

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

Тема работы

Моделирование физических свойств высокоэнтропийного диборида состава $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$.

Состав коллектива

Кузнецова Анастасия Андреевна, инженер ТПУ ИШЭ ЛПМЭО, 2 курс магистратуры ТПУ ИЯТШ НОЦ Б.П. Вейнберга, aak264@tpu.ru

Пак Александр Яковлевич, д.т.н., профессор ТПУ, заведующий лабораторией ТПУ ИШЭ ЛПМЭО, ayarak@tpu.ru

Аннотация

С помощью методов теории функционала электронной плотности в программном пакете VASP получены структуры диборидов, в том числе высокоэнтропийного диборида $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$. Рассчитаны модуль объемной деформации, модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент Пуага высокоэнтропийного диборида состава $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$, и отдельных диборидов переходных металлов. На основе полученных результатов рассчитаны механические свойства и анизотропия свойств боридов. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Научное содержание работы

Постановка задачи

Новые функциональные и конструкционные материалы играют важную роль в развитии современной промышленности. Как правило, поиск новых материалов с необходимым набором свойств проводится экспериментально перебором различных составов. Это не является эффективным способом поиска, а кроме того, структура получаемого в эксперименте материала не всегда может быть досконально изучена. А значит большая часть информации о свойствах и потенциальных способах применения может быть потеряна. Последние 10 лет перспективной темой для исследований являются высокоэнтропийные сплавы и материалы. Однако сложность их изучения заключается в большом количестве компонент. С помощью методов моделирования, которые будут использованы в данной работе, будет проведено исследования механических свойств высокоэнтропийного диборида $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$. Ожидается, что данное соединение может обладать уникальными механическими свойствами. Полученные теоретические результаты

позволят получить фундаментальные знания о взаимосвязи структура-свойства для данного типа соединений.

С помощью методов теории функционала электронной плотности будут рассчитаны структуры диборидов, в том числе высокоэнтропийного диборида. Далее будут рассчитаны модуль объемной деформации, модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент Пуага высокоэнтропийного диборида состава $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$, и отдельных диборидов переходных металлов. Также будет рассчитана анизотропия свойств боридов. На основе анализа полученных результатов будут определены механические свойства диборида состава $(\text{TiTaNbZrHf})\text{B}_2$ и отдельных диборидов. Будет проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Современное состояние проблемы

В современном материаловедении наблюдается тенденция к разработке новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, способных функционировать в экстремальных условиях. К таким материалам относятся высокоэнтропийные бориды (ВЭБ) переходных металлов. ВЭБ представляют собой твердый раствор, содержащий пять или более основных металлических компонентов в близких к эквимолярным соотношениям [1]. Это новый класс сверхвысокотемпературной керамики, с температурой плавления более 3000°C [2]. Использование многокомпонентных боридов дает возможность для улучшения свойств материалов: повышение термической стабильности [3], твердости, трещиностойкости и коррозионной стойкости [4,5]. Также исследования показывают высокую окислительную [6] и абляционную стойкость [7]. Такие характеристики позволяют предполагать о возможности использования ВЭБ для работы в различных отраслях в экстремальных условиях, таких как: машиностроение, авиастроение и аэрокосмическая промышленность [1].

Однако подбор и оценка свойств таких материалов осуществляется преимущественно экспериментально. Этот подход является крайне неэффективным, так как требует значительных затрат времени и ресурсов, а также не позволяет получить полное представление о свойствах материала. Более результативным методом является моделирование кристаллической структуры, позволяющее теоретически прогнозировать свойства материалов. Однако работ по моделированию механических свойств высокоэнтропийных боридов пока немного.

Механические свойства для 15 существующих и гипотетических четвертичных высокоэнтропийных диборидов металлов в статье [8], определялись с помощью упругих констант и были рассчитаны методом деформация-напряжение. Модуль объемной

деформации, модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, твердость по Виккерсу, вязкость разрушения и скорость выделения критической энергии были определены с помощью приближения Фохта–Рейсса–Хилла.

Авторами работы [9] на основе набора данных, содержащего твердость, нагрузки и составы 557 керамических материалов, включая ГЭЦ, была построена модель ML с использованием алгоритма случайного леса, которая успешно воспроизвела экспериментальное поведение твердости Al_2O_3 , $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{B}_2$ и $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{B}_2$.

