

复杂应力状态下单硼化铬的力学响应及微结构演化的第一性原理研究*

沈绪¹⁾ 付涛^{1)†} 王世怡¹⁾ 胡浩¹⁾ 翁莎缘^{2)‡} 彭向和^{1)††}

1) (重庆大学工程力学系, 重庆 400044)

2) (河海大学机电工程学院, 常州 213200)

(2025 年 9 月 19 日收到; 2025 年 11 月 3 日收到修改稿)

随着高端制造、航空航天与核能等领域对在极端服役环境下的材料需求的不断提升, 开发兼具高强度、高硬度和热稳定性的材料具有重要意义. 单硼化铬因其独特晶体结构和优异力学性能而备受关注, 但其在复杂应力条件下的变形与失效机制尚不清晰. 本文基于第一性原理计算研究了单硼化铬在单轴拉伸、纯剪切及法向应力耦合剪切下的力学响应及微观结构演化. 结果表明, 该材料具有显著的拉伸各向异性: 拉伸强度在 [100] 方向最高 (69.92 GPa), [010] 方向最低 (44.69 GPa). 最低的纯剪切强度 (35.68 GPa) 出现在 (010)[100] 方向. 进一步分析表明, 法向应力对剪切强度的作用呈非单调特征: 在低压下随压力升高而增强, 在高压下则出现软化. 不同晶向对法向压力的敏感性差异显著, 且各向异性随压力的增加而加剧. 研究揭示了单硼化铬在多轴应力下的失效机制, 可为其在极端环境中的应用提供理论支撑与设计参考.

关键词: 第一性原理计算, 单硼化铬, 强度与失效, 变形机理

DOI: 10.7498/aps.75.20251295

CSTR: 32037.14.aps.75.20251295

1 引言

近年来, 随着高端制造、航空航天、核能及深地开采等领域对材料在极端服役条件下力学和热稳定性要求的不断提升, 开发兼具高强度、高硬度和优异热稳定性的先进材料已成为材料科学、物理与力学等学科的重要前沿方向^[1-6]. 在高温、高压、强腐蚀等极端条件下服役的结构材料, 不仅需具备抵抗塑性变形与断裂的能力, 还必须在化学侵蚀和热扰动中保持结构与性能的长期稳定性. 这对材料的晶体结构设计、化学键构型及电子结构调控提出了更高要求.

传统超硬材料如金刚石以其超高硬度 (60—120 GPa) 长期被视为理想的硬质材料代表. 然而, 金刚石在含铁环境中易与金属发生化学反应、在高温下热稳定性有限, 且其在高压高温合成工艺成本昂贵、尺寸受限, 从而制约了其在航空航天发动机、核反应堆及高压模具等复杂工况中的应用^[7]. 近年来, 研究者们通过组分设计与键合调控, 发展具有“超硬度-高稳定性-低成本”综合性能的新型材料体系. 其中, 由轻元素 (B, C, N) 与富电子过渡金属元素形成的化合物被证明是一类极具潜力的替代材料^[8]. 这类化合物中, 轻元素与过渡金属元素之间可形成强而定向的共价键, 赋予材料高硬度与高弹性模量. 同时, 过渡金属的高价电子密度又

* 国家自然科学基金 (批准号: 12472211, 12272066, 11932004, 12302130)、重庆市研究生科研创新项目 (批准号: CYB25069) 和重庆市自然科学基金 (批准号: CSTB2022NSCQ-MSX0383) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: futao@cqu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: syweng@hhu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: xhpeng@cqu.edu.cn

可有效地抑制晶格畸变与塑性滑移, 从而在微观层面实现对体积与剪切变形的双重抵抗. 这种独特的化学键特征, 使得过渡金属轻元素化合物在强度-韧性-热稳定性间实现了新的平衡. 在众多此类体系中, 过渡金属硼化物因其合成工艺成熟、成本较低、化学稳定性优异而备受关注^[9-19]. 它们不仅具备高体积模量和高硬度, 还展现出优异的耐磨性、电导性及抗氧化性能, 因此在切削工具、防护涂层、耐高温结构件等方面具有广泛的应用前景.

在过渡金属硼化物家族中, 单硼化铬 (CrB) 是一个极具代表性的成员. 自 1951 年首次被合成以来^[20], CrB 因其独特的正交晶体结构、复杂的电子态分布及多样的化学键合特征而成为研究热点. 其结构由交替排列的过渡金属原子层与共价键合的硼链构成, 表现出明显的各向异性. Mnisi^[21] 基于第一性原理计算表明, CrB 在热力学上处于稳定相区; Han 等^[22] 通过静水压缩与显微压痕实验进一步证实 CrB 具有优异的不可压缩性、高体积模量和可观的维氏硬度. 这些特性使其在耐磨损涂层、装甲防护、硬质切削工具及高压构件等领域展现出潜在的工程价值. 此外, 近年的研究还表明 CrB 在功能材料领域的多样潜能: 其优异的电学和化学稳定性使之成为忆阻器^[23]、电池负极材料^[24] 及气体传感器^[25] 等器件的候选材料.

在实际服役条件下, 材料往往同时承受拉伸、压缩和剪切等多轴复合应力, 而非理想的单一应力状态. 原子结构在此类复杂加载条件下会经历显著的重排与键断裂, 缺陷 (如空位、位错、晶界等) 的演化行为将直接影响其宏观力学响应与失效模式. 因此, 深入地理解材料在多轴应力作用下的微观变形机制, 是建立从原子尺度到工程尺度力学性能预测模型的关键. 尽管已有研究在单轴拉伸、压缩或纯剪切条件下对材料的力学行为进行了广泛探讨^[26-30], 但多轴耦合应力对材料的变形与失效的影响尚缺乏系统研究. 尤其是法向压应力对剪切强度的影响规律尚无统一的认识. 例如, Umeno 和 Kitamura^[31] 的第一性原理计算显示, 法向压应力会降低单晶硅的剪切强度, 这与传统观点“法向压应力提升抗剪切能力”的结论相悖; Černý 和 Pokluda^[32,33] 的研究表明, 在法向拉应力作用下, 面心立方金属剪切强度可能下降, 且不同金属对此

类多轴耦合作用的响应各异. 分子动力学模拟研究^[34-37] 也表明, 法向应力在原子滑移、键断裂及塑性局域化过程中发挥关键作用. 综上, 单轴应力条件的研究难以真实反映材料在复杂多轴应力下的力学行为, 这凸显了系统地研究多轴应力对材料变形和失效影响的必要性.

目前, 关于 CrB 的研究主要集中在其晶体结构、体积模量、弹性参数等基本性质方面, 对其在剪切、拉伸及压-剪耦合等加载条件下的力学响应尚缺乏系统研究. 鉴于 CrB 在极端环境及先进结构材料中的潜在应用, 深入地揭示其在多轴应力状态下的变形与失效机制具有重要意义. 基于此, 本文采用第一性原理计算方法, 系统地考察了 CrB 在单轴拉伸、纯剪切及多轴耦合应力下的力学响应与微观结构演化, 旨在揭示其键合破坏机制、滑移特征及失效路径, 为构建结构-性能关联模型和高强度硼化物的优化设计提供理论支撑.

