DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.05.005

Si 在熔渗制备 B_4C-Si 复合材料界面作用机制的第一性原理研究

刘　飞[1],文志鹏[2]

(1. 天津理工大学 中环信息学院 机械工程系,天津 300380;2. 普什智能科技有限公司,四川 宜宾 644000)

摘　要:采用第一性原理的方法对熔渗制备 B_4C-Si 复合材料的界面进行了研究,通过建立 Si 原子在 B_4C 晶体(0001)表面的不同占位情况,获得了 Si 在熔渗制备 B_4C-Si 复合材料界面的作用机制。结果表明,在熔渗温度下,孤立的 Si 原子更容易落在 B_4C 晶体中二十面体形成的正六边形中心的上方,而不容易置换"C-B-C"三原子链里的 C 原子以形成 SiC。Si 原子在 B_4C 晶体(0001)表面所处的位置是 Si 原子与表面 C 原子和周围 B 原子的综合作用,Si 原子与 C 原子形成了离子键。上述结果为随后降温过程中 Si 原子集团与 B_4C 晶体的结合提供了更好的晶格匹配,使得 Si 更容易在界面处结合。

关键词:第一性原理;B_4C-Si 复合材料;熔渗法;结合界面

中图分类号:TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)05-0449-05

First Principle Study on Interfacial Action Mechanism of Si in B4C-Si Composite Prepared by Melting and Infiltration

LIU Fei[1], WEN Zhipeng[2]

(1. Department of Mechanical Engineering, Zhonghuan Information College Tianjin University of Technology, Tianjin 300380, China; 2. Pushi Intelligent Technology Co., Ltd., Yibin 644000, China)

Abstract: The interface of B_4C-Si composite was studied by the first-principle method, and the mechanism of Si on the interface of B_4C-Si composites was obtained by establishing different occupations of Si atoms on the (0001) surface of B_4C crystal. The results show that the isolated Si atoms are more likely to fall above the center of the regular hexagon formed by icosahedron in B_4C crystal at the melting percolation temperature than to replace the C atoms in the three-atom chain of "C-B-C" to form SiC. The position of Si atom on the (0001) surface of B_4C crystal is the combined results of Si atom with surface C atom and surrounding B atom. Si atoms form an ionic bond with C atoms. This provides better lattice matching for the combination of Si atomic group and B_4C crystal in the subsequent cooling process, and makes it easier for Si to combine at the interface.

Key words: first principle study; B_4C-Si composite; melting and infiltration method; interfaces

B_4C 由于具有低密度(2.52 g/cm^3)、高耐磨性和高效的中子吸收性能,因而广泛应用于抗弹装甲等军工行业[1,2]。这主要归功于 B_4C 晶体中存在着的 C-B-C 三原子链和 $B_{11}C$ 二十面体的特殊晶体结构[3-6]。然而,正是由于 B_4C 的晶体结构,B_4C 具有较大的脆性,极大限制了其应用。由于 B_4C 熔点较高(2 450 ℃),粉末冶金法对于高温烧结增韧相,而制备复合材料较难实现。因而反应熔渗制备 B_4C 复合材料是目前提高其韧性的主要方法[7-10],首先制备出 B_4C 基体,随后熔渗增韧第二相。目前,铝及铝合金是主要研究较多的增韧材料[11,12]。近年来,Si 作为增韧材料被引起了广泛关注[13,14]。FRAGE 等[15]的研究表明,Si 自发熔渗到多孔 B_4C 预制体中,与 B_4C 发生反应生成了 SiC,弯曲强度有所提高。一般认为[16],在高温熔渗过程中,Si 会渗入到 B_4C 中,其晶体结构中存在于 C-B-C 三原子链的被 C 置换出来,并与 Si 直接发生反应生成 SiC,提高复合材料的强度及韧性。然而这种说法并没有实质性的依据,因此其正确性仍然有待商榷。目前,由于反应熔渗法制备的 B_4C-Si 复合材料界面不易观察,对于 Si 在熔渗制备 B_4C-Si 复合材料界面作用机制尚没有从原子尺度得到科学的解释。本文采用第一性原理计算方法,通过建立 B_4C 晶体表面,研究了 Si 在熔渗制备 B_4C-Si 复合材料界面作用机制,为熔渗法增韧 B_4C 材料提供了理论研究依据。

