

单轴压缩下 Ti_3B_4 的力学、电学性能及变形机制的第一性原理研究*

李君¹⁾³⁾ 刘立胜²⁾³⁾ 徐爽^{1)3)†} 张金咏²⁾

1) (武汉理工大学, 新材料力学理论与应用湖北省重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

3) (武汉理工大学, 先进材料制造装备与技术研究院, 武汉 430070)

(2019年8月5日收到; 2019年12月9日收到修改稿)

Ti_3B_4 作为一种重要的钛硼化合物, 被广泛应用于工业生产和国防军事中. 但是有关 Ti_3B_4 在外载荷下的变形行为却鲜有报道, 这在很大程度上限制了它的应用. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Ti_3B_4 在不同方向单轴压缩下的力学行为、电子结构以及变形机制. 结果表明, 在不同方向单轴压缩下, Ti_3B_4 的变形行为表现出很强的各向异性. a 轴压缩下, 层内 Ti-Ti 键减弱使 Ti_3B_4 承载能力降低, 最终层间 Ti-Ti 键和沿 b 轴 B-B 键断裂造成压缩应力突降; b 轴压缩下, 层内 Ti-B 键减弱和层间 Ti-B 键增强导致 Ti_3B_4 承载能力逐渐降低, B-B 键断裂导致结构破坏; c 轴压缩下, 层内 Ti-B 键断裂和层间 Ti-B 键形成使结构稳定性降低. 由态密度分布可知, 在单轴压缩下, 变形后的 Ti_3B_4 仍然呈现金属性, 但是其共价性能降低. 通过讨论 Ti_3B_4 在不同方向单轴压缩下的力学行为与微观变形机制可以为改善其宏观性能提供一定的理论指导.

关键词: Ti_3B_4 , 第一性原理方法, 力学性质, 变形机制

PACS: 31.15.E-, 62.20.-x, 62.20. M-

DOI: 10.7498/aps.69.20191194

1 引言

硼化钛是一类典型的类金属陶瓷化合物, 具有高熔点、高硬度、良好的导电性以及低电阻率等优点, 被广泛地用于制作高温坩埚、切削刀具等, 同时又是良好的电极材料以及装甲防护材料等^[1-3]. 在钛硼化合物中, 人们已经证明存在三种稳定的结构: TiB_2 , Ti_3B_4 和 TiB ^[4,5], 其中由于 TiB_2 具有高弹性模量 ($E = 565$ GPa)、高硬度 ($Hv = 25$ GPa)、优良的耐磨性和导电性^[2], 因此迄今为止, 有大量科研人员利用试验方法或者计算手段对 TiB_2 的基

本材料性质和力学行为进行了研究^[6-22]. 对于 TiB , 由于其具有良好的微观结构和力学性能, 被广泛地用作金属基复合材料的增强体^[23,24], 因此在近年来也备受关注^[8-11,25,26]. 然而对于 Ti_3B_4 , 作为钛硼化合物的中间相, 虽然其强度和硬度介于 TiB_2 和 TiB 之间, 被广泛用于工业生产和军事防护中^[10,11,27], 但是有关其力学行为, 尤其是在外载荷下的变形行为却鲜有报道.

目前, 一些研究人员分析了 Ti_3B_4 的基本材料性质, 包括弹性性质、电子结构和热力学特性等, 发现 Ti_3B_4 的弹性模量和硬度仅次于 TiB_2 , 而高于 TiB ^[10,11,27]. 接着, 他们进一步研究了静水压力

* 国家自然科学基金 (批准号: 51521001, 51502220, 11402183, U1230107, 51974217) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: WUT: 2017IA002, WUT: 2018-III-071GX, WUT: 2019-YB-032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xu_shuang@whut.edu.cn

和温度等因素对 Ti_3B_4 的力学、热力学性质以及变形行为的影响^[10,11,28]. 研究表明, 随着静水压力增加, Ti_3B_4 的弹性模量、体积模量、各向异性以及德拜温度都随之增加且几乎线性变化, 但是电子结构却没有显著改变. 值得注意的是, 在静水压力下, 与 TiB_2 和 TiB 类似, Ti_3B_4 结构一直保持稳定, 没有发生结构相变或者破坏. 然而, 作为一种工业类金属陶瓷, 在实际应用中, 钛硼化合物常常处于非常复杂的应力状态, 因此研究非静水压力条件下钛硼化合物的变形行为及内在机制尤为重要.

众所周知, 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 是计算材料物理性质以及变形机理的最精确的方法之一^[10–14,27–35]. 基于此, 少数研究人员利用基于 DFT 的第一性原理方法分析了 TiB_2 和 TiB 在单轴载荷和剪切载荷下的变形行为^[12–14]. Zhang 等^[12] 计算了 TiB_2 , ZrB_2 和 HfB_2 的拉伸强度和剪切强度, 结果表明 TiB_2 在 (0001) 滑移面的剪切强度最弱. Cheng 和 Li^[13] 分析了温度对 TiB_2 , ZrB_2 和 HfB_2 拉伸强度的影响, 发现随着温度增加, 其拉伸强度在初始阶段几乎保持不变, 随后线性降低, 与弹性模量的变化类似. Sun 等^[14] 分析了 TiB_2 在单轴载荷下的变形行为并讨论了其各向异性, 结果表明 TiB_2 的压缩强度要远高于拉伸强度, 同时反键态的出现是导致 TiB_2 结构稳定性降低的主要原因. Li 等^[29] 通过分析 TiB 在不同方向单轴压缩载荷下的变形行为, 重点讨论了 TiB 的各向异性. 而对于 Ti_3B_4 , 人们对其在外载荷下, 尤其是非静水压力下的力学行为和变形机制的认识仍然有限. 因此, 开展相关研究工作十分必要.

本文采用基于 DFT 的第一性原理方法, 研究了 Ti_3B_4 在不同方向单轴压缩下的力学行为、电子结构以及变形机制, 重点比较讨论了 Ti_3B_4 的各向异性行为. 深入分析 Ti_3B_4 结构在外载荷下的微观变形机理, 对于提高其宏观力学性能, 以及设计合成具有优良特性的钛硼复合材料具有一定的指导意义.

