晶格进行六次有限变形后根据应力应变关系拟合来确定的。默认步长为 0.0015 nm。对于每个应变分量, 施加两个正(0.015, 0.003)和两个负(-0.015, -0.003)应变, 然后根据计算应力随应变的函数线性拟合确定弹性刚度。工程弹性常数包括体积模量(B), 剪切模量(G), 杨氏模量(E)和泊松比(μ)根据 Voigt 近似从二阶弹性常数确定^[23]。德拜温度(θ_D)的计算方法详见文献[24]。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

采用不同交换关联泛函(GGA-PBE、GGA-RPBE、

GGA-PW91、LDA)计算获得的平衡晶格参数如表 1 所示。LDA 所算出的晶格常数最小, 且明显小于实验值。需要指出的是, LDA 通常低估晶格常数。GGA 的计算结果与实验值较为接近, 但都小于实验值, 这与对 MoAlB 的计算结果并不相同^[25], 其中 RPBE 的计算结果与实验值最为接近(误差小于 1%), 故在之后的计算中均采用 RPBE。根据表 1 还可以发现随着 Al 层插入到 Cr-B 结构中, 晶格常数 a 和 c 由 CrB 的 0.2924 和 0.2911 nm 增加到 0.29334 和 0.29551 nm, 并且 Cr₄AlB₄ 与其它 Cr-Al-B 系 MAB 相具有相近的密度^[26]。实际上, 之前的结果也显示了 Cr-B 层片数的增加并不显著提高 Cr-Al-B 系 MAB 相的密度^[26]。

图 1 为 Cr₄AlB₄ 及 CrB 的晶体结构, 图中显示 Cr-B 层沿 b 轴方向被 Al 单原子层分离。换句话说, Cr₄AlB₄ 看作二元硼化物沿 b 轴方向插入单层铝原子而形成的。Cr₄AlB₄ 还可以描述为类似于 MAX 相的层状结构: 结合力较弱 Cr-Al 原子层与强共价键结合的 Cr-B 层交错堆叠。相邻原子之间的键长列于表 2(在图 1 中标记的相关原子), 并对二元化合物 CrB 的相应数据进行了比较。对于 Cr₄AlB₄, Cr-B 层与 CrB 具有类似的构型, B-B 键与 CrB 相比有轻微的扁平化, 在 Cr₄AlB₄ 中 B1-B2 和 Cr1-B2 键长分别为 0.1771 和 0.2180 nm(CrB 中分别为 0.17841 和 0.2212 nm)。而两层 Cr-B 之间的距离明显增加, Cr2-B3 的键长为 0.2288 nm。Cr₄AlB₄ 与其它已知的 Cr-Al-B 系 MAB 相明显不同的一点是其它 MAB 相 Cr 和 B 原子的构型取决于 Cr-B 层中的位置: 在边缘处, 构型与 CrB 相似, 在 Cr-B 层中, 原子采用 CrB₂ 的结构, B 原子形成平面的六方环^[26]。

2.2 物相稳定性分析

Cr₄AlB₄ 的声子色散曲线和态密度如图 2 所示。在声子谱中没有虚频出现, 这意味着 Cr₄AlB₄ 的吉布斯自由能对于小变形处于一个极小值附近, 表明其是本征稳定的。如图 2 所示, 14 THz 以上的高频

表 1 Cr₄AlB₄ 及 CrB 晶格参数及基本属性

Table 1 Lattice parameters and some basic property of Cr₄AlB₄ and CrB

	Lattice parameters				Internal coordinates					Density (g·cm ⁻³)	DOS at E_f (States·eV ⁻¹ · Unit cell ⁻¹)	Bulk modulus /GPa	Pressure deriva- tive	
	a /nm	b /nm	c /nm	V /nm ³	y_{Cr1}	y_{Cr2}	y_{Al}	y_{B1}	y_{B2}					
LDA	0.28766	1.8578	0.28867	0.15427	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PBE	0.29312	1.8923	0.29512	0.16370	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cr ₄ AlB ₄	GGA RPBE	0.29334	1.8963	0.29551	0.16439	0.2926	0.5875	0.5	0.3803	0.6720	5.64	7.031	234.16	4.55
	PW91	0.29197	1.8863	0.29435	0.16212	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Exp ^[13]	0.29343	1.8891	0.29733	0.16481	0.2936	0.5859	0.5	0.3839	0.6646	-	-	-	-
CrB	Cal ^[27]	0.2924	0.7836	0.2911	0.06670	-	-	-	-	-	6.25	-	-	-