收稿日期:2018-12-27

基金项目:四川省经信委计划资助项目(2018ZB013)

作者简介:刘　飞(1987-),黑龙江大庆人,博士,讲师.研究方向:耐磨复合材料、第一性原理方面的研究.

电话:18222957302,E-mail:liu2ying925113@126.com

1 计算方法与几何模型

1.1 几何模型

B_4C 的晶体结构中，空间点群为 R-3mH，晶格参数采用 $a=b=0.56$ nm，$c=1.212$ nm，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。刘立强等[3]采用第一性原理的方法对 B_4C 晶体结构中的 C 原子的占位进行了细致的研究，确定了 B_4C 晶体中原子的坐标，这与相关文献[17]研究得到的结果表现了较好的一致性。论文采用该坐标建立了 B_4C 晶体模型，如图 1 所示。其中绿球表示 B 原子，棕色球表示碳原子。

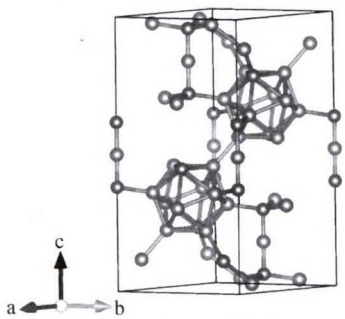


图 1 B_4C 的晶体模型
Fig.1 Crystal model of B_4C

为了深入研究 Si 在 B_4C-Si 界面的作用机制，需要构建 B_4C 晶体表面模型。B_4C 晶体属于密排六方结构，密排面(0001)被认为是最稳定的晶体表面。(0001)表面有四种结构，即：上下表面分别终止于 C 原子、B 原子、BBB 原子、BBC 原子。Xian 等[17]采用第一性原理方法计算了 B_4C 晶体的 4 种不同表面的表面能，结果表明，上下表面分别终止于 C 原子是最稳定的表面。论文建立了该表面模型，并在此基础上，选取了表层的部分原子进行计算分析。计算时，对所选取的部分原子模型中的部分 B 原子进行了固定处理，建立的表面模型如图 2 所示。

由于 B_4C 的熔点较高(2 450 ℃)，当材料在 1 600 ℃左右发生熔渗过程时，Si 处于液态，此时的 Si 原子并不会先形成 Si 晶体，而更容易孤立的接触于 B_4C 表面。孤立的 Si 原子在与 B_4C 表面接触时，可能会落在表层 C 原子上，或置换 C-B-C 三原子链中的 C 原子。建立的计算模型如图 3 所示。图中蓝球为 Si 原子。下文中，这两种结构分别用“结构 1”和“结构 2”进行表述。

1.2 计算方法

材料结构和电子性质的计算采用 DFT 理论，采用 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)软件。计算中，选取广义梯度近似(GGA)框架下的 PBE 泛函形式作为交换关联函数，自洽求解了 Kohn-Sham 方程。采用超软赝势描述价电子与离子实之间相互作用，倒易空间中平面波计算的最大截止能量为 350.0 eV，计算收敛精度 1.0×10^{-6} eV/atom，布里渊区 K 矢量选取为 4×4×1，自洽迭代的最大次数为 300 次。Fermi 能量的收敛精度为 $0.789\,5\times10^{-8}$ eV，电子能量本征值收敛精度为 $0.789\,5\times10^{-7}$ eV，原子平均受力不大于 0.1 eV/nm，电子总能自洽用 Pulay 密度混合算法。构建表面模型时，真空层的厚度设定为 15 Å。