2 计算方法及模型

Ti_3B_4 晶体属于正交晶系, 空间群为 71 ($Immm$), 利用 X 射线粉末衍射试验可以确定其晶格常数 $a_0 = 3.259 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.73 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.032 \text{ \AA}$ ^[5],

其中 6 个钛 (Ti) 原子和 8 个硼 (B) 原子分别占据 Ti(1) (0.5, 0.5, 0), Ti(2) (0, 0.18, 0) 和 B(1) (0, 0.375, 0), B(2) (0, 0.444, 0.5) 格位. Ti_3B_4 的晶体结构如图 1 所示. 图 1(a) 为 Ti_3B_4 的单胞结构, 可以看出 Ti_3B_4 是由两种不同的层状子结构组成的共生结构, 其中一层为 B 原子组成的六边形子结构, 另一层为 Ti 原子组成的子结构. Ti_3B_4 的超胞结构如图 1(b) 所示, 其中 B 原子组成的六边形结构沿着 c 轴方向重复排列. Ti_3B_4 的化学键可以分为几类^[28]: 1) 沿 b 轴方向的 B-B 键, 即 B1—B2 键; 2) 偏离 b 轴的 B—B 键, 即 B1—B3 键; 3) 层内的 Ti—Ti 键, 即 Ti1—Ti2 键, 该化学键与 b 轴夹角约为 30° ; 4) 层间的 Ti—Ti 键, 即 Ti1—Ti3 键; 5) 层内的 Ti—B 键, 即 Ti1—B1 键和 Ti1—B3 键等^[17,26,28].

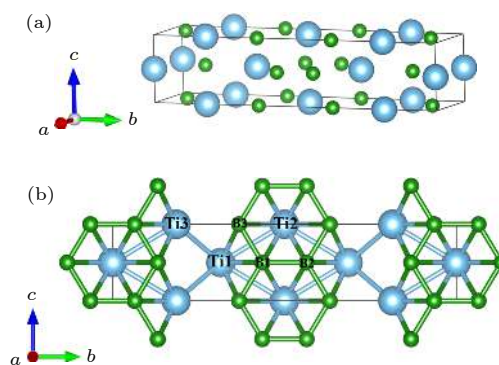


图 1 Ti_3B_4 的晶体结构 (a) 单晶胞结构; (b) 超晶胞结构. 其中蓝色原子为 Ti 原子, 绿色原子为 B 原子

Fig. 1. The crystal structure of Ti_3B_4 : (a) The unit cell; (b) the supercell. The blue balls in the figure denote the Ti atoms, and the green balls refer to the B atoms.

本文采用基于 DFT 的 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP)^[36–38] 进行了第一性原理计算. 选取了广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 作为交换关联函数, 投影缀加波 (projected augmented wave, PAW) 作为赝势来描述离子实和价电子之间的相互作用, 其中 Ti 原子和 B 原子的价电子构型分别为 $3s^23p^63d^24s^2$ 和 $2s^22p^1$. 为了同时保证计算效率和准确性, 首先利用上述 Ti_3B_4 的试验晶格常数^[5] 进行了收敛性测试, 确定 k 点网格为 $13 \times 3 \times 13$, 平面波截断能为 600 eV. 在结构优化过程中, Ti_3B_4 的原子位置、晶胞体积以及晶胞形状都得到了充分弛豫. 优化后 Ti_3B_4 的晶格常数为 $a_0 =$

3.255 Å, $b_0 = 13.729$ Å, $c_0 = 3.035$ Å, 其原子键长度为: 1) 沿 b 轴方向的 B—B 键长为 1.767 Å; 2) 偏离 b 轴的 B—B 键长为 1.777 Å; 3) 层内的 Ti—Ti 键长为 2.962 Å; 4) 层间的 Ti—Ti 键长为 2.848 Å; 5) 层内的 Ti—B 键的平均长度为 2.374 Å, 与前人的计算结果保持一致^[10,11,28].

为了研究 Ti_3B_4 在非静水压力下的变形行为, 本文基于优化后的 Ti_3B_4 晶体结构, 分别沿着 a 轴、 b 轴和 c 轴施加了单轴压缩应变, 其中应变增量为 1%. 在每个应变水平下, 除加载方向外, 其余五个应力分量完全弛豫, 并且将弛豫后应力大小控制在 0.1 GPa 以下. 此外, 为了保证加载的连续性与准确性, 在加载过程中, 需将前一步优化弛豫后的晶体结构作为下一步加载的初始结构.

3 计算结果分析与讨论

3.1 应力-应变曲线

图 2 所示为 Ti_3B_4 在单轴压缩下的应力-应变曲线. 在 a 轴压缩下, 当压缩应变小于 0.14 时, 压缩应力几乎线性增加. 接着, 压缩应力单调增加到最大值 77.9 GPa ($\epsilon = 0.24$), 但是增加速率明显减小. 当压缩应变 $\epsilon = 0.25$ 时, 压缩应力突降至 19.0 GPa. 为了详细分析 Ti_3B_4 在该突变点附近的变形行为, 在压缩应变 $\epsilon = 0.24$ —0.25 之间以 0.2% 作为应变增量进行了加载. 结果表明, 压缩应力在 $\epsilon = 0.242$ 时突降至最小值 16.6 GPa, 说明此时结构发生破坏. 当沿着 b 轴加载时, 压缩应力首先几乎线性增加至 82.97 GPa ($\epsilon = 0.13$). 然后随着压缩应变增加, 压缩应力虽然单调增加至最大值 97.0 GPa ($\epsilon = 0.19$), 但是其增加速率明显减小. 接着, 压缩应力依旧保持连续变化但是开始下降, 表明结构虽然开始发生破坏但仍然可以继续承载. 当压缩应变 $\epsilon = 0.268$ 时, 压缩应力从 78.2 GPa 突降至 30.5 GPa, 表明结构完全破坏. 在 c 轴压缩下, 当压缩应变小于 0.12 时, 应力几乎线性增加. 然后压缩应力发生小幅波动并在 $\epsilon = 0.15$ 时达到最大值 82.2 GPa, 此时结构稳定性降低. 随着压缩应变进一步增加, Ti_3B_4 结构处于不稳定状态, 承载能力逐渐降低.

以上结果表明, Ti_3B_4 在 a 轴、 b 轴和 c 轴单轴压缩下的最大应力分别为 77.9、97.0 和 82.2 GPa, 说明 Ti_3B_4 在 b 轴方向的抗压能力最强. 与试验结

果相比^[27], 本文计算得到的压缩应力值要大得多, 这主要有两个原因: 1) 本文计算所采用的模型为完美的 Ti_3B_4 单晶, 忽略了空位和位错等缺陷的影响, 而这在试验中几乎是不可能实现的; 2) 第一性原理计算是在绝热环境下进行的, 而实验通常是在室温条件下. 由图 2 可以看出, 在单轴压缩下, Ti_3B_4 的力学行为发生了显著的改变, 并且当沿着不同方向加载时, 它的变形行为也不尽相同, 反映出 Ti_3B_4 晶体具有很强的各向异性. 为了深入分析 Ti_3B_4 在单轴压缩下的力学行为和变形机制, 本文利用电子局域函数 (electron localization function, ELF)^[39,40] 进一步研究了 Ti_3B_4 的微观结构变化. ELF 可以用来表征电子的局域化分布特征, 其优点是无需计算局域分子轨道, 计算量相对较小.