1. Liu D., Wen T., Ye B., Chu Y. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 167. – P. 110–114;

2. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 37946;

3. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., MontBerde F. Effect of Nb content on the phase composition, densification, microstructure, and mechanical properties of high-entropy boride ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – P. 92–100;

4. Sarswat P.K., Sarkar S., Murali A., Huang W., Tan W., Free M.L. Design, fabrication and evaluation of Fe-Mn-Mo-Zr-Ti-V-B type additive manufactured mixed metal boride ceramics // *Applied Surface Science Advances*. – 2022. – Vol. 9. – P. 100247;

5. Feng L., MontBerde F., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Superhard high-entropy AlB_2 -type diboride ceramics // *Scripta Materialia*. – 2021. – Vol. 199. – P. 113855;

6. Backman L., Gild J., Luo J., Opila E.J. Part I: Theoretical predictions of preferential oxidation in refractory high entropy materials // *Acta Materialia*. – 2020. – Vol. 197. – P. 20–27;

7. Zeng Y., Wang D., Xiong X., Zhang X., Withers P.J., Sun W., Smith M., Bai M., Xiao P. Ablation-resistant carbide $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Co}_{0,74}\text{B}_{0,26}$ for oxidizing environments up to 3,000°C // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 15836;

8. Liu S., Liu C., Zhang S., Liu S., Li D., Li Y., & Wang S. Phase diagram and mechanical properties of fifteen quaternary high-entropy metal diborides: First-principles calculations and thermodynamics // *J. Appl. Phys.* – 2022. – Vol. 131. – P. 075105;

9. Jaafreh R., Kang Y.S., Kim J., & Hamad K. Machine learning guided discovery of superhard high entropy ceramics // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 306. – P. 130899.

Описание работы

Основным методом для теоретического исследования будет выбрана теория функционала электронной плотности (DFT). Для расчетов будут использоваться

функционалы GGA (метод обобщённого градиентного приближения) в параметризации PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) и ряда его обобщений, реализованный в программных пакетах VASP. Метод теории функционала электронной плотности позволяет с хорошей точностью рассчитывать необходимые свойства кристаллов, является зарекомендованным и стандартным методом исследования в современном теоретическом материаловедении. Метод теории функционала электронной плотности позволяет исследовать различные свойства кристаллов с хорошей точностью. Использование данного метода позволяет получать атомную структуру материала с ошибкой порядка 1%. Электронные и фононные спектры кристаллов также воспроизводятся с очень высокой точностью, что подтверждается сравнением экспериментальных и теоретических данных.

Программное обеспечение VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) использовалось для визуализации атомных структур.

Для расчета механических свойств определялся тензор упругих констант, компоненты которого рассчитываются из зависимости деформации от напряжения путём деформации ячейки соответствующим образом с помощью уравнения [1]:

$$C_{ij} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \eta_j},$$

где σ_i – компонентны тензора механических напряжений, η_j – компоненты тензора деформаций.

Для кристаллов с гексагональной структурой (типа AlB_2) часто используются границы по методам Войта (Voigt) и Рюсса (Reuss). Таким образом расчет объёмного модуля упругости [2]:

$$B_V = \frac{2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}}{9},$$

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}.$$

Затем используется среднее значение по Хиллу:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}.$$

Модуль сдвига [2]:

$$G_V = \frac{1}{5}(2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}),$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{C_{44}C_{66}[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]}{3B_V C_{44} C_{66} + (C_{44} + C_{66})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2]},$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}.$$

Модуль Юнга [2]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}.$$

Коэффициент Пуассона [2]:

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

Модуль Пуга равный отношению G/B .

Твёрдость, рассчитанная по модели Чена [2]:

$$H_v = 2 \left(\frac{G^3}{B^2} \right)^{0,585} - 3.$$

Твердость по модели Мажника-Оганова [3] – это более новая модель основана на модели Чена, зависящая от коэффициента Пуассона материала:

$$H_v = \gamma_0 \chi(\nu) E,$$

где $\gamma_0 = 0,096$;

$\chi(\nu)$ – безразмерная функция коэффициента Пуассона.

$$\chi(\nu) = \frac{1 - 8,5\nu + 19,5\nu^2}{1 - 7,5\nu + 12,2\nu^2 + 19,6\nu^3}.$$

Модель Джалолова–Квашнина [4] разработана для учёта анизотропии твёрдости, связывая её с модулем сдвига, а также с производной объёмного модуля по давлению, полученной из уравнения состояния:

$$H_v = 2,5 \frac{G}{(B')^2},$$

где B' - производная давления от объёмного модуля упругости.