2 结果与讨论

2.1 结构优化后的模型分析

图 4 为孤立的 Si 原子落在 B_4C 晶体表层 C 原子上方(结构 1)的结构优化结果。可以看出，结构优化后，Si 原子并不是直接落在 C 原子的正上方，而是进行了一定的偏移。从俯视图看出，Si 原子移动到了 B_4C 晶体中二十面体形成的正六边形中心的上方。经测量，Si 与表层 C 原子的键长为 0.190 5 nm，这与实验结果(0.188 nm)十分接近，说明孤立的 Si 原子与 B_4C 晶体表面的 C 原子成键，形成了 SiC。另一方面。Si 原子与 B_4C 晶体中“C-B-C”三原子链中的 C 原子距离较远，测量值为 0.277 2 nm，说明 Si 与“C-B-C”三原子链中的 C 原子并未成键或结合能力较弱。以上的分析可以推测，Si 原子的移动极有可能受到了周围 B 原子的作用，Si 与 B 原子结合成键。因此可以得出，Si 原子移动到了 B_4C 晶体中二

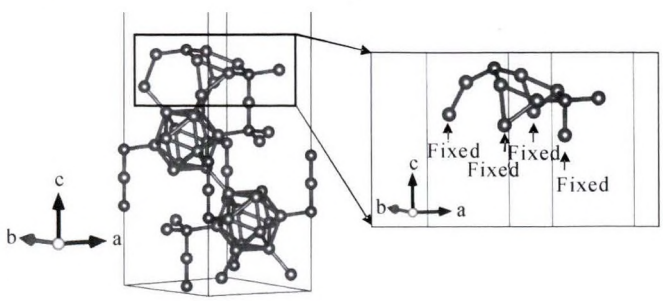
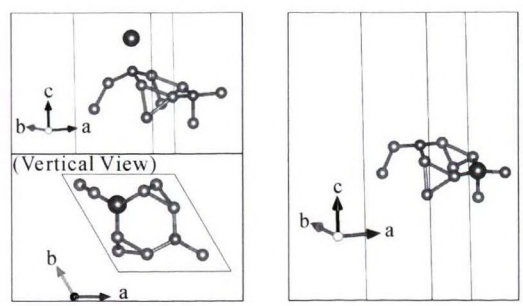


图 2 建立的表面模型
Fig.2 Established surface model



(a)结构1模型　(b)结构2模型

图 3 Si 在 B_4C 晶体表面的模型
Fig.3 The model of Si on the surface of B_4C crystal

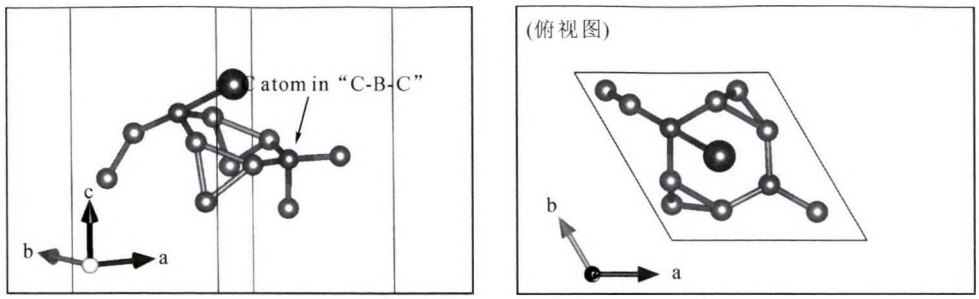


图 4 结构 1 的模型优化结果
Fig.4 Model optimization results for structure 1

十面体形成的正六边形中心正的上方，是 Si 原子与表面 C 原子与周围 B 原子综合作用的结果。

图 5 为孤立的 Si 原子置换 B_4C 晶体中"C-B-C"三原子链里 C 原子(结构 2)的优化结果。可以看出，对比与图 3(b)，B 原子向上发生了移动。经测量，Si与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 的键长为 0.270 2 nm，而与"C-B-C"三原子链 B 原子的键长为 0.1995 nm，这与实验测定的 B-Si 键的键长(0.195 nm)十分接近。上述结果表明，Si 与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 原子成键，导致 Si 原子的上移。上移的结果使 Si 与"C-B-C"三原子链里 B 原子相远离而未成键，或结合能力较弱。因此可以推测，孤立的 Si 原子在界面处，容易与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 原子成键，但不容易置换"C-B-C"三原子链里 C 原子以形成 SiC。