2 计算方法

本文的第一性原理计算采用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包完成^[38], 采用平面波基组和投影增强波^[39] 赝势. 为提高计算精度, 将 Cr 的半芯 3p 态视为价电子进行处理. 交换-相关能采用广义梯度近似 (GGA), 具体选用由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 提出的 GGA-PBE 交换-相关泛函^[40]. 结构优化通过共轭梯度法最小化总能量. 经收敛性测试 (见补充材料图 S1 (online)), 选用 $9 \times 9 \times 3$ Monkhorst-Pack (MP)^[41] k 点网格和 550 eV 能量截断值. 能量收敛阈值设为 10^{-6} eV/supercell; 弛豫后残余应力和原子受力分别控制在 0.1 GPa 和 0.001 eV/Å 以下.

在所有计算中, 模型均采用三维周期性边界条件. 单轴拉伸、纯剪切及多轴耦合应力的加载均通过在周期性条件下对晶胞施加相应应变实现. 由于采用了周期性边界条件, 模型尺寸对计算结果应无实质性影响. 为验证模型尺寸效应, 将原胞沿 [010] 方向扩展为原来的两倍, 并分别计算了原胞样本与扩展样本沿此方向的拉伸应力-应变曲线 (见补充材料图 S2 (online)). 结果显示, 两者差异可忽略. 基于计算效率考虑, 后续计算均采用原胞模型.

为确定 CrB 的磁性基态, 分别在铁磁 (FM)、

反铁磁 (AFM) 及非磁性 (NM) 三种自旋构型下进行自旋极化计算, 其总能量分别为 -69.12459417 eV (FM), -69.12459422 eV (AFM), -69.12459411 eV (NM), 差异仅在 10^{-7} eV 量级, 远低于通常具有物理意义的能量精度, 且 FM 和 AFM 构型下的总磁矩均趋近于零. 因此, CrB 在热力学上不表现稳定的磁性有序态. 基于此并考虑计算效率, 后续的结构优化与力学性能计算均采用非磁性处理.

纯剪切应力状态下的理想剪切强度计算方法参考 Li 等^[29] 的方法 (图 1(a)): 对目标滑移面沿特定方向逐步施加增量剪切应变 ($\Delta\epsilon_{zy} = 0.005$), 并在每一步对除 ϵ_{zy} 以外的其他五个应变分量及所有原子位置充分弛豫, 使除 σ_{zy} 外的其余应力分量均为零, 从而获得剪切应力-应变曲线及理想剪切强度. 需要说明的是, 本文中施加的应变为工程应变, 而计算得到的应力为真实应力. 对于压-剪耦合情形 (图 1(b)), 在 VASP 源代码基础上进行了修改, 以在恒定法向应力 σ_{zz} 条件下施加剪切应变. 两种方法均在每一剪切步中同时弛豫超胞形状、体积与原子坐标, 并以上一步优化后结构作为下一步的初始构型, 以保证加载路径的连续性. σ_{zz} 取 0—90 GPa (本文约定压应力为正, 步长为 10 GPa, 其中 $\sigma_{zz} = 0$ 对应于纯剪切). 该方法可直接获得不同法向应力下的剪切应力响应, 用于分析压-剪耦合对剪切强度的影响.

3 结果和讨论

3.1 结构参数分析

我们选取正交晶系、空间群 $Cmcm$ 的 CrB 作为研究对象, 其晶体结构如图 1(c) 所示. 在该晶体结构中, B 原子沿 $[001]$ 方向呈链状排列, 形成刚性共价骨架; Cr 原子周期性分布在 B 链之间, 通过金属-共价混合键实现结构连接与电子调节 (图中蓝色和灰色球代表 Cr 和 B 原子, 晶体的位向关系为 $x//[100]$, $y//[010]$, $z//[001]$). 这种“B 链+Cr 连接层”的特征结构赋予了 CrB 独特的各向异性力学行为. 基于方法部分所述的计算参数, 对 CrB 进行结构优化, 并计算了晶格常数、弹性常数、体积模量、剪切模量以及泊松比 (见表 1 和表 2). 所得结果与已有文献一致, 仅存在因 k 点密度和赝势选择差异而引起的微小差异, 验证了本研究的计算参数具有较高可靠性与精度. 与实验结果相比, 我们计算得到的体积模量略高约 15%, 这主要归因于理论模型与实验条件的差异: 计算基于 0 K 下的理想无缺陷晶体, 而实际样品中存在晶界、孔洞等微观缺陷, 并受温度与压力影响, 导致实验值普遍偏低. 此外, 晶格参数 a , b , c 和弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} 的不等性表明 CrB 在三个晶轴方向上存在显著的各向异性.

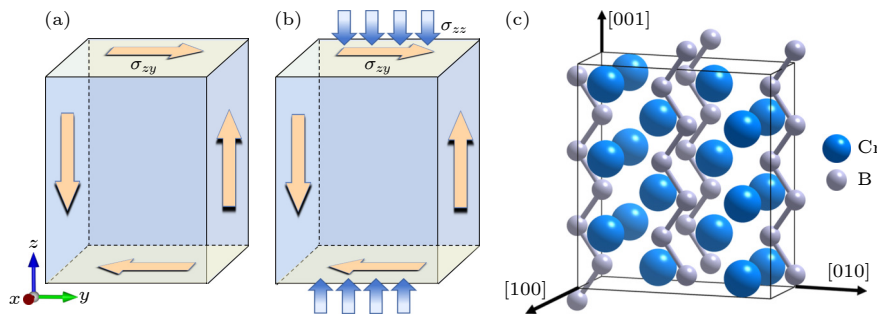


图 1 变形模式及晶体结构 (a) 纯剪切; (b) 压缩-剪切耦合; (c) CrB 的晶体结构 (蓝色球为 Cr 原子, 灰色球为 B 原子)

Fig. 1. Schematics of deformation modes and crystal structure: (a) Pure shear; (b) compressive-shear coupling; (c) crystal structure of CrB, with blue and gray spheres representing Cr and B atoms, respectively.

表 1 模拟所得晶格常数 (a , b , c)、体积模量 (B)、剪切模量 (G) 和泊松比 (ν) 与已有结果的对比

Table 1. Comparisons of the simulated lattice constants (a , b , c), bulk modulus (B), shear modulus (G), and Poisson's ratio (ν) with available results.

CrB	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	B/GPa	G/GPa	ν
Experiment ^[22]	2.959	7.846	2.919	260.9	—	—
This study	2.924	7.838	2.914	302.4	227.4	0.199
Other's work ^[42]	2.924	7.833	2.911	305.3	227.5	0.200
Other's work ^[43]	2.924	7.836	2.911	297.8	224.3	0.200

表2 CrB 的弹性常数 C_{ij} (GPa) 与已有计算结果的对比
Table 2. Comparisons of elastic constant C_{ij} (GPa) of CrB with available results.

CrB	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
This study	506.0	182.8	177.2	613.3	136.4	609.3	227.8	279.3	219.2
Other's work ^[42]	507.9	176.1	174.5	601.2	160.6	616.3	230.4	276.3	226.0
Other's work ^[43]	503.5	182.8	159.3	588.2	158.9	586.8	237.1	272.6	219.2

3.2 力学响应与微观结构演化

3.2.1 拉伸模拟

在弛豫后的平衡结构上, 分别沿 [100], [010] 和 [001] 晶向施加单轴拉伸, 得到应力-应变 (σ - ε) 曲线如图 2(a) 所示. 可以看到, [001](黑色) 和 [010] (蓝色) 方向的曲线在初始阶段斜率几乎相同, 对应的弹性常数 C_{22} (613 GPa) 与 C_{33} (609 GPa) 也非常接近 (表 2). 相比之下, [100] 方向 (红色) 的初始斜率略低, 杨氏模量较小, 其 σ - ε 曲线在 $\varepsilon = 0.06$ —0.10 区间出现明显平台, 随后应力继续上升并达到三个方向中最高的拉伸强度. 为理解这种差异, 下

文将分别分析沿各方向拉伸的力学行为与微观结构演化.