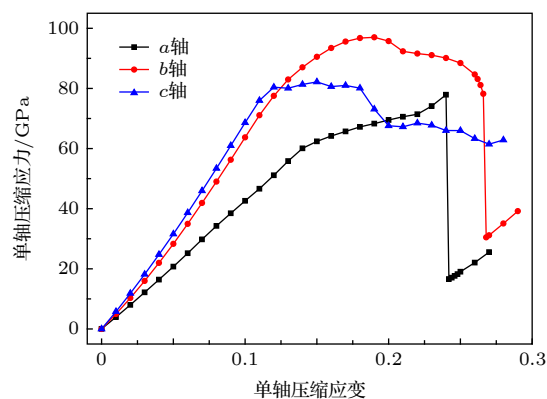


图 2 Ti_3B_4 晶体在单轴压缩载荷下的应力-应变曲线

Fig. 2. The stress-strain relationship of Ti_3B_4 under uniaxial compressions.

3.2 微观结构变化

1) a 轴单轴压缩

Ti_3B_4 在 a 轴压缩下的结构和 ELF 分布变化情况如图 3 所示. 图 3(a) 所示为 Ti_3B_4 的初始结构. 随着压缩应变增加, Ti_3B_4 发生均匀变形, 导致压缩应力几乎线性增加 (见图 2), 说明此时结构处于弹性变形阶段, 结构与 ELF 分布图变化不明显, 如图 3(b) 所示. 然而, 随着压缩应变增加, 层内 Ti3—Ti4 键长度也逐渐增大, 表明层内 Ti3—Ti4 原子间相互作用逐渐减弱甚至可以忽略 (见图 4). 在此过程中, Ti_3B_4 结构发生了一定程度的扭曲, 如图 3(c) 所示. 虽然 Ti_3B_4 仍然可以继续承载, 但是承载能力降低, 导致后续压缩应力虽仍然保持单调

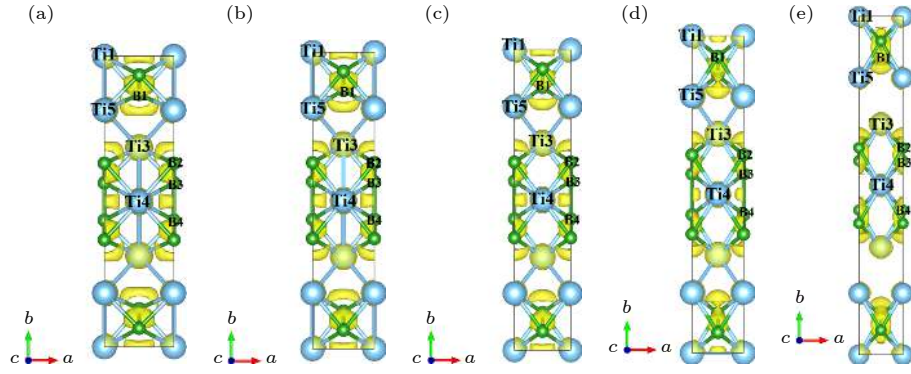


图 3 a 轴压缩时不同应变下 Ti_3B_4 晶体的结构和 ELF 分布图 (a) $\epsilon = 0.00$; (b) $\epsilon = 0.10$; (c) $\epsilon = 0.15$; (d) $\epsilon = 0.24$; (e) $\epsilon = 0.242$
 Fig. 3. The structural and ELF at various strains under a -axis uniaxial compression: (a) $\epsilon = 0.00$; (b) $\epsilon = 0.10$; (c) $\epsilon = 0.15$; (d) $\epsilon = 0.24$; (e) $\epsilon = 0.242$.

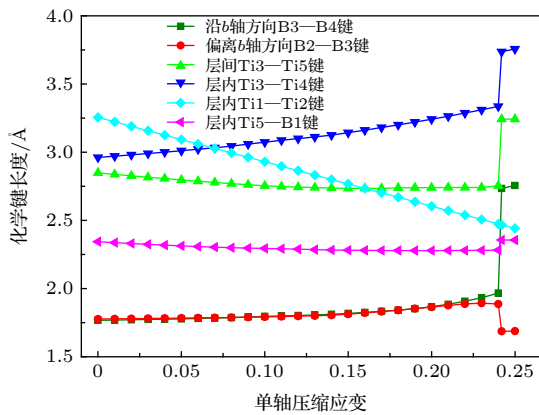


图 4 Ti_3B_4 晶体在 a 轴压缩下化学键长度变化

Fig. 4. Variation of bond lengths as a function of a -axis uniaxial compressive strain.

递增但增加速率明显降低 (见图 2). 当压缩应变增加到 0.24 时 (见图 3(d)), 结构依然保持亚稳定状态, 此时压缩应力达到最大值 77.9 GPa. 当压缩应变 $\epsilon = 0.242$ 时, 如图 4 所示, 层间 Ti—Ti 键和沿 b 轴方向 B—B 键长度突然增大, 其中层间 Ti3—Ti5 键长度由 2.75\AA ($\epsilon = 0.24$) 突然增大至 3.24\AA , 表明 Ti3—Ti5 键断裂. 为了进一步说明 B—B 键的变化, 图 5 给出了 Ti_3B_4 在 (100) 晶面上的 ELF 图, 其中数值表示 ELF 值, 可以发现 B—B 键的 ELF 值由 $0.79(\epsilon = 0.24)$ 突降为 $0.46(\epsilon = 0.242)$, 表明沿 b 轴方向 B—B 共价键发生断裂. 层间 Ti—Ti 键和沿 b 轴方向 B—B 键的断裂 (见图 3(e)) 使 Ti_3B_4 完全破坏, 无法继续承载, 导致压缩应力突然下降至 16.61 GPa.

2) b 轴单轴压缩

图 6 所示为 Ti_3B_4 在 b 轴压缩下的结构和 ELF 分布变化图. 当压缩应变小于 0.13 时 (见图 6(a)),

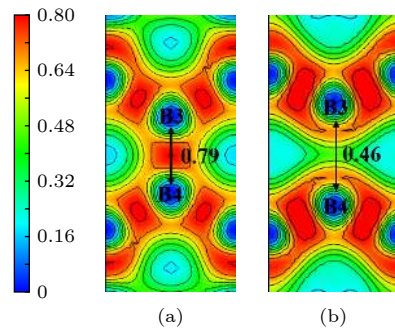


图 5 a 轴压缩时临界应变下 Ti_3B_4 晶体 (100) 晶面 ELF 分布图 (a) $\epsilon = 0.24$; (b) $\epsilon = 0.242$

Fig. 5. The ELF at critical strains of (100) crystal plane in Ti_3B_4 structure under a -axis uniaxial compression: (a) $\epsilon = 0.24$; (b) $\epsilon = 0.242$.