Модель Ниу-Оганова [5] представляет эмпирическую формулу для расчёта трещиностойкости керамик, в которых преобладают ионные и ковалентные связи:

$$K_{1C} = \alpha \cdot V^{\frac{1}{6}} \cdot G \cdot 1000 \left(\frac{B}{G} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где α – коэффициент усиления,

V – объем, приходящийся на один атом.

Модель трещиностойкости Мажника-Оганова [3], также как и модель твердости учитывает влияние коэффициента Пуассона:

$$K_{1C} = \alpha_0^{-\frac{1}{2}} \cdot V^{\frac{1}{6}} [\zeta(\nu) E]^{\frac{3}{2}},$$

где α_0 – коэффициент, который зависит от типа химического связывания в материале и измеряется в единицах давления;

$\zeta(\nu)$ – безразмерная величина, являющаяся функцией коэффициента Пуассона:

$$\zeta(\nu) = \frac{1 - 13,7\nu + 48,6\nu^2}{1 - 15,2\nu + 70,2\nu^2 + 81,5\nu^3}.$$

Для расчета анизотропии свойств использовался код программного обеспечения ELATE для анализа упругих тензоров [43].

1. Квашнин А.Г. Компьютерный дизайн новых функциональных и конструкционных материалов с заданными физико-химическими свойствами для целенаправленного синтеза: дис. ... док. физ.- мат. наук. – М., 2020. –411 с;

2. Qiao L., Liu Y., Gao Y., Bi J., Li Y., Liu C., Gao J., Wang W., Qian Z. Firstprinciples prediction, fabrication and characterization of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{B}_2$ highentropy borides // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. P. 17234–17245;

3. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, № 12. P. 125109.

4. Jalolov F.N., Kvashnin A.G. Physically intuitive anisotropic model of hardness // *Phys. Rev. Mater.* – 2024. – Vol. 8. – 123601;

5. Niu H., Niu S., Oganov A.R. Simple and accurate model of fracture toughness of solids // *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125, № 6. P. 065105;

6. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2016. – Vol. 28. – P. 275201.

Полученные результаты

Используя ранее описанные модели были рассчитаны механические свойства диборидов HfB_2 , TaB_2 , TiB_2 , NbB_2 , ZrB_2 и высокоэнтропийного борида (ВЭБ) TiZrNbHfTaB_2 . Результаты расчёта объёмного модуля упругости показывают, что среди исследованных соединений наибольшим значением обладает TaB_2 (300 ГПа) – наиболее высокое сопротивление сжимаемости материала (жесткость) при изостатической нагрузке, наименьшее ZrB_2 (235 ГПа). ВЭБ демонстрирует среднее значение 262 ГПа.

TiB_2 демонстрирует самый высокий модуль сдвига 260 ГПа, что указывает на наибольшее сопротивление сдвиговым деформациям. Наименьшее сопротивление сдвиговой деформации показали NbB_2 , TaB_2 (200 ГПа). ВЭБ также показывает среднее значение среди других боридов (225 ГПа).

По результатам моделирования наибольшим значением модуля Юнга обладает TiB_2 (580 ГПа), что характеризует способность материала сопротивляться упругой (обратимой) деформации при растяжении/сжатии. Наименьшее значение демонстрирует NbB_2 (485 ГПа). ВЭБ показывает среднее значение (525 ГПа). Результаты моделирования модуля Юнга других авторов [1] показывают схожую тенденцию относительно боридов, однако имеют более высокие значения E . Экспериментальные данные показывают отличающиеся

результаты от моделирования, что может быть связано с анизотропией свойств боридов [2,3,4].

Низкие значения коэффициента Пуассона у TiB_2 (0,11) свидетельствуют о высоком сопротивлении поперечной деформации. Наибольшее значение у TaB_2 (0,23), ВЭБ показывает среднее значение (0,17). Полученные значения коэффициента Пуага показывают относительно высокую хрупкость TiB_2 (1,04) и относительно высокую пластичность TaB_2 (0,67). ВЭБ показывает относительно высокие значения (0,86).