图 2(b) 给出了沿 [001] 方向拉伸的微观结构演化. σ - ε 曲线在 $\varepsilon < 0.11$ 时呈线性增长, 属于线弹性阶段 (图 2(a)). 随后, 部分 Cr—B 键明显拉长并发生断裂 (见图 2(b) 中 $\varepsilon = 0$ 到 $\varepsilon = 0.11$ 红色圆圈), 导致局部刚度降低, 应力增长速率减缓. 当 $\varepsilon \approx 0.195$ 时, 应力达到峰值 (图 2(a)); 随后部分 B—B 键断裂, 晶体不再保持立方结构, 体系发生结构失稳, 应力急剧下降 (图 2(a)), 表明材料进入失效阶段.

沿 [010] 方向拉伸的微观结构演化如图 2(c)

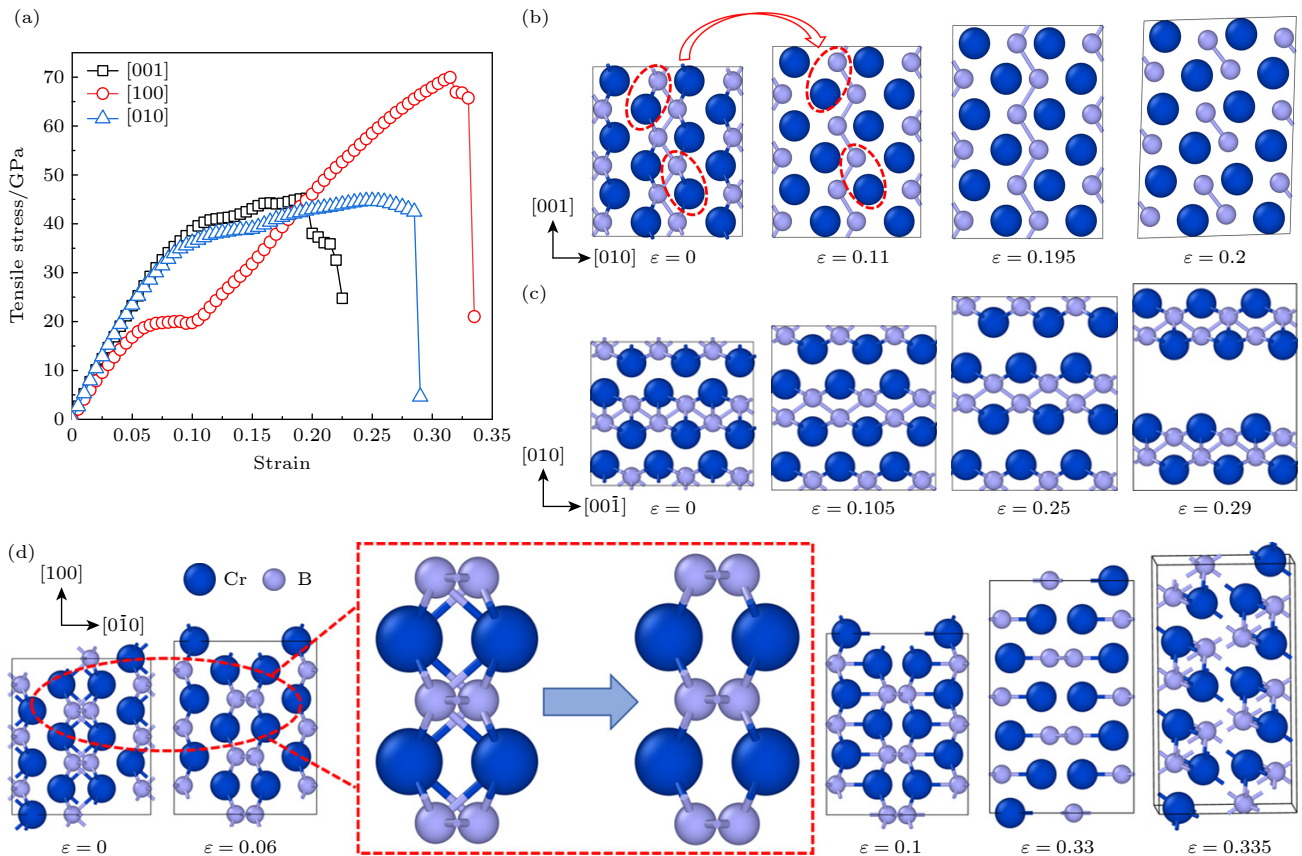


图2 沿不同晶向拉伸时样本的力学响应与微观结构演化 (a) 应力-应变 (σ - ε) 曲线; (b) [001], (c) [010] 和 (d) [100] 方向拉伸的微观结构演化

Fig. 2. Mechanical responses and microstructure evolutions of the samples under tension along different crystallographic orientations: (a) Stress-strain (σ - ε) curves; (b)–(d) microstructural evolutions along (b) [001], (c) [010], and (d) [100] directions.

所示. 随着 ε 从 0 增加至 0.25, Cr—Cr 层间距逐渐增大, 应力同步上升 (图 2(a)). 与沿 [001] 方向的拉伸过程类似, 当 $\varepsilon < 0.105$ 时, 载荷由多种原子间相互作用共同承担, σ - ε 曲线斜率较大. 当 ε 超过 0.105 后, 部分 Cr—B 键断裂 (图 2(c)), $\varepsilon = 0$ 到 $\varepsilon = 0.105$, σ - ε 曲线斜率也随之降低 (图 2(a)). 当 ε 增加至 0.25 时, 拉伸应力达到峰值. 随着 ε 的继续增加, 应力出现小幅下降 (从 44.521 GPa 降至 42.464 GPa), 表明层间作用逐渐减弱. 虽然此时晶体整体仍保持完整, 但应力下降预示着材料已超过其承载极限. 最终在 $\varepsilon = 0.290$ 时, Cr—Cr 双金属层分离 (图 2(c), $\varepsilon = 0.29$), 应力骤降至 4.646 GPa (图 2(a)), 结构发生突然断裂.