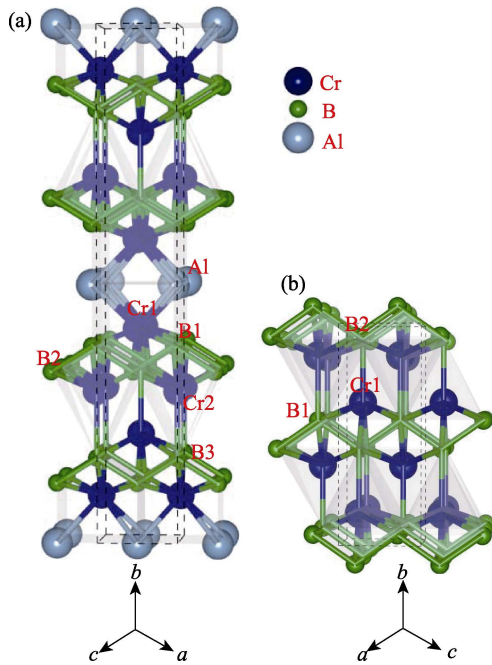


图 1 Cr_4AlB_4 (a)和 CrB (b)的晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of Cr_4AlB_4 (a) and CrB (b)
 Cr_4AlB_4 can be regarded as CrB with Al monolayer inserted along the b axis

声子态主要是由 B 原子的振动引起的, 而低频的晶格振动则主要归因于 Cr 和 Al 原子。B 原子的高频率是由于它的强化学键合和低原子质量。Cr 原子由于其高质量导致其具有较低的频率, 而相反地, 由于具有较弱的键合(尽管它的质量较低), Al 原子占据低频的相似范围。这与其它 Cr-Al-B 系 MAB 相的计算结果相似^[26]。

通过应用 Dahlqvist 等^[21]的方法来评估 Cr_4AlB_4 的热力学稳定性, 结果如表 3 所示。可以发现, Cr_4AlB_4 的 ΔH_{comp} 小于 0, 证明 Cr_4AlB_4 是热力学稳定的。值得注意的是, Cr_4AlB_4 的 ΔH_{comp} 小于 Cr_2AlB_2 的 ΔH_{comp} , 说明 Cr_4AlB_4 具有更高的热力学稳定性, 这也解释了在合成实验时, Cr_2AlB_2 的合成温度低于 Cr_4AlB_4 ^[13]。

2.3 可压缩行为与键刚度

通过研究材料的可压缩行为可以探究材料的各向异性、化学键合和高压稳定性等。因此, MAX 相的可压缩性一直是重要的实验^[28]和理论研究^[29]方向。基于密度泛函理论的第一性原理研究方法被广

表 2 Cr_4AlB_4 、 Cr_2AlB_2 以及二元硼化物 CrB 的键长和键刚度
Table 2 Bond length and bond stiffness in Cr_4AlB_4 , and Cr_2AlB_2 as well as binary borides CrB

	Cr_4AlB_4		Cr_2AlB_2		CrB		
	d/nm	k/GPa	d/nm ^[3]	k/GPa ^[26]	d/nm	d/nm ^[27]	k/GPa
Cr1-Al	0.2662	625	0.26443	617	-	-	-
Cr1-B1	0.2169	885	0.22014	813	0.21712	0.2158	917
Cr1-B2	0.2180	1190	0.21876	1149	0.2212	0.2200	1123
Cr2-B1	0.2224	1074	-	-	-	-	-
Cr2-B2	0.2187	840	-	-	-	-	-
Cr2-B3	0.2288	826	-	-	-	-	-
B1-B2	0.1771	1123	0.17616	1099	0.17841	0.1722	1149
Al-B1	0.2269	574	0.22765	571	-	-	-