Ti_3B_4 晶体结构保持完整并均匀变形, 表明其处于弹性变形阶段. 接着, 随着压缩应变增加, Ti_3B_4 结构原子间化学键发生变化, 导致结构逐步发生扭曲. 如图 7 所示, 层间 Ti2—B3 键长度逐渐减小, 而层内 Ti1—B1 键长度则逐渐增加, 表明层间 Ti—B 化学键逐渐增强, 而层内 Ti-B 原子间相互作用逐渐减弱直至可以忽略. [28] 为了清楚说明 Ti-B 原子间相互作用, 本文同时考虑了 Ti-B 的 Mulliken 布居 [41]. Mulliken 布居可以用来表示电荷在各组成原子之间的分布情况, 正值表示为成键态, 负值表示为反键态. 同时数值的大小可以表示化学键的共价性质和离子性质, 数值为 0 表示为纯离子键, 数值为 1 表示为纯共价键, 数值越大表明该化学键的共价性越强 [41]. 当 $\epsilon = 0.10$ 时, 层内 Ti1-B1 键和层间 Ti2—B3 键的 Mulliken 布居值分别为 0.35 和 -0.17 . 当压缩应变增加至 0.26 时, 它们的 Mulliken 布居值变化为 -0.10 和 0.08, 表明在此过程中, 层内 Ti1—B1 键断裂, 形成了新的层

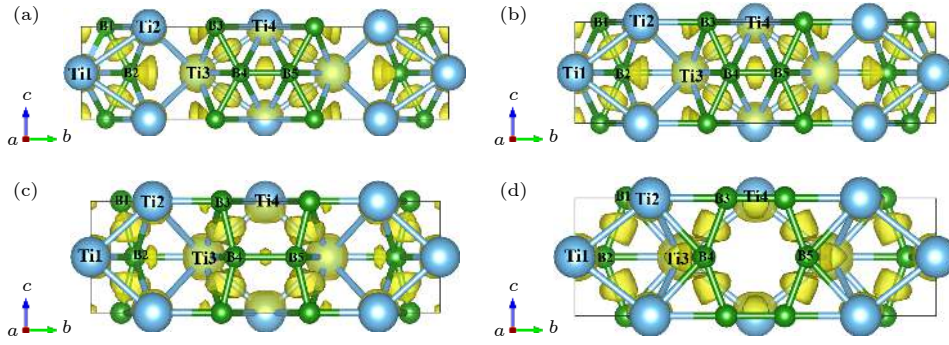


图 6 b 轴压缩时不同应变下 Ti_3B_4 晶体的结构和 ELF 分布图 (a) $\varepsilon = 0.10$; (b) $\varepsilon = 0.14$; (c) $\varepsilon = 0.26$; (d) $\varepsilon = 0.268$

Fig. 6. The structural and ELF at various strains under b -axis uniaxial compression: (a) $\varepsilon = 0.10$; (b) $\varepsilon = 0.14$; (c) $\varepsilon = 0.26$; (d) $\varepsilon = 0.268$.

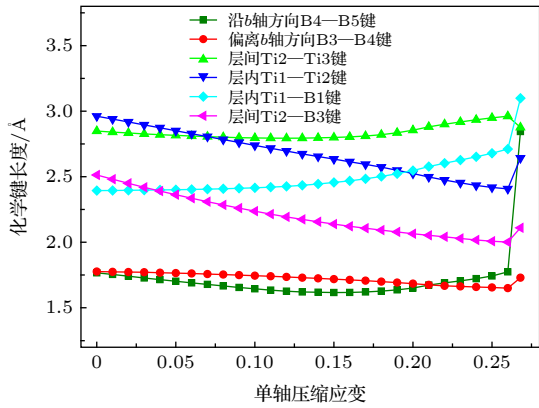


图 7 Ti_3B_4 晶体在 b 轴压缩下化学键长度变化

Fig. 7. Variation of bond lengths as a function of b -axis uniaxial compressive strain.

间 $\text{Ti}2-\text{B}3$ 键, 如图 6(b) 和图 6(c) 所示. 同时沿 b 轴方向 $\text{B}-\text{B}$ 键的 ELF 值逐渐减小, 表明 $\text{B}-\text{B}$ 原子间相互作用也在逐渐减弱, 如图 8 所示. 在此过程中, 虽然 Ti_3B_4 仍然可以继续承载, 使压缩应力在 $\varepsilon = 0.19$ 时达到最大值 97.0 GPa. 但是其承载能力逐渐降低, 导致后续压缩应力连续下降 (见图 2). 当 $\varepsilon = 0.268$ 时 (见图 6(d)), Ti_3B_4 结构已经完全破坏, 尤其是沿 b 轴方向 $\text{B}-\text{B}$ 键的断裂 (见图 8(d)) 导致 Ti_3B_4 无法继续承载, 使压缩应力从 78.2 GPa 突降至 30.5 GPa.

3) c 轴单轴压缩

图 9 所示为 Ti_3B_4 在 c 轴压缩下的结构和 ELF 分布变化情况. 当压缩应变小于 0.12 时, 如图 9(a) 所示, Ti_3B_4 均匀变形, 表明该结构处于弹性变形阶段, 且原子间化学键长度变化较小 (见图 10). 然后, 随着压缩应变增加, 如图 10 所示, 层内 $\text{Ti}-\text{B}$ 键 ($\text{Ti}1-\text{B}2$ 键和 $\text{Ti}2-\text{B}1$ 键) 长度迅速增大, 说明层内 $\text{Ti}-\text{B}$ 化学键强度急剧降低, 而层

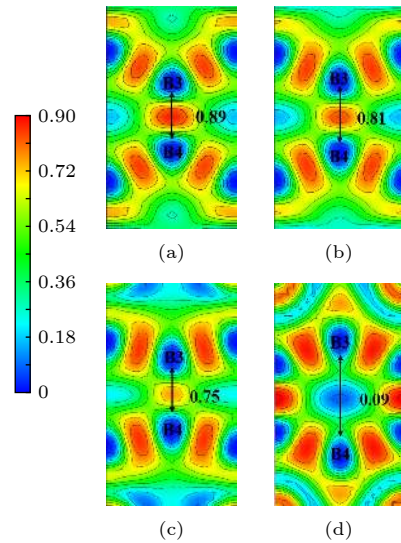


图 8 b 轴压缩时临界应变下 Ti_3B_4 晶体 (100) 晶面 ELF 分布图 (a) $\varepsilon = 0.14$; (b) $\varepsilon = 0.20$; (c) $\varepsilon = 0.26$; (d) $\varepsilon = 0.268$

Fig. 8. The ELF at critical strains of (100) crystal plane in Ti_3B_4 structure under b -axis uniaxial compression: (a) $\varepsilon = 0.14$; (b) $\varepsilon = 0.20$; (c) $\varepsilon = 0.26$; (d) $\varepsilon = 0.268$.