沿 [100] 方向的拉伸过程如图 2(d) 所示. 当 ε 达到 0.06 时, 沿拉伸方向的部分 Cr—B 键发生断裂 (见图 2(d) 中的放大图). 当 ε 增加至 0.1 时, 由于泊松效应, 在垂直于拉伸方向的平面内原子间的间距减小, 形成了新的 Cr—B 键, 结构转变为四边形网状形态 (见图 2(d), $\varepsilon = 0.1$). 在此阶段的载荷承载机制由“沿拉伸方向的 Cr—B 键主导”转变为“新形成的四边形网状结构主导”, 对应 σ - ε 曲线中的短暂平台 (图 2(a)). 随着拉伸继续, 应力继续上升, 但斜率略低于初始阶段. 当 $\varepsilon = 0.33$ 时, 应力达到峰值, 随后发生结构失稳, 应力急剧下降. 为进一步揭示拉伸过程中成键特征的演化, 图 3 展示了不同应变下的三维电子局域函数 (electronic local function, ELF) 分布 (等值面水平设为 0.73), 图中黄色区域为 ELF 的可视化结果, 对应电子局域化较强的区域. 如图 3 所示, 当 $\varepsilon < 0.1$ 时, 黑色椭圆标示区域内 Cr 与 B 原子间电子局域化较弱,

表明成键作用较弱. 随着应变增加, 该区域内的 ELF 高值区域逐渐增强并扩展, 表明 Cr—B 间的成键作用逐步增强 (图 3, $\varepsilon = 0.33$). 当 $\varepsilon = 0.335$ 时, 原本位于同一平面的两个 B 原子出现明显位移, 晶格也不再保持正交, 体系结构失稳. 这一现象与前述微观结构分析相吻合.

3.2.2 剪切模拟

根据前述拉伸结果, 可知 [010] 和 [001] 晶向为 CrB 的最弱拉伸方向, 对应的晶面可能是潜在的优先解离/滑移面. 基于此, 针对 (010) 与 (001) 晶面沿不同方向 (每隔 30°) 进行了纯剪切计算, 以分析剪切强度的方位依赖性, 结果如图 4(a) 所示. 整体上, (010) 面的剪切强度普遍低于 (001) 面, 且在 (010) 面上各剪切方向的剪切强度差异较小 (最强与最弱方向仅差约为 1.41 GPa, 约 3.8%), 表明该面的剪切强度近似各向同性. 依据最低剪切强度准则, 后续压-剪耦合模拟选择 (010)[100] 方向作为加载路径. 此外, 我们还进行了沿 [010] 方向的压缩模拟, 所得的应力-应变曲线见补充材料图 S3 (online), 根据所得最大压缩强度确定了施加法向压力的范围为 0—90 GPa.

图 4(b) 为在不同法向应力 σ_{zz} (0—90 GPa) 约束下, 沿 (010)[100] 方向剪切所得的剪切应力-应变曲线. 可以看出, 所有曲线均呈现出典型的三阶段特征: 随着剪切应变增加, 剪切应力先上升并达到峰值, 随后经历短暂的应力平台区 (在数个应变步内应力基本保持稳定), 最终急剧下降. 图 5 的结构分析显示, 在低法向应力 ($\sigma_{zz} \leq 50$ GPa) 与高法向应力 ($\sigma_{zz} > 50$ GPa) 条件下, 体系的微结构演化存在显著的差异.

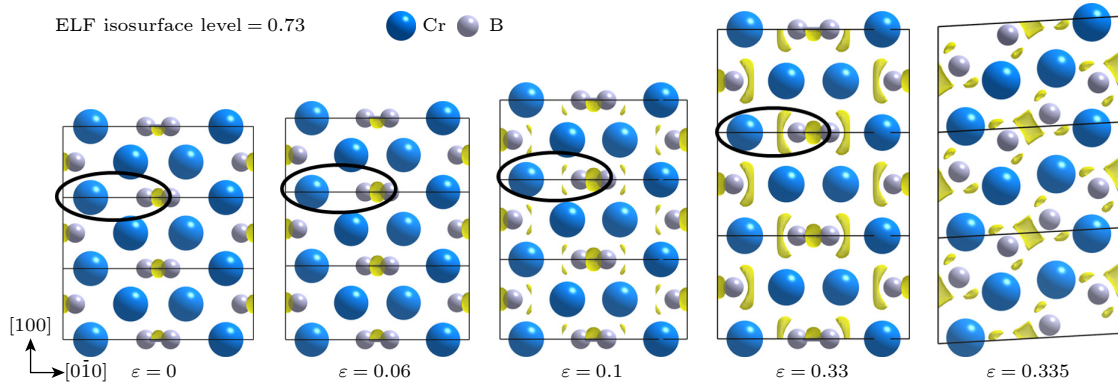


图 3 CrB 沿 [100] 方向拉伸过程中的三维 ELF 分布图, 等值面取 0.73. 黄色区域表示电子局域化较强的区域 (ELF 可视化结果)

Fig. 3. Three-dimensional ELF distribution in CrB under uniaxial tension along [100] direction, where the isosurface value is 0.73, with yellow region representing areas of strong electron localization.

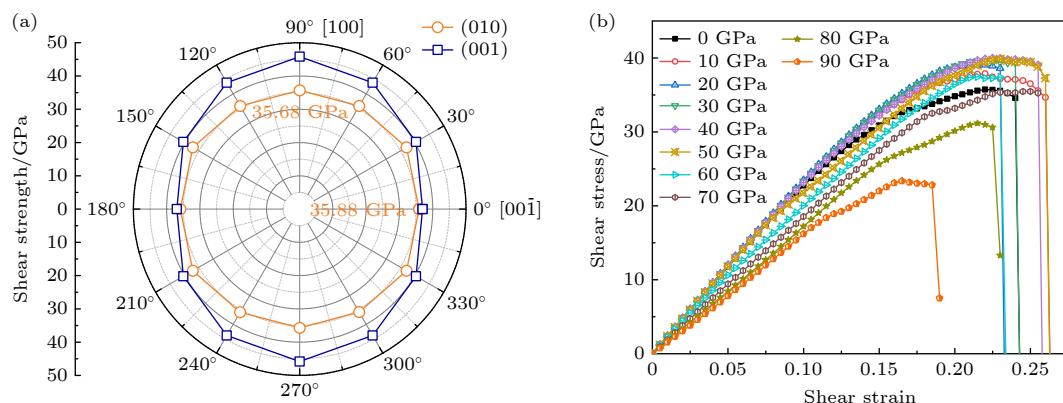


图 4 (a) (010) 和 (001) 晶面不同方向的纯剪切强度; (b) 不同法向压应力下沿 (010)[100] 方向剪切的应力-应变曲线

Fig. 4. (a) Pure Shear strengths of sample along different directions on (010) and (001) planes; (b) stress-strain curves of sample subjected to compressive-shear along (010)[100] direction with various normal stresses.

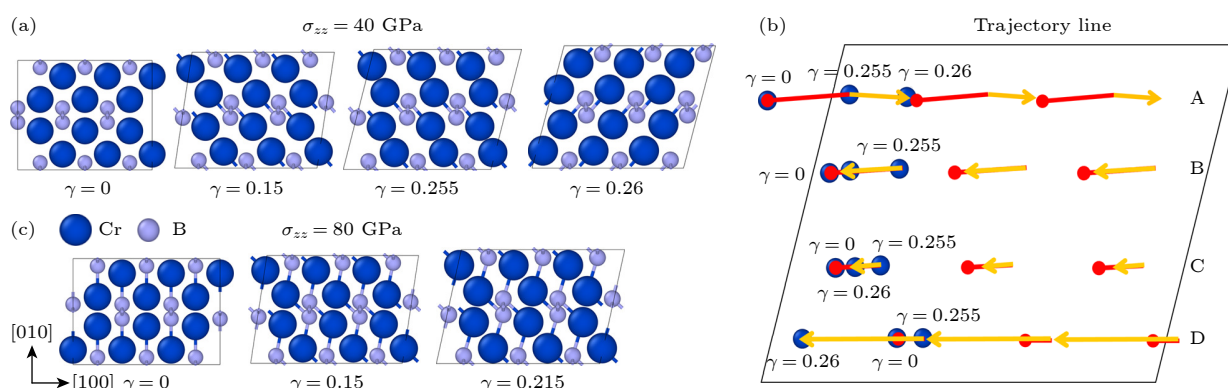


图 5 不同法向应力 (σ_{zz}) 下沿 (010)[100] 剪切时的微结构演化 (a) $\sigma_{zz} = 40$ GPa; (c) $\sigma_{zz} = 80$ GPa; (b) Cr 原子的运动轨迹图

Fig. 5. Microstructural evolution of CrB subjected to compressive-shear along (010)[100] direction under different σ_{zz} : (a) $\sigma_{zz} = 40$ GPa; (c) $\sigma_{zz} = 80$ GPa; (b) trajectories of Cr atoms.