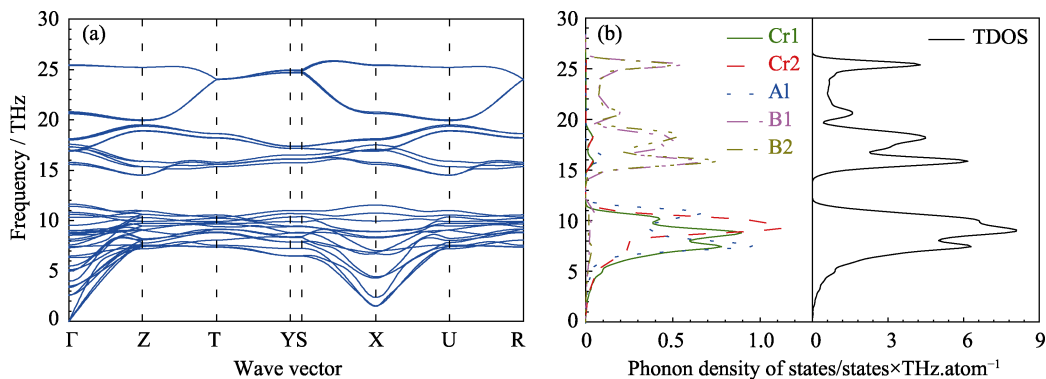


图 2 Cr_4AlB_4 沿高对称点方向的声子色散曲线(a)和态密度(b)
Fig. 2 Phonon dispersions (a) and density of state (b) of Cr_4AlB_4 along the high symmetry directions

表 3 Cr_4AlB_4 的形成焓 ΔH_{comp} , $\Delta H_{\text{comp}} < 0$ 的相以粗体表示
Table 3 Formation enthalpy ΔH_{comp} for Cr_4AlB_4 , phases with $\Delta H_{\text{comp}} < 0$ are in bold

Included phases	Compound	Most competing phases	$\Delta H_{\text{comp}}/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$
CrB, CrB₂, CrB₄, Cr₂B, Cr₅B₃, Cr₃B₄, Cr₂B₃, Cr₂Al, Cr₅Al₈, Cr₇Al₄₅, AlB₂, AlB₁₂, Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄, Cr₄AlB₆	Cr₄AlB₄	2CrB+Cr₂AlB₂	-0.2207
	Cr₂AlB₂ ^[26]	2CrB+Al	-0.0461

泛应用于研究高压下的体积模量、化学键合和相稳定性。图 3(a)显示了 Cr_4AlB_4 的晶胞体积随静水压力的变化关系, 该曲线可用 Birch-Murnaghan 方程^[30] (状态方程)表示:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (6)$$

式中, V 为晶胞体积, B_0 为体积模量, B'_0 为压力导数, V_0 为 0 GPa 时的晶胞体积。通过拟合该方程可获得 Cr_4AlB_4 的 B_0 及 B'_0 分别为 234 GPa 和 4.55。

表 2 列出了采用“键刚度”模型计算出的在 0 GPa 时化学键刚度。 Cr_4AlB_4 中刚度最低的键为 B1-Al 键(574 GPa)。Cr-B 键的强度与它们在 Cr-B 结构单元中的位置有关: 在层的边缘, Cr1 原子采用与 CrB 中相似的结构, 更接近于六个相邻的 B 原子。Cr1-B2 具有与 CrB 中相似的刚性, 并且是 Cr_4AlB_4 中刚度最大的键; 朝向 Cr-B 平板的中心位置, Cr-B

键变得更软。

为了进一步深入理解 Cr_4AlB_4 的化学键合, 本工作研究了它的态密度, 电荷密度分布和电荷转移情况, 如图 4、图 5 和表 4 所示。通过图 4 中 Cr_4AlB_4 的原子分波态密度可以看出在能级较低处(-13~-9 eV), 主要由 B1/2-2s 态组成, 表明 B-B 共价键的高强度。在较高能量下, B-2p 和 Cr-3d 的分波态密度在 -6 eV 至 -3.5 eV 的区域重叠, 具有重合峰, 表明这些轨道之间强烈的杂化。杂化区域的宽能量范围和高态密度则意味着相对较强的 Cr-B 共价键。在 -3.5 eV 和 -2 eV 之间, Al-p、B1-p 和 Cr1-p 轨道之间还有一个重叠区域, 这意味着在 Al 和 B1 之间及 Al 和 Cr1 具有弱的化学键。类似的, CrB 在 -6 eV 至 -3 eV 区域 B-2p 和 Cr-3d 轨道之间发成重叠, 意味着相对较强的 Cr-B 共价键。可见, DOS 的分析结果与键刚度模型的分析结果一致。