2.2　电子成键分析

图 6 为结构 1 的态密度结果。可以看出，所有态密度曲线均穿过了费米能级，体现了该材料较强的导电性能。从总体态密度看出，原子的 p 轨道与总体态密度曲线吻合度较高，表明在所有成键中，各原子 p 轨道在成键中参与了较大贡献。从分波态密度看出，C 的 s 轨道与 Si 的 s 轨道在 -16 eV 至 -13 eV 处、C 的 p 轨道与 Si 的 s 轨道在 -8 eV 处出现共振峰，说明 C 原子与 Si 原子成键；在 1 eV 至 3 eV 处，B 的 p 轨道与 Si 的 p 轨道有明显共振峰，说明 B 原子与 Si 原子成键，其中 B 的 p 轨道与 Si 的 p 轨道共用了一个分子轨道。这较好解释了图 4 的结果，Si 原子在 B_4C 界面所处的位置是 Si 原子与表面 C 原子和周围 B 原子的综合作用。

图 7 为结构 1 的差分电荷密度图。其中图 7(a)、(b)为截面，(c)、(d)为对应的差分电荷密度图。从图 7(b) 中看出，Si 与表层 C 原子发生了电荷的转移，Si 原子外层失去电子，而 C 原子外层得到了电子，说明 Si 与 C 形成了离子键。同理，图 7(d)中可以得出，Si 与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 原子外层分别得失电子而形成了离子键。这较好的解释了图 4 的结果。

图 8 为结构 2 的态密度结果。可以看出，所有态密度曲线均穿过了费米能级，体现了该材料较强的导电性能，各原子 p 轨道在成键中参与了较大贡献。从分波态密度看出，在费米面附近，Si 的 p 轨道与 B 的 p 轨道出现共振峰，在 -12 eV 处，Si 的 s 轨道与 B 的 s 轨道出现共振峰，Si 原子与 B 原子成键。

图 9 为结构 2 的差分电荷密度图。可以看出，Si 原子与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 原子在两原子中间出现了明显的电荷聚集，说明 Si 原子与 B 原子形成了共价键，而 Si 原子与"C-B-C"三原子链里 B 原子距离较远，而电荷聚集不明显，因而结合能力较弱。结合图 5 的结果可以得出，孤立的 Si 原子在界面处，容易与 B_4C 晶体中二十面体里的 B 原子形成共价键而不容易置换"C-B-C"三原子链里 C 原子成键，结合能力较弱。