在低法向应力条件下 (以 $\sigma_{zz} = 40$ GPa 为例), 剪切过程中各原子层位移表现出明显的分层特征. 在整个剪切过程中, B 原子除仿射变形外几乎无显著位移, 因此以下重点讨论 Cr 原子的行为. 我们将 Cr 原子划分为 A—D 四层 (图 5(a)). 当剪切应变从 0 增加至 0.255 时, A—D 各层原子沿剪切方向发生近似线性的、比例性的平移, 体系处于弹性累积阶段. 当应变增至 0.26 时, 应力骤降, 结构中出现原子层间滑移: A 层 Cr 原子向右下方偏移, D 层则明显向左偏移, 而 B 与 C 层也表现出向左的位移, 但幅度相对较小. 由此产生 A—B 层与 C—D 层之间的滑移界面. 原子轨迹如图 5(b) 所示: 红色线条表示在应变从 0 到 0.255 过程中 Cr 原子的运动轨迹, 红色圆点对应应变为 0 时的初始位置, 黄色线条则表示在应变 0.255 至 0.26 之间 Cr 原子的运动轨迹, 箭头方向指示原子突变的移动方向. 轨迹长度反映了在相应应变步下原子位移

幅度. 进一步分析表明, A—B 和 C—D 层之间主要通过 Cr—Cr 相互作用维系, 抗剪切能力较弱, 容易发生层间滑移; 而 B—C 层之间除了 Cr—Cr 相互作用外, 还存在较强的 Cr—B 共价键约束, 使这两层原子趋于协同移动, 从而有效抑制了其间的滑移行为. 值得注意的是, Han 等^[22]在 2015 年合成 CrB 时曾猜测 Cr—Cr 双金属层为潜在薄弱剪切路径. 本文的计算结果在原子尺度上证实了这一猜测.

在高压应力条件下 ($\sigma_{zz} = 60$ — 90 GPa), CrB 的变形和失效机制与低压应力情形显著不同. 以 $\sigma_{zz} = 80$ GPa 为例, 体系在初始阶段即表现出较小的法向晶格间距, 显示结构更为致密. 随着剪切应变从 0 增加至 0.215, 晶体中原子沿剪切方向发生近似平移, 内部原子排布和局部结构保持稳定 (图 5(c)). 当 γ 为 0.215 时, 剪切应力达到峰值, 并在随后约 $\Delta\gamma \approx 0.015$ 的区间内保持平稳, 表明体系

进入短暂准稳定态. 当 γ 增加至 0.23 时, 应力骤降并伴随晶体整体崩塌, 与低压条件下由局部滑移引起的应力衰减显著不同.

为进一步从更微观的角度分析上述结果, 在法向应力为 40, 80 GPa 下分别计算了不同应变状态下的二维 ELF 分布, 并对初始状态的电荷密度分布进行了分析, 结果如图 6 所示. 图 6(a) 与图 6(c) 为两种法向压力下的电荷密度分布图 (等值面值取 0.115). 在高压下, 椭圆区域中箭头所指的位置出现了一定的电荷密度, 而在低压下, 该区域几乎无电荷分布. 这是由于法向压力的增大导致层间距离缩短、轨道重叠增强, 从而产生更强的电子云重叠与化学键特征.

图 6(b) 和图 6(d) 给出了两种法向压力下变形过程中的二维 ELF 分布图. 在法向压力为 40 GPa (图 6(b)) 条件下, 当应变为 0 时, 红色的环状对称区域均匀地分布在 B 原子周围. 随着应变从 0 增加至 0.255, 在剪切作用下, 该红色区域逐渐失去对称性并发生旋转, 呈现出一定的方向性; 当应变进一步从 0.255 增加到 0.26 时, B 原子周围电子局域化分布的方向性发生了显著转变 (矩形虚线框区域所示), 这一变化来源于图 5(a) 所示的 Cr 原子层间相对滑移. 值得注意的是, 在整个剪切过程中, 电子局域化强度并未发生显著变化, 说明该阶段的

剪切失效主要由原子几何位移主导. 图 6(d) 展示了法向应力为 80 GPa 时的 ELF 分布. 结果表明其并未随着应变的增加而产生明显变化, 该结果与前述微观结构分析相互印证, 进一步说明高压下体系在结构崩塌前保持了较高的电子稳定性.

从物理机制上看, 高法向压应力显著缩短 Cr—Cr 双金属层间距, 增强了层间键合作用, 从而抑制了层间滑移. 低压下, 体系通过层间滑移逐步释放应变能; 而高压下滑移受阻, 能量在体系中持续积累, 最终以突发性整体失稳的形式释放. 换言之, CrB 在高压下的失效模式由“渐进滑移”转变为“集中崩塌”.

3.3 法向压应力对剪切破坏机制的影响

首先本文所施加的法向压力主要在于模拟类似硬度测试或局部接触载荷下的应力状态. 在此类条件中, 由于采用维氏压头 (Vickers indenter), 法向压力与剪切应力之间的关系可表示为 $\sigma_{zz} = \sigma_{zy} \tan \Phi$, Φ 一般取 68° [8]. 根据此关系, 并结合图 4(b) 中的最大剪切应力约为 40 GPa, 可得对应的法向压力约为 100 GPa. 基于此, 本文将法向压力范围设置限定在 0—90 GPa 以避免数值失真. 同时此压力值也低于该方向的最大压缩强度, 较为合理.

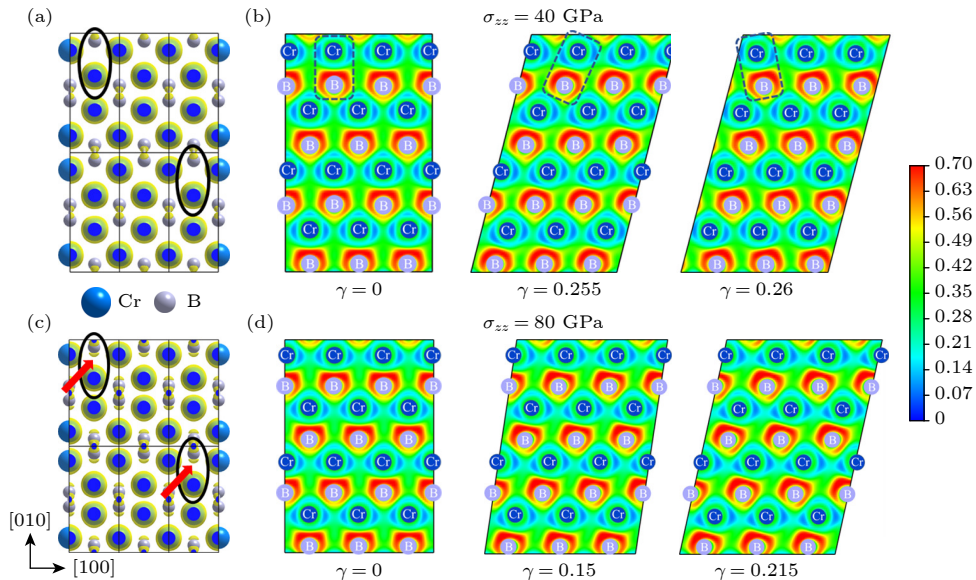


图 6 不同法向压力下沿 (010)[100] 剪切体系的电荷密度分布与二维电子局域函数 (ELF) 图 (a), (c) 法向压力为 40, 80 GPa 时的电荷密度分布图 (等值面值取 0.115); (b), (d) 相应条件下不同应变状态的 ELF 分布