通过图 5 可以发现 B 原子与 B 原子之间存在明显的电荷堆积现象, 表明 B-B 键为较强的共价键。而 Cr 原子与 B 原子之间的电荷堆积情况却不完全相同, 其中 Cr1 原子与 B2 原子, 及 Cr2 原子与

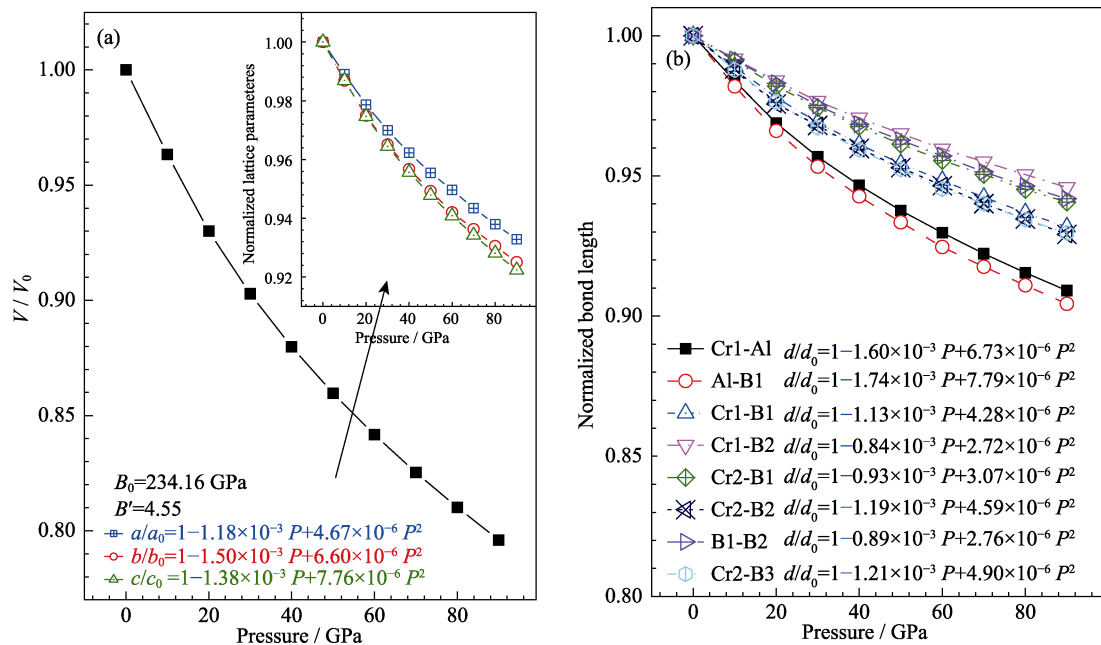
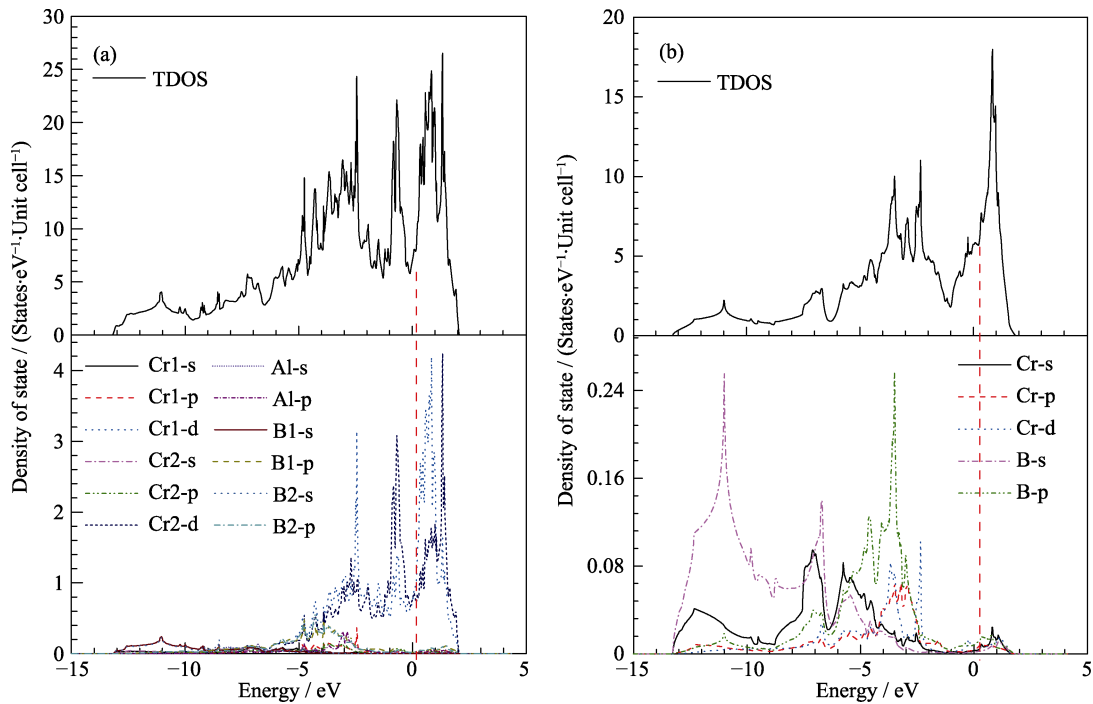
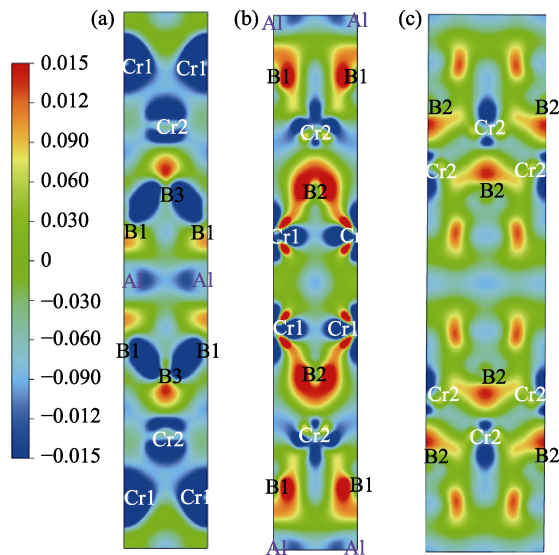