2.3　结果讨论

表 1 为不同结构模型计算所得能量结果。可以看出，孤立的 Si 原子落在 B_4C 晶体(0001)表面 C 原子

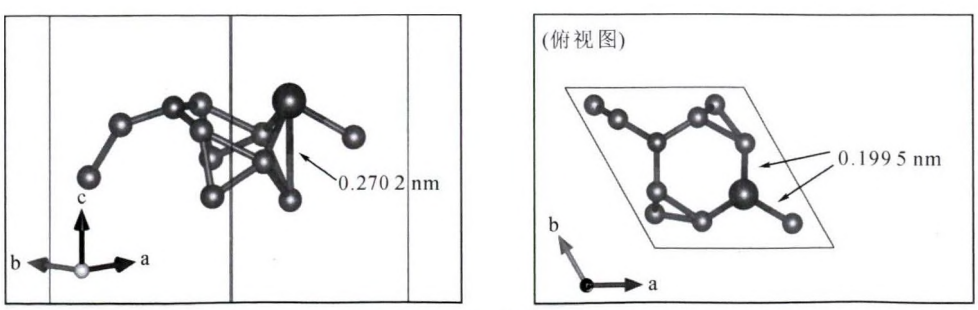


图 5 结构 2 的模型优化结果
Fig.5 Model optimization results for structure 2

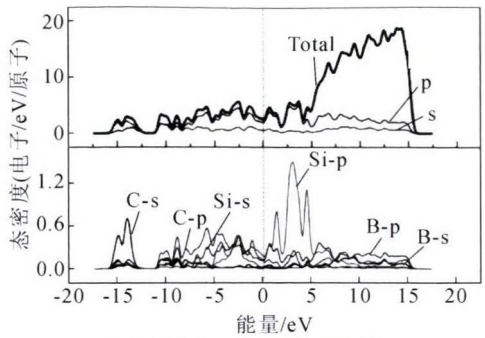


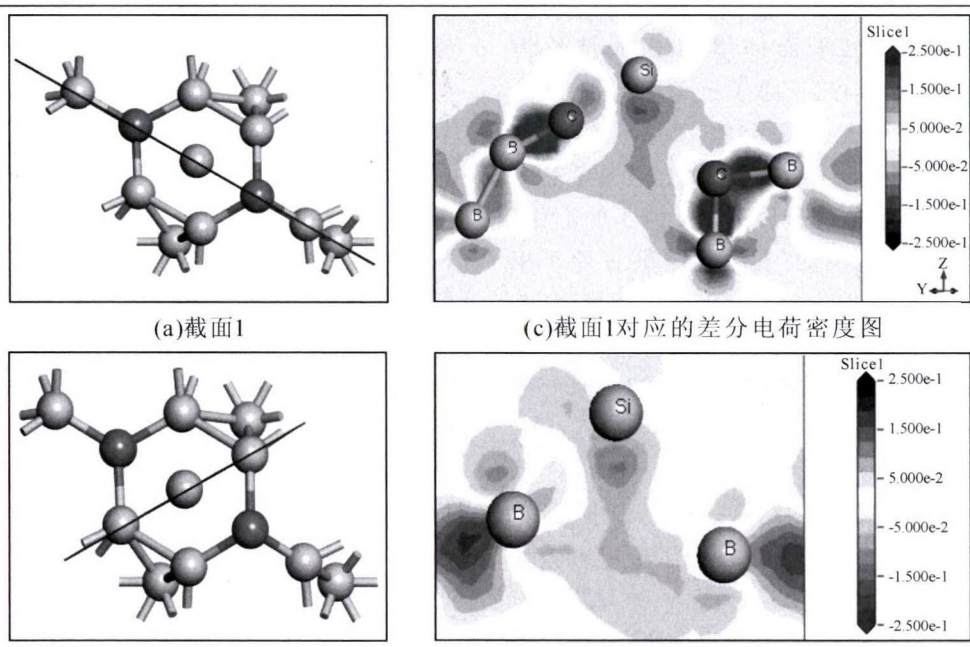
图 6 结构 1 的态密度结果
Fig.6 DOS results of structure 1

上方后，能量的变化 $\Delta E_1=(E_{slab}+E_{Sibulk})-E_{slab1}=-60.9$ eV；Si 原子置换置换“C-B-C”三原子链里 C 原子后，能量的变化 $\Delta E_2=(E_{slab}+E_{Sibulk}-E_{cbulk})-E_{slab2}=-11.4$ eV。结果表明，孤立的 Si 原子落在 B_4C 表面，形成结构 1 所降低的能量要大于形成结构 2 所降低的能量，即，Si 原子更容易与 B_4C 形成图 4 所示的结构，而并非置换“C-B-C”三原子链里 C 原子形成 SiC。