Fig. 6. Charge density and two-dimensional electron localization function (ELF) distributions for the (010)[100] shear system under different normal stresses: (a), (c) The charge density distributions at normal stresses of 40, 80 GPa, respectively, with an isosurface value of 0.115; (b), (d) the corresponding ELF maps at different strain states.

为系统地评估法向压应力对剪切行为的影响, 对 (010) 面沿不同剪切方向, 在 $\sigma_{zz} = 0\text{--}80\text{ GPa}$ (间隔 20 GPa) 范围内进行了模拟. 所得剪切强度随 σ_{zz} 和剪切方向的变化如图 7(a) 所示. 结果表明, 不同法向压应力的剪切强度于面内呈四方对称分布. 进一步选取 0° , 30° , 60° 和 90° 四个方向绘制剪切强度随 σ_{zz} 变化的曲线 (图 7(b)). 由图 7(b) 可以看出, 随 σ_{zz} 的增加, 所有方向的剪切强度均先升高后降低, 呈非单调变化趋势. 综合图 7(a) 和图 7(b), 可知在无或低法向压应力时, CrB 的面内剪切强度近似各向同性; 而随 σ_{zz} 升高, 各向异性逐渐增强, 其中 $[00\bar{1}]$ 方向的剪切强度下降最显著, 成为主导的薄弱剪切方向.

为进一步定量分析 σ_{zz} 对剪切强度的影响, 对 (010) $[00\bar{1}]$ 方向在 $\sigma_{zz} = 0\text{--}80\text{ GPa}$ (间隔 10 GPa) 范围内进行了压剪模拟, 其完整应力-应变曲线见补充材料图 S4 (online). 该方向与 (010)[100] 方向的最大剪切强度随 σ_{zz} 的变化如图 7(c) 所示. 结果表明, 剪切强度在低 σ_{zz} 区间均随 σ_{zz} 的增加而升高, 而在高 σ_{zz} 区间则随 σ_{zz} 增加而下降, 表现出分段线性特征. 采用线性函数分别拟合低压段与高压段剪切强度-法向应力关系. 低压段采用线性莫尔-库仑关系, 并将截距固定为纯剪切条件 ($\sigma_{zz} = 0$) 下的剪切强度, 以保证拟合的一致性. 高压段同样采用线性关系描述. 可见, 对于两个晶向, 线性关系均能较好地描述剪切强度随 σ_{zz} 的变化规律.

在低压区段, 线性关系的斜率可定义为等效摩

擦系数 μ_{eff} , 表征剪切强度对法向应力的线性敏感度. 计算得到: (010) $[00\bar{1}]$ 晶向的 $\mu_{\text{eff}} = 0.145$, 而 (010)[100] 的 $\mu_{\text{eff}} = 0.125$, 表明在低压应力条件下, 前者对 σ_{zz} 的响应更为敏感. 此外, 两晶向在转折点的临界 σ_{zz} 不同: (010) $[00\bar{1}]$ 的剪切强度在约 20 GPa 后开始下降, 而 (010)[100] 的下降出现在约 40 GPa 之后, 说明在高压条件下后者具有更高的稳定性.

基于上述结果, 进一步分析了沿 (010) $[00\bar{1}]$ 方向在不同法向压应力下的剪切微结构演化. 结果表明, 其失效机制随法向压应力呈明显变化. 当 $0 < \sigma_{zz} < 30\text{ GPa}$ 时, 失效以层间滑移为主, 在达到临界应变时, A-B 层与 C-D 层同时发生滑移, 导致剪切强度下降 (图 8(a), 以 $\sigma_{zz} = 0\text{ GPa}$ 为例). 当 $40 < \sigma_{zz} \leq 50\text{ GPa}$ 时, 失效主要由法向方向的显著收缩以及垂直于法向方向的横向扩张引起 (见图 8(b), $\gamma = 0.215$ 到 $\gamma = 0.22$). 该收缩首先导致剪切强度下降, 其次在随后的剪切过程中, 层间滑移模式发生变化, A-B 层与 C-D 层的滑移不再同时发生, 以 $\sigma_{zz} = 50\text{ GPa}$ 为例, 应变达到 0.24 时, A-B 层先完成滑移 (见图 8(b), $\gamma = 0.24$), 应变达到 0.255 时, C-D 层再完成滑移 (见图 8(b), $\gamma = 0.255$). 当 $\sigma_{zz} > 50\text{ GPa}$ 时, 体系不再通过局部滑移耗散应变能, 而是以整体结构突发性崩塌为主要失效模式, 剪切应力随之快速下降. 由于失效模式与 [100] 方向极为相似, 此处不再赘述.

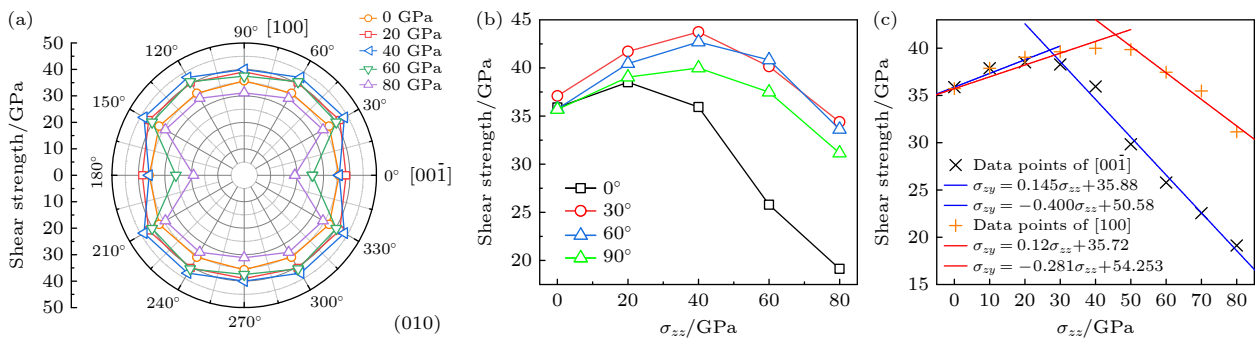


图 7 (a) 不同法向压力下沿 (010) 面上不同方向的剪切强度; (b) 四个方向 (0° , 30° , 60° 和 90°) 的剪切强度随法向压应力的变化; (c) (010) $[00\bar{1}]$ 与 (010)[100] 方向的最大剪切强度的法向压应力依赖关系, 图中黑色标记“×”表示 $[00\bar{1}]$ 方向的计算数据, 蓝线为其线性拟合结果; 橙色标记“+”表示 [100] 方向的计算数据点, 红线为其线性拟合结果

Fig. 7. (a) Shear strengths of sample sheared along different directions on (010) plane under various normal stresses; (b) variations of shear strengths along four directions (0° , 30° , 60° , and 90°) with compressive normal stress; (c) dependence of maximum shear strengths along (010) $[00\bar{1}]$ and (010)[100] directions on compressive normal stress, with black “×” representing calculated data for $[00\bar{1}]$ direction and blue lines their linear fitting; orange “+” representing calculated data for [100] direction and red lines their linear fitting.