图 3 压力对 Cr_4AlB_4 的归一化体积 V/V_0 及归一化晶格常数 a/a_0 , b/b_0 和 c/c_0 (a) 和归一化键长 d/d_0 (b) 的影响
 Fig. 3 Pressure dependence of the normalized cell volume V/V_0 as well as the normalized lattice parameters a/a_0 , b/b_0 and c/c_0 of Cr_4AlB_4 (a) and the normalized bond length d/d_0 in Cr_4AlB_4 (b)

图 4 Cr_4AlB_4 (a) 和 CrB (b) 的态密度及分波态密度Fig. 4 Total and partial density of states of Cr_4AlB_4 (a) and CrB (b)图 5 Cr_4AlB_4 在 (001) (a)、(100) (b) 和 (101) (c) 平面上的差分电荷密度Fig. 5 Electron density difference maps on (001) (a), (100) (b) and (101) (c) planes of Cr_4AlB_4 表 4 Cr_4AlB_4 , Cr_2AlB_2 和 CrB 的贝德电荷分析Table 4 Bader charge analysis of Cr_4AlB_4 , Cr_2AlB_2 and CrB

Bader charge/e	Cr1	Cr2	Al	B1	B2
CrB	-0.79	-	-	0.78	-
Cr_2AlB_2 ^[26]	-0.37	-	-1.50	1.12	-
Cr_4AlB_4	-0.39	-0.76	-1.48	1.15	0.74

B1 原子之间电荷堆积最为强烈, 而 Cr2 原子与 B3 原子之间电荷堆积情况最弱, 这与 Cr-B 键刚度计

算结果(表 2)一致。对 Cr_4AlB_4 的 Bader 电荷分析表明在 Cr-B 层层间电荷转移情况与 CrB 相似, Cr 原子失去 0.76 个电子而 B 原子得到 0.74 个电子; 而在 Cr-B 层边缘, 由于 Al 原子的插入形成 Cr-Al 键和 B-Al 键, Cr 原子失去电子变少, 减为 0.39 个, B 原子得到电子变多, 增加到 1.15 个, 其中 Al 原子失去 1.48 个电子用于形成 Cr-Al 键和 B-Al 键(见表 4)。