间 $\text{Ti}2-\text{B}3$ 原子间相互作用却在快速增强. Ti_3B_4 结构中 $\text{Ti}-\text{B}$ 原子间相互作用的快速改变 (见图 9(b) 和图 9(c)) 导致它的压缩应力出现小幅度波动, 但此时结构仍然处于相对稳定状态. 接着, 当压缩应变达到 0.20 时, 层内 $\text{Ti}1-\text{B}2$ 键和 $\text{Ti}2-\text{B}1$ 键以及层间 $\text{Ti}2-\text{B}3$ 键的 Mulliken 布居值分别为 -0.22, -0.57 和 0.22, 表明层内 $\text{Ti}-\text{B}$ 原子间相互作用可以忽略, 同时形成了新的层间 $\text{Ti}-\text{B}$ 键 (见图 9(d) 和图 9(e)), 从而导致 Ti_3B_4 结构处于不稳定状态, 承载能力降低, 造成压缩应力出现较大波动并逐步减小.

Ti_3B_4 , TiB_2 和 TiB 是一类典型的类金属陶瓷化合物, 其中 Ti_3B_4 的强度和硬度介于 TiB_2 和

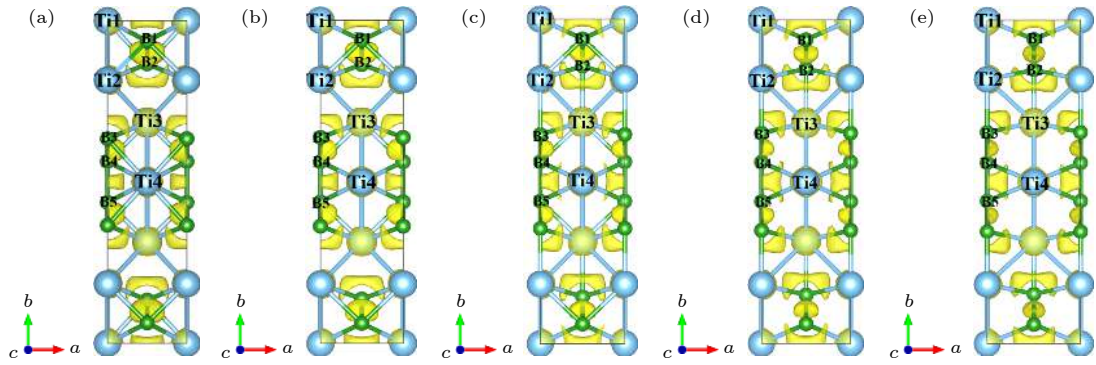


图 9 c 轴压缩时不同应变下 Ti_3B_4 晶体的结构和 ELF 分布图 (a) $\epsilon = 0.10$; (b) $\epsilon = 0.13$; (c) $\epsilon = 0.18$; (d) $\epsilon = 0.20$; (e) $\epsilon = 0.26$
 Fig. 9. The structural and ELF at various strains under c -axis uniaxial compression: (a) $\epsilon = 0.10$; (b) $\epsilon = 0.13$; (c) $\epsilon = 0.18$; (d) $\epsilon = 0.20$; (e) $\epsilon = 0.26$.

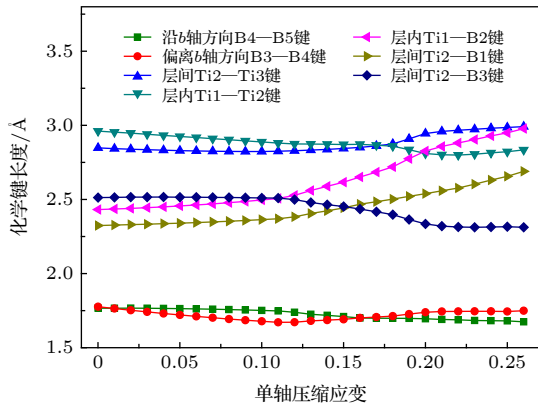


图 10 Ti_3B_4 晶体在 c 轴压缩下化学键长度变化

Fig. 10. Variation of bond lengths in Ti_3B_4 as a function of c -axis uniaxial compressive strain.

TiB 之间, 即: $\text{TiB}_2 > \text{Ti}_3\text{B}_4 > \text{TiB}$. 在静水压力下, TiB_2 , Ti_3B_4 和 TiB 结构都始终保持稳定, 没有发生结构相变或者破坏^[10]. 但是在非静水压力下, TiB_2 , Ti_3B_4 和 TiB 都会发生破坏, 且它们的变形机制各不相同. 本文重点讨论的是 Ti_3B_4 在不同方向单轴压缩下的力学行为和变形机理, 而 Sun 等^[14] 和本课题组^[29] 分别研究了 TiB_2 和 TiB 在不同方向单轴载荷下的破坏行为. Sun 等^[14] 将 TiB_2 结构的破坏归因于反键态的出现. 而对于 TiB , 本课题组前期发现当沿着不同方向加载时, TiB 的力学行为同样会表现出明显的各向异性^[29]. 当沿着 a 轴加载时, $\text{Ti}-\text{Ti}$ 键的变化, 即 $\text{Ti1}-\text{Ti3}$ 键断裂同时形成新的 $\text{Ti1}-\text{Ti4}$ 键, 是 TiB 的主要变形机制; 当沿着 b 轴加载时, TiB 的变形行为主要与 $\text{Ti}-\text{B}$ 原子间相互作用有关. 首先 $\text{Ti1}-\text{B1}$ 键的断裂和 $\text{Ti3}-\text{B3}$ 键的形成导致 TiB 结构发生扭曲, 造成应力波动. 最后 TiB 结构中重新形成新的 $\text{Ti1}-\text{B1}$ 键, 导致结构发生破坏;

当沿着 c 轴加载时, 沿着 b 方向 $\text{B}-\text{B}$ 键的断裂是导致结构破坏的主要原因.