当 Si 原子与 B_4C 形成如图 4 所示的结构后，随着温度的降低，孤立的 Si 原子将不会直接落在晶体表面，而是形成一定的原子集团后与界面进行结合。

表1 不同结构模型计算所得能量
Tab.1 Calculated energy of different structures

	B_4C 晶体(0001)表面所选模型 E_{slab}	硅原子的单点能 E_{Sibulk}	碳原子的单点能 E_{Cbulk}	结构 1 的能量 E_{slab1}	结构 2 的能量 E_{slab2}
能量 /eV	-1.212×10^3	-168.9	-149.5	-1.32×10^3	-1.22×10^3



(a)截面1
(c)截面1对应的差分电荷密度图
(b)截面2
(d)截面2对应的差分电荷密度图

图 7 结构 1 的差分电荷密度结果
Fig.7 Differential charge density result of structure 1

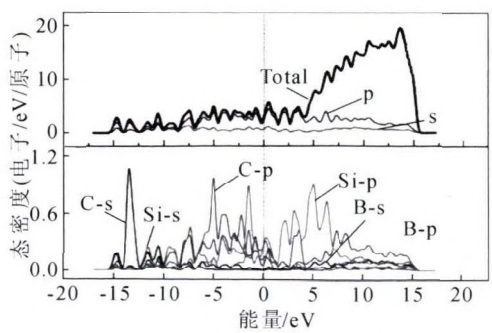


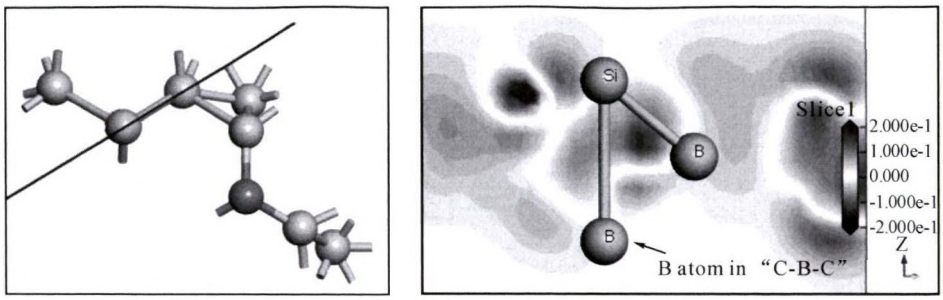
图 8 结构 2 的态密度结果
Fig.8 DOS result of structure 2

图 10 为 Si 晶体在[011]晶向与结构 1 的结合模型，其中红球为 Si 晶体在在[011]晶向的原子集团。结果表明，该原子集团将会与在结构 1 中的 Si 原子形成一定的晶格匹配，而使 Si 在界面处更容易结合。

综合上述分析，得出了 Si 在熔渗制备 B_4C-Si复合材料界面的作用机制。在熔渗温度下，由于 Si 原子与 B_4C 晶体(0001)表面 C 原子和周围 B 原子的综合作用，Si 原子更容易落在 B_4C 晶体中二十面体形成的正六边形中心的上方，Si 原子与 C 原子形成了离子键。这为随后降温过程中 Si 原子集团与 B_4C 晶体的结合提供了更好的晶格匹配，使得 Si 更容易在界面处结合。

3 结论

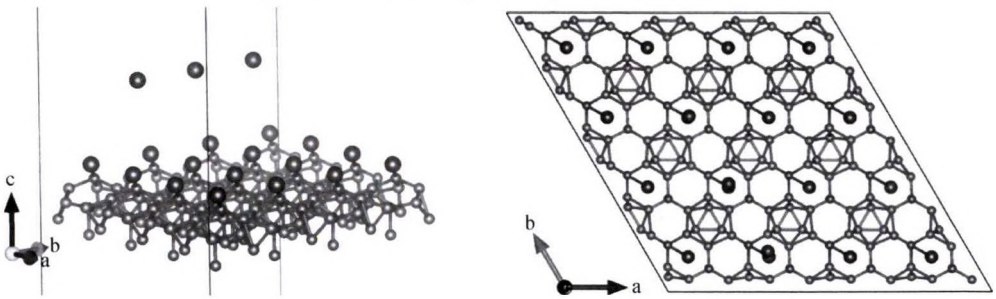
(1)在熔渗温度下，孤立的 Si 原子在 B_4C 晶体(0001)表面更容易落在 B_4C 晶体中二十面体形成的正六边形中心的上方，而不容易置换“C-B-C”三原