对 MAX 相的研究表明较弱的 M-A 键在其非凡力学行为中扮演了关键角色, 如高断裂韧性和损伤容限、低硬度、微尺度塑性变形等^[31]。采用键刚度模型研究表明, 对包括 MAX 和 MAB 相的三元层状化合物陶瓷来说, 最弱化学键刚度与最强化学键刚度的比值与其宏观力学行为密切相关^[25]: 当该比值大于 1/2 时, 这类陶瓷材料表现出典型脆性陶瓷的低损伤容限和断裂行为, 如三元碳化物 $(\text{MC})_n\text{Al}_3\text{C}_2$ 和 $(\text{MC})_n\text{Al}_4\text{C}_3$ 陶瓷^[32]; 而当该比值小于 1/2 时, 这类陶瓷则表现出高损伤容限和高断裂韧性, 如 MoAlB 和典型的 MAX 相陶瓷^[33-34]。

如表 2 所示, Cr_4AlB_4 中刚度最低的键为 B1-Al 键和 Cr-Al 键, 与 MAX 相的 M-A 键相似。其中 B1-Al 键(574 GPa)和 Cr1-Al 键刚度(625 GPa)分别是最强的 Cr1-B2 键刚度(1190 GPa)的 0.48 和 0.52 倍。因此可以预见, MAX 相中存在的反常力学行为也应该存在于 Cr_4AlB_4 中。最近对 MoAlB 的理论工作也得出了类似的结论^[25], 并且与在实验观察到的高损伤容限一致^[7]。

表 5 Cr_4AlB_4 的二阶弹性常数(c_{ij}/GPa)、体积模量(B/GPa)、剪切模量(G/GPa)、杨氏模量(E/GPa)、泊松比(μ)和德拜温度(θ_D/K)
 Table 5 The calculated second-order elastic constants (c_{ij}/GPa), shear moduli (G/GPa), bulk moduli (B/GPa), Young's moduli (E/GPa), Poisson ratio (μ), and Debye temperature (θ_D/K) of Cr_4AlB_4

Compound	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{22}	c_{23}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	G	B	G/B	E	μ	θ_D/K
Cr_4AlB_4	594	112	126	472	120	467	185	176	231	194	245	0.79	460	0.19	923
Cr_2AlB_2 ^[26]	505	101	111	410	109	437	158	162	209	174	221	0.79	414	0.19	892
MoAlB ^[25]	327	143	150	313	128	384	187	156	166	142	207	0.66	347	0.22	675
CrB	495	165	165	581	147	579	220	220	265	219	289	0.78	525	0.2	963
Cr_2AlC ^[23]	396	117	156	—	—	382	173	—	—	146.9	225.8	—	357.7	0.236	774

2.4 弹性性能

晶体的弹性刚度决定了其对平衡位置附近的应变(或应力)的响应, 表 5 为 Cr_4AlB_4 的二阶弹性常数及工程弹性性能, 并将其与 MAB 相 Cr_2AlB_2 、 MoAlB , 二元硼化物 CrB 和 MAX 相化合物 Cr_2AlC 进行对比。 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 分别表示对主应变 ε_{11} 、 ε_{22} 和 ε_{33} 具有的正变形阻力。 c_{11} 具有最大值(594 GPa), c_{22} 具有最小值(472 GPa)。这与可压缩性的研究结果一致(图 3)。其原因是由于 B-B 键的高刚性, 具有最大弹性常数方向应平行于 B-B 锯齿形/六角形链, 对应 Cr_4AlB_4 的 a 轴方向。

同 CrB 相比, Cr_4AlB_4 的 c_{11} 略大而 c_{22} 、 c_{33} 略小, 其原因是 Cr_4AlB_4 的 a 轴方向为较强的 B-B 共价键(1123 GPa)折叠方向, 而 CrB 为 c 轴方向。若选取相同方向, CrB 的二阶弹性常数大于 Cr_4AlB_4 , 因为较弱的 Cr-Al 键(625 GPa)和 B-Al 键(574 GPa)使其弹性常数减小。 Cr_4AlB_4 的剪切变形值 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} 与 CrB 相比也略有减小。与 MAB 相的 Cr_2AlB_2 相比, Cr_4AlB_4 的二阶弹性常数较大, Cr_2AlB_2 为单层的 Cr-B 层, 而 Cr_4AlB_4 为双层, Cr-B 层具有较高的刚度。