Моделирование твердости с использованием моделей Чена, Мажника–Оганова, Джалалова–Квашнина дают схожие тенденции. По модели Джалалова–Квашнина можно сказать, что TiB_2 и ВЭБ являются наиболее твердыми материалами (38,8 и 38,4 ГПа соответственно). Наиболее мягкими материалами являются TaB_2 (25,2 ГПа) и NbB_2 (25,4 ГПа). Результаты моделирования твердости авторами статьи [1,2,3,5] имеют такие же тенденции твердости боридов. Экспериментальные данные статьи [2] имеют более низкие значения, что может быть связано с особенностями микроструктуры образцов и анизотропией свойств боридов.

Моделирование трещиностойкости по моделям Ниу-Оганова и Мажника-Оганова показало различающиеся тенденции. Из полученных результатов по модели Мажника-Оганова TaB_2 и ВЭБ обладают наибольшей трещиностойкостью (6,1 и 5,9 МПа·м^{0,5} соответственно), что характеризует способность материала сопротивляться распространению трещин. Наименьшей трещиностойкостью обладает TiB_2 (4,1 МПа·м^{0,5}), что говорит о неустойчивости к циклическим нагрузкам. Экспериментальные данные статей [2,3,5] и полученные экспериментальные данные ВЭБ имеют более низкие значения.

Все исследованные материалы являются анизотропными, поскольку соответствующие коэффициенты анизотропии во всех случаях >1 . Наиболее выраженная анизотропия наблюдается для коэффициента Пуассона, демонстрируя значения в широком диапазоне от 4,15 (TaB_2) до 18,91 (TiB_2). Высокий уровень анизотропии свидетельствует о сильной зависимости характера поперечного деформирования от ориентации приложенной продольной нагрузки. Наименьшая анизотропия по модулю сдвига и твердости отмечена для TiB_2 (1,40), тогда как максимальная анизотропия твердости наблюдается у ВЭБ (1,67), а модуля сдвига – у NbB_2 (1,62). Анизотропия модуля Юнга варьируется от 1,48 (ZrB_2) до 1,74 (HfB_2). Полученные результаты подтверждаются статьей.

Бориды типа AlB_2 имеют схожие тенденции анизотропии свойств. В плоскости (x,y) анизотропия коэффициента Пуассона выражена, кривые значительно отклоняются от окружности, принимая форму, близкую к искаженному квадрату. В плоскостях (y,z) и (x,z) кривые имеют выраженную многолепестковую форму, указывающую на сильную зависимость свойства от направления в этих плоскостях. В плоскости (x,y) модуль сдвига и

твёрдость практически не зависят от направления, материал почти изотропен. В плоскостях (y,z) и (x,z) кривая имеет выраженную лепестковую форму, минимальные значения находятся под углом 45° . В плоскости (x,y) анизотропия модуля Юнга выражена слабо, что указывает на почти изотропное поведение. В плоскостях (y,z) и (x,z) кривая имеет форму скругленного квадрата, вытянутого вдоль осей. Минимальные значения находятся вдоль координатных осей, а максимальные – под углом 45° к осям. Полученные результаты подчеркивают необходимость учета ориентационной зависимости механических свойств при моделировании и проектировании конструкций из данных материалов. Таким образом по результатам моделирования механических свойств установлено, что высокоэнтропийный борид обладает улучшенными свойствами по сравнению с бинарными боридными металлами.

1. Qiao L., Liu Y., Gao Y., Bi J., Li Y., Liu C., Gao J., Wang W., Qian Z. First-principles prediction, fabrication and characterization of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{B}_2$ high-entropy borides // *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. P. 17234–17245;

2. Gu J., Zou J., Sun S.K., Wang H., Yu S.Y., Zhang J., Wang W., Fu Z. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach // *Sci. China Mater.* 2019. Vol. 62. P. 1898–1909;

3. Munro R.G. Material Properties of Titanium Diboride // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* – 2000. – Vol. 105, №5. – P. 709-720;

4. Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 2021. – Vol. 146. – P. 100644;

5. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB_2 // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62. – P. 4251–4253.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Все квантово-химические расчеты, результаты которых приведены выше, проводились на базе оборудования ИВЦ НГУ. Проведение таких расчетов невозможно на персональных компьютерах по причине ресурсоемкости оптимизационного алгоритма, как по объему требуемой памяти, так и по времени счета. Таким образом, использование кластера является необходимым условием для успешного достижения целей работы.