3.3 电子态密度

为了进一步研究单轴压缩载荷对 Ti_3B_4 基本材料性质的影响, 本文分别分析了它在 a 轴、 b 轴和 c 轴压缩下的态密度 (density of states, DOS) 分布. DOS 分布不仅可以用于研究晶体的电子结构和化学键特性, 而且也是判断结构导电性能的一个重要因素. 由于原子间的成键情况主要由费米能级周围的 DOS 表现, 因此本文重点分析了 $[-13, 7]\text{eV}$ 范围之间的 DOS 分布, 包括总态密度 (total density of states, TDOS) 和分波态密度 (partial density of states, PDOS). 图 11 所示为 Ti_3B_4 初始结构的 TDOS 和 PDOS, 其中能量零点处的垂线代表费米能级 E_F . 由于费米能级处的 DOS 值不为零且其附近没有能量间隙, 说明

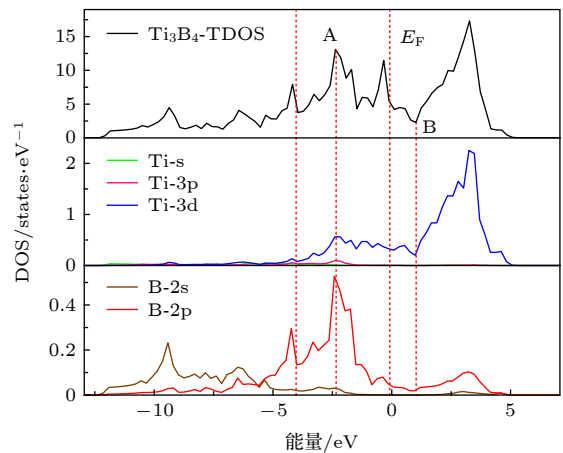


图 11 Ti_3B_4 初始结构的 TDOS 和 PDOS 分布

Fig. 11. TDOS and PDOS for undeformed Ti_3B_4 .

表 1 峰值 A 和谷值 B 处的 Ti 原子和 B 原子的 PDOS 和 Ti_3B_4 的 TDOS (states/eV)
Table 1. The PDOS of a Ti and a B atom and TDOS of Ti_3B_4 at Peak A and Bottom B (states/eV).

	D(Ti-s)	D(Ti-3p)	D(Ti-3d)	D(B-2s)	D(B-2p)	D(Total)
峰值A	0.0137	0.0959	0.5610	0.0308	0.527	13.0945
谷值B	0.0001	0.0007	0.1996	0.0010	0.019	2.2669

Ti_3B_4 表现为金属性, 进一步说明钛硼化合物均为类金属导电陶瓷 [14,29]. 由图 11 可以看出, 能量在 $[-12, -4]\text{eV}$ 范围内的 DOS 主要由 B-2s 和 B-2p 轨道组成; 能量在 $[-3, 0]\text{eV}$ 范围内, 即费米能级附近, 价带顶部的 DOS 主要由 Ti-3d 和 B-2p 轨道杂化形成; 而在导带底部, DOS 主要由 Ti-3d 轨道组成. 同时在费米能级右侧, 即能量为 0.98 eV 处存在赝能隙 (DOS 曲线中费米能级附近两峰之间的间距 [42,43]).

为了定量说明每个原子对 Ti_3B_4 的 TDOS 的贡献, 表 1 列出了 Ti 原子和 B 原子的各个轨道对图 11 所示的峰值 A 和谷值 B 处 TDOS 的贡献. 对于峰值 A, 显然 Ti-3d (0.561 states/eV) 和 B-2p (0.527 states/eV) 为主要贡献者. 由于 Ti_3B_4 单胞中有 6 个 Ti 原子和 8 个 B 原子, 因此可以得出 Ti-3d 轨道和 B-2p 轨道对峰值 A 处 TDOS 的贡献分别为 25.7% 和 32.2%. 由于 Ti-3d 轨道和 B-2p 轨道的贡献相近, 说明 Ti_3B_4 中的共价键主要是由 Ti-3d 轨道和 B-2p 轨道杂化形成的, 这与 TiB_2 结构和 TiB 结构十分类似 [7,26]. 然而, 对于谷值 B, Ti-3d 轨道 (0.20 states/eV) 为主要贡献者, 所占百分比为 52.9%. 因此在 Ti_3B_4 中, 其赝能隙是由 Ti-3d 轨道独自形成的, 这与 TiB 结构类似 [29]. 然而, 与 Ti_3B_4 和 TiB 不同, TiB_2 的赝能隙是由 Ti-3d 轨道和 B-2p 轨道杂化形成的 [17,18].

如图 2 所示, Ti_3B_4 的临界压缩应变分别为 $\epsilon = 0.242$ (a 轴), $\epsilon = 0.268$ (b 轴) 和 $\epsilon = 0.19$ (c 轴). 如上所述, Ti_3B_4 结构在临界压缩应变处发生了很大的改变, 因此相应的 TDOS 和 PDOS 分布也会有显著变化, 如图 12 所示. 与初始结构类似, 变形后的 Ti_3B_4 仍然呈现金属性. 同时在低能区域, 变形后的 Ti_3B_4 的 TDOS 主要由 B-2s 和 B-2p 轨道组成. 而在费米能级附近, 其 TDOS 主要由 Ti-3d 和 B-2p 轨道杂化形成. 然而, 由图 12(a) 和图 12(b) 可以看出, 在 a 轴和 b 轴压缩下, 变形后的 Ti_3B_4 没有明显的赝能隙. 但是当沿着 c 轴加载时, 变形后的 Ti_3B_4 中仍然存在赝能隙, 但是向低能方向移