表 5 还列出了 Cr_4AlB_4 的工程弹性常数, 包括泊松比(μ)和体积模量(B), 杨氏模量(E)和剪切模量(G), 根据弹性常数 c_{ij} 计算。 Cr_4AlB_4 的体积模量(B), 杨氏模量(E)和剪切模量(G)高于同为 MAB 相的 Cr_2AlB_2 和 MoAlB , 但低于二元硼化物 CrB。此外, Cr_4AlB_4 与 Cr_2AlB_2 及 CrB 有着相近的泊松比, Cr_2AlC 明显高于三者。 G/B 比通常用于描述材料的延展性或脆性, 低 G/B 表示较好的延展性, 根据 Pugh 标准划分临界值为 0.57^[35]。 Cr_4AlB_4 的 G/B 比值为 0.79, 大于 0.57 表明其属于脆性材料, 硬度较高。但对大部分三元层状化合物 MAX 相及 MAB 相的分析并不可靠, 例如对 MoAlB 的分析中, 其 G/B 较高但仍具有较好的损伤容限^[25]。随着 Al 原子的插入, 德拜温度显著降低。德拜温度对应于晶格振动的最高频率, 这实际上是晶体键合强弱的反映。这表明 Cr_4AlB_4 中的平均键合应弱于 CrB, 并具有较大的热膨胀。

3 结论

本研究采用基于第一性原理的“线性优化法”和“键刚度”理论模型分别研究了 Cr_4AlB_4 的物相稳定性和力学行为。

1) Cr_4AlB_4 在声子谱中并未出现虚频, 表明其具有本征稳定性。且高频的声子频率几乎被 B 原子占据, 而 Cr 和 Al 声子态的频率总是在较低位置。

2) Cr_4AlB_4 与其他 Cr-Al-B 系竞争相比, 具有最低能量, 处于热力学稳定状态。

3) 较强的 B-B 共价键导致了 Cr_4AlB_4 可压缩行为的各向异性, 其中 a 轴的抗压能力最好, c 轴的抗压能力最差。

4) Cr_4AlB_4 中刚度最低的键为最强键的 0.48 倍, 因此本文预测 Cr_4AlB_4 中也具有类似 MAX 相的高损伤容限和断裂韧性。

5) 随着 Al 原子插入 CrB 形成 Cr_4AlB_4 , 弹性常数略有降低。德拜温度显著降低则表明晶体键合的减弱。

参考文献:

- [1] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1347–1364.
- [2] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, **28**(1): 201–281.
- [3] ADE M, HILLEBRECHT H. Ternary borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : the first members of the series $(\text{CrB}_2)_n\text{CrAl}$ with $n = 1, 2, 3$ and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(13): 6122–6135.
- [4] JEITSCHKO W. The crystal structure of Fe_2AlB_2 . *Acta Crystallographica*, 1969, **25**(1): 163–165.
- [5] NOWOTNY H, ROGL P. Ternary Metal Borides. Berlin Heidelberg: Springer, 1977: 413–438.
- [6] TAN XIAOYAN, CHAI PING, THOMPSON COREY M, *et al.* Magnetocaloric effect in AlFe_2B_2 : toward magnetic refrigerants from earth-abundant elements. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(25): 9553–9557.
- [7] KOTA S, ZAPATA-SOLVAS E, LY A, *et al.* Synthesis and charac-