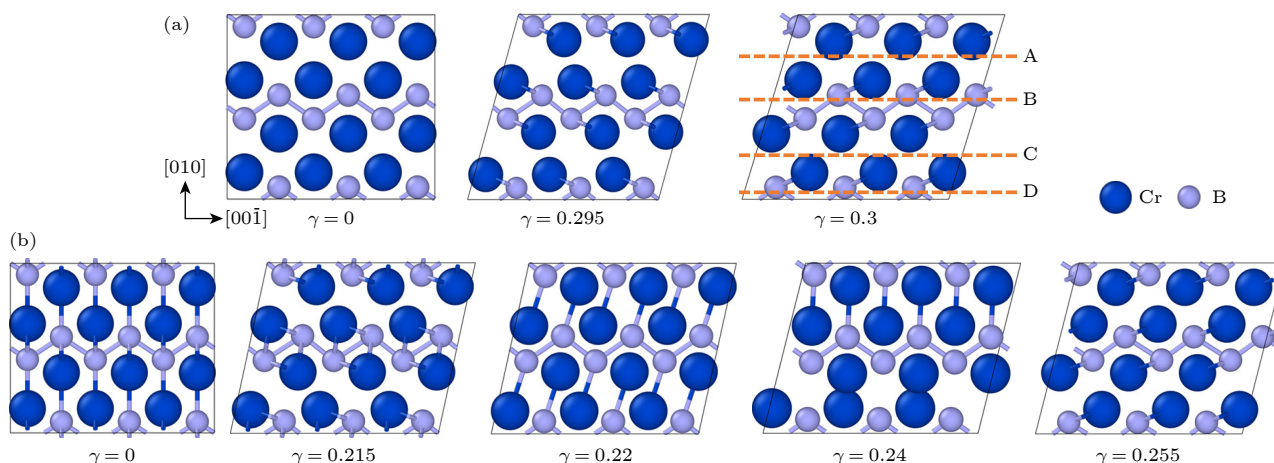


图 8 典型法向应力 (σ_{zz}) 下沿 (010) $[00\bar{1}]$ 方向剪切的微结构演化 (a) $\sigma_{zz} = 0$ GPa; (b) $\sigma_{zz} = 50$ GPa

Fig. 8. Microstructural evolutions of CrB subjected to compressive-shear along (010) $[00\bar{1}]$ direction with typical normal stress (σ_{zz}): (a) $\sigma_{zz} = 0$ GPa; (b) $\sigma_{zz} = 50$ GPa.

4 结 论

本文采用第一性原理计算研究了 CrB 在单轴拉伸、纯剪切及法向应力耦合剪切条件下的变形与失稳机制, 重点考察了法向应力对剪切行为的影响. 主要结论如下.

1) CrB 表现出明显的力学性能各向异性: 拉伸强度在 $[100]$ 方向上最大 (69.92 GPa), 在 $[010]$ 方向上最小 (44.69 GPa). 在 (010) 晶面上理想剪切强度在 $[100]$ 方向最弱 (35.68 GPa), 表明在纯剪切应力状态下, (010) $[100]$ 晶向是最易发生滑移的剪切路径.

2) 对 (010) $[100]$ 剪切的微观分析表明, 在纯剪切以及低法向压应力下的剪切中, 当剪切应变达到临界值时, Cr—Cr 双金属层间出现层间滑移, 导致结构失稳并伴随显著的应力突降. 该原子尺度的计算结果支持了 Han 等 (2015) 基于结构特征提出的 Cr—Cr 双金属层可能是剪切破坏的薄弱环节的猜想^[22]. 而在高法向压应力的剪切条件下, Cr—Cr 双金属层间距显著缩短导致层间键合作用增强, 抑制了层间滑移, 导致应变能在晶体内部积累, 从而出现突发性的整体崩塌致使结构失效.

3) 法向压应力显著影响剪切强度. 在低法向压应力区间, 剪切强度随法向压力增大而上升; 超过某一临界压力后, 剪切强度开始下降, 表现出剪切软化. 不同晶向上的剪切强度对法向压力的敏感性不同, 其等效“摩擦系数”(即剪切强度对法向应力的敏感度) 存在差异, 且各向异性随法向压力增

加而增强, 其中 (010) $[00\bar{1}]$ 在较低压力下成为主导的薄弱方向, 而 (010) $[100]$ 在更高压力下仍相对稳定.

综上所述, 本工作在原子尺度上量化了 CrB 的各向异性及其受法向应力耦合下的失稳机制, 为理解和调控该材料在复合载荷下的力学行为提供了理论依据. 后续研究可进一步将温度效应、晶体缺陷与界面等因素纳入考察, 以评估上述结论在更实际工况下的适用性.

参考文献

- [1] Griza S D, Matar S F, Weihrich R, Eyert V 2025 *J. Solid State Chem.* **350** 125466
- [2] Du J, Sun W, Li X, Su X 2025 *Materials* **18** 3125
- [3] Liu S Y, Qin L, Zhang H, Liu C, Liu S, Li D J, Yadav T, Shah D, Wang S 2024 *Ceram. Int.* **50** 17977
- [4] Zhao P, Zhu J, Li M, Shao G, Lu H, Wang H, He J 2023 *J. Eur. Ceram. Soc.* **43** 2320
- [5] Kong Q, Liu Q, Chen L, Huo S, Li K, Mao M, Sun W, Wang Y, Kang S J L, Zhou Y 2025 *J. Mater. Sci. Technol.* **234** 102
- [6] Xu B, Tian Y J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036201 (in Chinese) [徐波, 田永君 2017 物理学报 **66** 036201]
- [7] Kapadia B M 1987 *J. Heat Treat.* **5** 41
- [8] Li B, Sun H, Zang C, Chen C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 174106
- [9] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [10] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, Cumberland R W, Kavner A, Yang J M, Tolbert S H, Kaner R B 2007 *Science* **316** 436
- [11] Gou H, Li Z, Niu H, Gao F, Zhang J, Ewing R C, Lian J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 111907
- [12] Paul B, Okamoto N L, Kusakari M, Chen Z, Kishida K, Inui H, Otani S 2021 *Acta Mater.* **211** 116857
- [13] Liu C, Gu X, Zhang K, Zheng W, Ma Y, Chen C 2022 *Phys. Rev. B* **105** 024105
- [14] Miao N, Duan Z, Wang S, Cui Y, Feng S, Wang J 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 5792