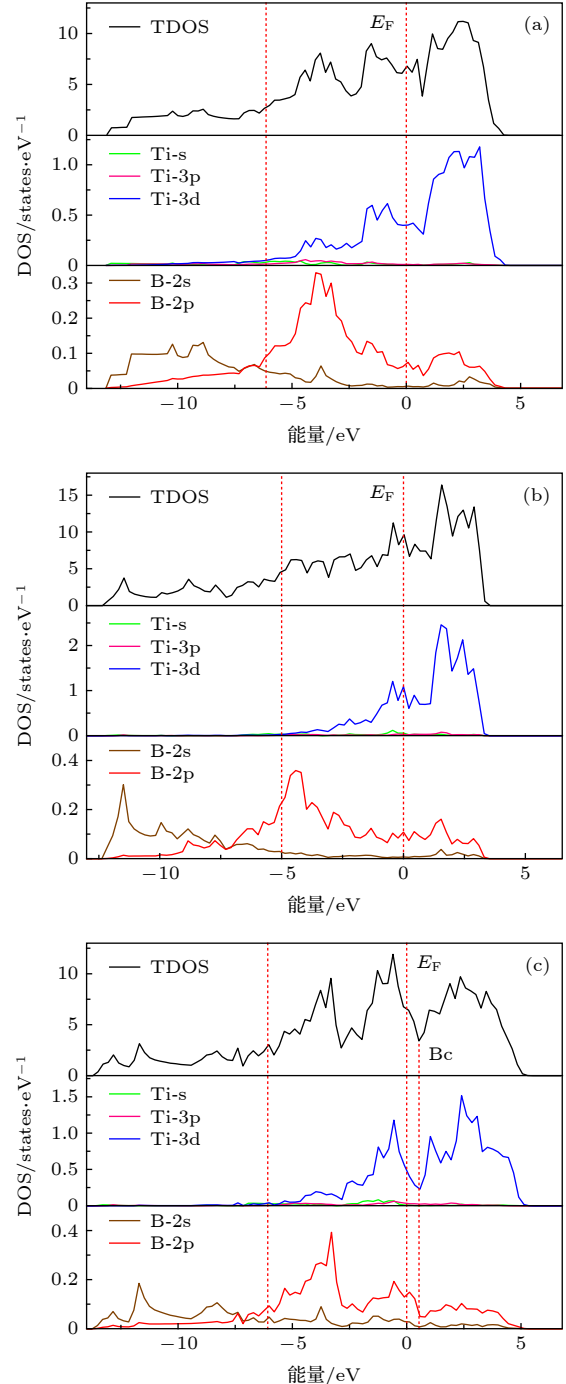


图 12 在单轴压缩下 Ti_3B_4 结构在临界压缩应变处的 TDOS 和 PDOS 分布 (a) $\epsilon = 0.242$ (a 轴); (b) $\epsilon = 0.268$ (b 轴); (c) $\epsilon = 0.19$ (c 轴)

Fig. 12. TDOS and PDOS for Ti_3B_4 at critical strains under uniaxial compressions: (a) $\epsilon = 0.242$ (a -axis); (b) $\epsilon = 0.268$ (b -axis); (c) $\epsilon = 0.19$ (c -axis).

动, 从 0.98 eV 移动至 0.58 eV. 同时赭能隙宽度变窄, 表明此时 Ti_3B_4 的共价性能降低.

通过 DOS 分布可知, TiB_2 , Ti_3B_4 和 TiB 的初始结构均呈现金属性^[14,29], 进一步说明钛硼化合物为类金属导电陶瓷. 在低能区域, 它们的 DOS 主要由 B-2s 和 B-2p 轨道组成; 在费米能级附近, 它们的 DOS 主要由 Ti-3d 和 B-2p 轨道杂化形成. 同时在费米能级附近, TiB_2 , Ti_3B_4 和 TiB 均存在赭能隙, 但是 Ti_3B_4 和 TiB ^[29] 的赭能隙主要由 Ti-3d 轨道独自形成, 而 TiB_2 的赭能隙主要由 Ti-3d 轨道和 B-2p 轨道杂化形成^[17,18]. 在单轴压缩下, 变形后的钛硼化合物仍然呈现金属性^[14,29], 但是部分破坏后的结构没有明显的赭能隙. 即使有赭能隙存在, 其宽度也会变窄并向低能方向移动, 表明破坏后的钛硼化合物的共价性降低.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Ti_3B_4 在不同方向单轴压缩载荷下的力学行为、电子结构和变形机制. 结果表明, Ti_3B_4 在 a 轴、 b 轴和 c 轴压缩下的最大应力分别为 77.9, 97.0 和 82.2 GPa, 说明 Ti_3B_4 在 b 轴方向的抗压能力最强.

在不同方向单轴压缩下, Ti_3B_4 的变形行为显著不同, 说明 Ti_3B_4 的力学行为和变形机制具有很强的各向异性. 当沿着 a 轴加载时, 层内 Ti-Ti 相互作用减弱使 Ti_3B_4 的承载能力降低, 导致后续压缩应力虽依旧单调递增但增加速率明显降低. 接着, 层间 Ti-Ti 键和沿着 b 轴方向的 B-B 键断裂使 Ti_3B_4 完全破坏. 当沿着 b 轴加载时, 首先 Ti_3B_4 中 Ti-B 化学键的变化, 包括层内 Ti-B 化学键减弱和层间 Ti-B 化学键增强, 导致 Ti_3B_4 结构发生了一定程度的扭曲. 接着, 当压缩应变增加到临界应变时, Ti_3B_4 结构完全破坏, 尤其是沿 b 轴方向 B-B 键断裂导致其无法继续承载, 造成压缩应力突降. 当沿着 c 轴加载时, 层内 Ti-B 键的断裂和层间 Ti-B 键的形成导致 Ti_3B_4 结构处于不稳定状态, 承载能力降低.

通过 DOS 分布可知, Ti_3B_4 初始结构呈现金属性. 在低能区域, Ti_3B_4 的 DOS 主要由 B-2s 和 B-2p 轨道组成; 在费米能级附近, 其 DOS 主要由 Ti-3d 和 B-2p 轨道杂化形成. 而 Ti_3B_4 中的赭能

隙主要由 Ti-3d 轨道独自形成. 在单轴压缩下, 变形后的 Ti_3B_4 仍然呈现金属性. 但是在 a 轴和 b 轴压缩下, 变形后的 Ti_3B_4 没有明显的赭能隙. 在 c 轴压缩下, 变形后的 Ti_3B_4 中虽然依旧存在赭能隙, 但是向低能方向移动. 同时赭能隙宽度变窄, 表明变形后 Ti_3B_4 的共价性能降低.

本文为 Ti_3B_4 结构在非静水压力载荷下的力学行为、电子特性和变形机制提供了新的见解, 对提高其宏观性能以及设计合成性能优良的钛硼复合材料具有一定的理论意义.