- terization of an alumina forming nanolaminated boride: MoAlB. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 26475.
- [8] LI NING, BAI YUELEI, WANG SHUAI, *et al.* Rapid synthesis, electrical, and mechanical properties of polycrystalline Fe₂AlB₂ bulk from elemental powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(10): 4407–4411.
- [9] KADAS K, IUSAN D, HELLSVIK J, *et al.* AlM₂B₂ (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni): a group of nanolaminated materials. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2017, **29**(15): 155402.
- [10] ZHOU YANCHUN, XIANG HUIMIN, DAI FUZHI, *et al.* Electrical conductive and damage-tolerant nanolaminated MAB phases Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄ and Cr₄AlB₆. *Materials Research Letters*, 2017, **5**(6): 1–9.
- [11] DAI FUZHI, FENG ZHIHAI, ZHOU YANCHUN. Easily tiltable B Al B linear chain: the origin of unusual mechanical properties of nanolaminated MAB phases (CrB₂)_nCrAl. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **723**: 462–466.
- [12] CHABAN N F, KUZ'MA YU B. Cheminform abstract: Ternäre systeme Cr-Al-B und Mn-Al-B. *Chemischer Informationsdienst*, 1974, DOI: 10.1002/chin.197404029.
- [13] ZHANG HAIMING, DAI FU-ZHI, XIANG HUIMIN, *et al.* Crystal structure of Cr₄AlB₄: a new MAB phase compound discovered in Cr-Al-B system. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(4): 530–534.
- [14] DAI FUZHI, ZHANG HAIMING, XIANG HUIMIN, *et al.* Theoretical investigation on the stability, mechanical and thermal properties of the newly discovered MAB phase Cr₄AlB₄. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, DOI: 10.1016/j.jmst.2019.01.017.
- [15] LIU BIN, LIU YUCHEN, ZHU CHANGHUA, *et al.* Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35**(5): 833–851.
- [16] LIU YUCHEN, COOPER VALENTINO R, WANG BANGHUI, *et al.* Discovery of ABO₃ perovskites as thermal barrier coatings through high-throughput first principles calculations. *Materials Research Letters*, 2019, **7**(4): 145–151.
- [17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [19] HAMMER B, HANSEN L B, NORSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(11): 7413–7421.
- [20] PERDEW JOHN P, CHEVARY J A, VOSKO S H, *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, **46**(11): 6671–6687.
- [21] DAHLQVIST M, ALLING B, ROSÉN J. Stability trends of MAX phases from first principles. *Physical Review B*, 2010, **81**(22): 220102.
- [22] BAI YUELEI, HE XIAODONG, SUN YUE, *et al.* Chemical bonding and elastic properties of Ti₃AC₂ phases (A=Si, Ge, and Sn): a first-principle study. *Solid State Sciences*, 2010, **12**(7): 1220–1225.
- [23] SUN ZHIMEI, LI SA, AHUJA RAJEEV, *et al.* Calculated elastic properties of M₂AlC (M=Ti, V, Cr, Nb and Ta). *Solid State Communications*, 2004, **129**(9): 589–592.
- [24] ANDERSON ORSON L. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**(7): 909–917.
- [25] BAI YUELEI, QI XINXIN, DUFF ANDREW, *et al.* Density functional theory insights into ternary layered boride MoAlB. *Acta Materialia*, 2017, **132**: 69–81.
- [26] BAI YUELEI, QI XINXIN, HE XIAODONG, *et al.* Phase stability and weak metallic bonding within ternary-layered borides CrAlB, Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄, and Cr₄AlB₆. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(6): 3715–3727.
- [27] CHONG XIAOYU, JIANG YEHUA, ZHOU RONG, *et al.* Elastic properties and electronic structures of Cr_xB_y as superhard compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **610**: 684–694.
- [28] ONODERA A, HIRANO H, YUASA T, *et al.* Static compression of Ti₃SiC₂ to 61 GPa. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(25): 3782–3784.
- [29] WANG JIEMIN, ZHOU YANCHUN. *Ab initio* investigation of the electronic structure and bonding properties of the layered ternary compound Ti₃SiC₂ at high pressure. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, **15**(12): 1983–1991.
- [30] FRANCIS BIRCH. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 1947, **71**(11): 809–824.
- [31] BARSOUM W MICHEL. Mechanical Properties: Ambient Temperature. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley, 2013.
- [32] BAI YUELEI, DUFF ANDREW, JAYASEELAN DANIEL DONI, *et al.* DFT predictions of crystal structure, electronic structure, compressibility, and elastic properties of Hf-Al-C carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(10): 3449–3457.
- [33] BAI YUELEI, HE XIAODONG, WANG RONGGUO, *et al.* An *ab initio* study on compressibility of Al-containing MAX-phase carbides. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114**(17): 173709.
- [34] WANG CHANGYING, HAN HAN, ZHAO YUANYUAN, *et al.* Elastic, mechanical, electronic, and defective properties of Zr-Al-C nanolaminates from first principles. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(2): 756–772.
- [35] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine*, 2009, **45**(367): 823–843.