- [15] Pan Y, Zhu J 2024 *Mater. Today Commun.* **38** 108428
- [16] Zhang Y T, Chen G H, Shi X H, Li N, Li H J 2024 *Corros. Sci.* **236** 112218
- [17] Uzunok H Y, Sichula H, Tüttüncü H M, Bağcı S 2025 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **131** 107190
- [18] Tao Q, Ma S L, Cui T, Zhu P W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036103 (in Chinese) [陶强, 马帅领, 崔田, 朱品文 2017 物理学报 **66** 036103]
- [19] Zhao L K, Zhao E J, Wu Z J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 046201 (in Chinese) [赵立凯, 赵二俊, 武志坚 2013 物理学报 **62** 046201]
- [20] Frueh A J 1951 *Acta Cryst.* **4** 66
- [21] Mnisi B O 2025 *Vacuum* **234** 114094
- [22] Han L, Wang S, Zhu J, Han S, Li W, Chen B, Wang X, Yu X, Liu B, Zhang R, Long Y, Cheng J, Zhang J, Zhao Y, Jin C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 221902
- [23] Ding B X, Li S Y, Zhang X, Jiang J Y, Lian X J, Wang L 2025 *Jpn. J. Appl. Phys.* **64** 036501
- [24] Wang Y S, Wang S, Song N H, Wu X W, Xu J, Luo S J, Xu B, Wang F 2024 *Comput. Mater. Sci.* **233** 112710
- [25] Tan X Y, Na Z M, Zhuo R, Wang D B, Zhang Y F, Wu P 2023 *Chemosensors* **11** 371
- [26] Li X Q, Schönecker S, Li W, Varga L K, Irving D L, Vitos L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094102
- [27] Shang S L, Shimanek J, Qin S P, Wang Y, Beese A M, Liu Z K 2020 *Phys. Rev. B* **101** 024102
- [28] Yizhong G, Zhanxin W, Bin Z, Jiao T, Weijing Z, Yufeng Z, Libo F, Dongwei L, Yan M, Wenxiong S, Liu L 2022 *Cell Rep. Phys. Sci.* **3** 100736
- [29] Li C Y, Fu T, Li X L, Hu H, Peng X H 2023 *Phys. Rev. B* **107** 224106
- [30] Zhang L, Li J, Zhang J, Liu Y, Lin L 2023 *Metals* **13** 1569
- [31] Umeno Y, Kitamura T 2002 *Mater. Sci. Eng., B* **88** 79
- [32] Černý M, Pokluda J 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 127
- [33] Černý M, Pokluda J 2010 *Acta Mater.* **58** 3117
- [34] Tschopp M A, McDowell D L 2008 *J. Mech. Phys. Solids* **56** 1806
- [35] Kitamura R, Kageyama T, Koyanagi J, Ogihara S 2019 *Adv. Compos. Mater.* **28** 135
- [36] Li J, Li J, Chen Y, Chen J 2022 *Nanomaterials* **12** 4381
- [37] Kumar A, Kumar A, Kumar S 2025 *J. Mater. Eng. Perform.* **34** 24542
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [39] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [40] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Li R Y, Duan Y H 2016 *Philos. Mag.* **96** 972
- [43] Chong X, Jiang Y, Zhou R, Feng J 2014 *J. Alloys Compd.* **610** 684

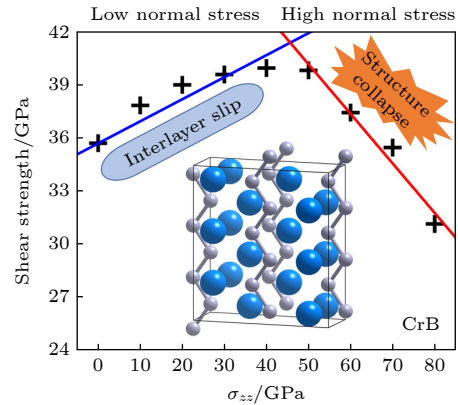
First-principles study on mechanical response and microstructural evolution of chromium monoboride under complex stress condition^{*}

SHEN Xu¹⁾ FU Tao^{1)†} WANG Shiyi¹⁾ HU Hao¹⁾WENG Shayuan^{2)‡} PENG Xianghe^{1)††}¹⁾ (Department of Engineering Mechanics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)²⁾ (College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213200, China)

(Received 19 September 2025; revised manuscript received 3 November 2025)

Abstract

With the increase of demand for materials capable of withstanding extreme service environments in fields such as advanced manufacturing, aerospace, and nuclear energy, the development of materials combining high strength, hardness, and thermal stability is of great significance. Chromium monoboride (CrB) due to its unique crystal structure and excellent mechanical properties, has attracted considerable attention; however, its deformation and failure mechanism under complex stress condition are still unclear. In this work, first-principles calculations are employed and combined with electronic structure analysis, to investigate the mechanical response and microstructural evolution of CrB under uniaxial tension, pure shear, and shear coupled with normal stress. The results show significant tensile anisotropy: the tensile strength is the highest along the [100] direction (69.92 GPa) and lowest along the [010] direction (44.69 GPa). The minimum pure shear strength (35.68 GPa) occurs along the (010)[100] direction. Under pure shear and low normal stress, the Cr—Cr bimetallic layers undergo interlayer slip at a critical shear strain, leading to a sudden stress drop. In contrast, under high normal compressive stress coupled with shear, the interlayer spacing between Cr—Cr bimetallic layers is significantly reduced, which enhances interlayer bonding and suppresses interlayer slip. As a result, strain energy accumulates within the crystal lattice, eventually causing an abrupt structural collapse and catastrophic failure. Further analysis shows that the effect of normal stress on shear strength is non-monotonic: it increases with pressure at low stresses but softens under high pressures. The sensitivity to normal stress varies significantly with crystallographic orientation, and the anisotropy is further amplified as pressure increases. This study elucidates the instability mechanisms of CrB under multiaxial stress, providing theoretical guidance and design reference for its applications in extreme environments.



Keywords: first-principles calculation, chromium monoboride, strength and failure, deformation mechanisms

DOI: 10.7498/aps.75.20251295

CSTR: 32037.14.aps.75.20251295

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12472211, 12272066, 11932004, 12302130), the Chongqing Graduate Student Scientific Research Innovation Project, China (Grant No. CYB25069), and the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTB2022 NSCQ-MSX0383).

[†] Corresponding author. E-mail: futao@cqu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: syweng@hhu.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: xhpeng@cqu.edu.cn

复杂应力状态下单硼化铬的力学响应及微结构演化的第一性原理研究

沈绪 付涛 王世怡 胡浩 翁莎缘 彭向和

First-principles study on mechanical response and microstructural evolution of chromium monoboride under complex stress condition

SHEN Xu FU Tao WANG Shiyi HU Hao WENG Shayuan PENG Xianghe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030814 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251295

CSTR: 32037.14.aps.75.20251295

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251295>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同荷载作用下二维硼烯的力学性能及变形破坏机理

Mechanical properties and deformation mechanisms of two-dimensional borophene under different loadings

物理学报. 2024, 73(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240066>

单层Janus MoSSe在不同手性角单轴拉伸应变下力学性质的第一性原理研究

First-principles study of mechanical properties of Janus monolayer MoSSe under uniaxial tensile strains at different chiral angles

物理学报. 2025, 74(16): 166201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250437>

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide

物理学报. 2024, 73(9): 098804 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

硼在fcc-Fe晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究

First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength

物理学报. 2021, 70(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210361>

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo₂C

物理学报. 2025, 74(10): 106301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039>