参考文献

- [1] Li P F, Zhou R L, Zeng X C 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 15607
- [2] Munro R G 2000 *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **105** 709
- [3] Li J J, Zhao X P, Tao Q, Huang X Q, Zhu P W, Cui T, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 026202 (in Chinese) [黎建军, 赵学坪, 陶强, 黄晓庆, 朱品文, 崔田, 王欣 2013 物理学报 **62** 026202]
- [4] Murray J L, Liao P K, Spear K E 1986 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7** 550
- [5] Spear K E, McDowell P, McMahon F 1986 *J. Am. Ceram. Soc.* **69** C-4
- [6] Huang F, Fu Z Y, Yan A H, Wang W M, Wang H, Zhang J Y, Zhang Q J 2010 *Powder Technol.* **197** 83
- [7] Panda K B, Ravi Chandran K S 2006 *Comput. Mater. Sci.* **35** 134
- [8] Ma X Y, Li C R, Du Z M, Zhang W J 2004 *J. Alloys Compd.* **370** 149
- [9] Yan H Y, Wei Q, Chang S M, Guo P 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **21** 1627
- [10] Tian J Z, Zhao Y H, Wang B, Hou H, Zhang Y M 2018 *Mater. Chem. Phys.* **209** 200
- [11] Sun L, Gao Y M, Xiao B, Li Y F, Wang G L 2013 *J. Alloys Compd.* **579** 457
- [12] Zhang X H, Luo X G, Li J P, Hu P, Han J C 2010 *Scr. Mater.* **62** 625
- [13] Cheng T B, Li W G 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 190
- [14] Sun M, Wang C Y, Liu J P 2018 *Chin. Phys. B* **27** 077103
- [15] Arpita Aparajita A N, Sanjay Kumar N R, Chandra Shekar N V, Kalavathi S 2017 *Mater. Res. Express* **4** 096508
- [16] Tian D C, Wang X B 1992 *J. Phys. Condens. Matter* **4** S765
- [17] Mouffok B, Feraoun H, Aourag H 2006 *Mater. Lett.* **60** 1433
- [18] Vajeeston P, Ravindran P, Ravi C, Asokamani R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 045115
- [19] Wang C L, Yu B H, Huo H L, Chen D, Sun H B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1248
- [20] Peng F, Fu H Z, Cheng X L 2007 *Phys. B Condens. Matter* **400** 83
- [21] Xiang H M, Feng Z H, Li Z P, Zhou Y C 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 225902
- [22] Wang M L 2014 *Phys. Scr.* **89** 115702
- [23] Lu J Q, Qin J N, Chen Y F, Zhang Z W, Lu W J, Zhang D 2010 *J. Alloys Compd.* **490** 118
- [24] Zhang R, Wang D J, Yuan S J 2017 *Mater. Des.* **134** 250
- [25] Chen D, Chen Z, Wu Y, Wang M L, Ma N H, Wang H W

- 2014 *Intermetallics* **52** 64
- [26] Panda K B, Ravi Chandran K S 2006 *Acta Mater.* **54** 1641
- [27] Rou S, Ravi Chandran K S 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 4308
- [28] Wang G L, Li Y F, Gao Y M, Cheng Y H, Ma S Q 2015 *Comput. Mater. Sci.* **104** 29
- [29] Li J, Liu L S, Xu S, Zhang J Y and She W C 2019 *J. Appl. Phys. A* **125** 222
- [30] Fang Y Z, Kong X J, Wang D T, Cui S X, Liu J H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 117101 (in Chinese) [房玉真, 孔祥晋, 王东亭, 崔守鑫, 刘军海 2018 物理学报 **67** 117101]
- [31] Ding C, Li W, Liu J Y, Wang L L, Cai Y, Pan P F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 213102 (in Chinese) [丁超, 李卫, 刘菊燕, 王琳琳, 蔡云, 潘沛锋 2018 物理学报 **67** 213102]
- [32] Liu Q, Guan P F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 178101 (in Chinese) [刘琪, 管鹏飞 2018 物理学报 **67** 178101]
- [33] He X, Li J B 2019 *Chin. Phys. B* **28** 037301
- [34] Lv C W, Wang C J, Gu J P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 077102 (in Chinese) [吕常伟, 王臣菊, 顾建兵 2019 物理学报 **68** 077102]
- [35] Lu B K, Wang C Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 077104
- [36] Kresse G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [37] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [39] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [40] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr. (International Union Crystallogr.-IUCr)* **44** 1272
- [41] Segall M, Shah R, Pickard C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [42] Gull E, Parcollet O, Millis A J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 216405
- [43] Wang X, Wang F Z, Lei Z F, Wang B, Ma S, Wang Z, Wu Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 123101 (in Chinese) [王欣, 王发展, 雷哲锋, 王博, 马姗, 王哲, 吴振 2013 物理学报 **62** 123101]

Mechanical, electronic properties and deformation mechanisms of Ti_3B_4 under uniaxial compressions: a first-principles calculation*

Li Jun¹⁾³⁾ Liu Li-Sheng²⁾³⁾ Xu Shuang^{1)3)†} Zhang Jin-Yong²⁾

1) (*Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

3) (*Institute of Advanced Material Manufacturing Equipment and Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 5 August 2019; revised manuscript received 9 December 2019)

Abstract

As an important Ti-B component, Ti_3B_4 has been widely used in industry and military applications. However, its deformation behaviors are not clear, which greatly limits its applications. First-principles methods based on density function theory were employed to investigate the mechanical, electronic properties and deformation mechanisms of Ti_3B_4 under uniaxial compressions along different axis. The results show that the structure underwent a massive change under different axial compressions. Strong anisotropic of deformation behaviors in Ti_3B_4 was observed. The compressive strength along b-axis is the highest in Ti_3B_4 structure. Under *a*-axis compression, the interaction between intralayer Ti—Ti bonds becomes weaker as the compressive strain increases, causing the partly damage of Ti_3B_4 . However, in this process, the structure is not destroyed and can sustain the stress continuously. After that, the interlayer Ti—Ti bonds and the intralayer B—B bonds which are along *b*-axis, are broken and then it causes the sudden drop in stress, implying that the Ti_3B_4 structure is fully destroyed. Under *b*-axis compression, the changes of Ti—B bonds in Ti_3B_4 structure lead to the decrease of stress. Similarly, the structure can sustain the stress continuously in the process. Then, the B—B bonds which are along *b*-axis are broken, resulting in the sudden drop in stress. Under *c*-axis compression, the formation of interlayer Ti—B bonds and the breakage of intralayer Ti—B bonds result in structural instability of Ti_3B_4 . Meanwhile, the deformed Ti_3B_4 still exhibits a metallic feature in the crystalline state after uniaxial compressions. However, there is no noticeable pseudogap in DOS spectra for *a*-axis and *b*-axis compressions. While for *c*-axis compression, there still exists a pseudogap around the Fermi energy, but it moves to the lower energy. And the pseudogap becomes narrower than that of the initial structure, which means that the covalent properties of Ti_3B_4 are reduced after deformations. The present work provides necessary insights in understanding the mechanical behaviors and deformation mechanisms of Ti_3B_4 , which is the basis for improving the mechanical performance of Ti_3B_4 at macroscale.

Keywords: Ti_3B_4 , First-principles methods, mechanical properties, deformation mechanisms

PACS: 31.15.E-, 62.20.-x, 62.20. M-

DOI: 10.7498/aps.69.20191194

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51521001, 51502220, 11402183, U1230107, 51974217) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. WUT: 2017IA002, WUT: 2018-III-071GX, WUT: 2019-YB-032).

† Corresponding author. E-mail: xu_shuang@whut.edu.cn