(a)截面　　(b)差分电荷密度图

图 9 结构 2 的差分电荷密度结果

Fig.9 Differential charge density result of structure 2



(a)模型　　(b)俯视图

图 10 Si 晶体在[011]晶向与结构 1 的结合模型

Fig.10 A combined model of structure 1 and Si crystal in [011] orientation

子链里 C 原子以形成 SiC。

(2)Si 原子在 B4C 晶体(0001)表面所处的位置是 Si 原子与表面 C 原子和周围 B 原子的综合作用,Si 原子与 C 原子形成了离子键。

(3)上述结果为随后降温过程中 Si 原子集团与 B_4C 晶体的结合提供了更好的晶格匹配,使得 Si 更容易在界面处结合。

参考文献:

[1] Jing G. Combustion of Na_2B_4O+Mg+C to synthesis B4C powders [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 393: 487-491.

[2] Shivashankar T S, Enneti R K, Park S J, et al. The effects of material attributes on powder-binder separation phenomena in powder injection molding [J]. Powder Technology, 2013, 243(7): 79-84.

[3] 刘立强, 陈蕴博. B_4C 晶体的结构与 C 原子占位研究[J]. 功能材料, 2008, 10 (39): 1628 -1631

[4] Lazzari R, Vast N , Besson J M, et al. Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B4C Boron Carbide [J]. Physical Review Letters, 1999, 83: 3230-3233.

[5] Tallant D R, Aselage T L, Campbell A N, et al [J]. Physical Review B, 1989 , 40(8):5649-5656 .

[6] Lazzari R, Vast N, Besson J M, et al. Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B_4C Boron Carbide [J]. Physical Review Letters, 1999, 83: 3230-3238.

[7] Rehman S S, Ji W, Khan S A, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C densified by spark plasmasintering with Si as a sintering aid[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1903-1906.

[8] Tu R, Li N, Li Q, et al. Microstructure and mechanical properties of B_4C-HfB_2-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(4): 959-966.

[9] Zhang X, Zhang Z, Wang W, et al. Preparation of B_4C composites toughened by TiB2-SiC agglomerates [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 865-869.

[10] Hayun S, Weizmann A, Dariel M P, et al. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 1007-1014.

[11] Wu H, Zeng F, Yuan T, et al. Wettability of 2519 Al on B_4C at 1 000~1 250 ℃ and mechanical properties of infiltrated B_4C-2519Al composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 2073-2081.

[12] Luo G, Wu J, Xiong S, et al. Microstructure and mechanical behavior of AA2024/B_4C composites with a network reinforcement architecture [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 701: 554-561.

[13] Mazahery A, Shabani M O. Tribological behaviour of semisolid-semisolid compocast Al-Si matrix composites reinforced with TiB_2, coated B_4C particulates [J]. Ceramics International, 2012, 38 (3): 1887-1895.

[14] Zhang M, Zhang W, Zhang Y, et al. Fabrication, microstructure and mechanical behavior of SiC_w-B_4C-Si composite [J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 552(34): 410-414.

[15] Frage N, Levin L, Frumin N, et al. Manufacturing B_4C-(Al,Si) composite materials by metal alloy infiltration [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, s143-144(1): 486-490.

[16] Zhang X, Zhang Z, Wang W, et al. Preparation of B_4C composites toughened by TiB_2-SiC agglomerates [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 865-869.

[17] Xian Y, Qiu R, Wang X, et al. Interfacial properties and electron structure of Al/B_4C interface: A first-principles study [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478: 227-235.