

高熵硼化物陶瓷机器学习力场的构建与高温性能计算

龚 焕¹, 张 旭^{1,2}, 张小锋³, 李 蓓^{1,2}, 刘 凯¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070; 3. 广东省科学院 新材料研究所 特种材料表面工程全国重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 高熵硼化物陶瓷(High-entropy Boride Ceramics, HEBCs)在极端高温环境中的分子动力学模拟受限于经验力场的精度与温度适用性。本研究针对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 体系, 基于第一性原理计算与深度学习方法, 开发了高精度深度学习势能。通过主动学习优化训练数据集, 显著提升了模型在高温(~ 3000 K)下的模拟稳定性。该力场在模拟中兼具高精度与高效率。验证结果表明, 体积状态方程预测结果与第一性原理计算结果较为吻合, 证明了模型具有良好的可扩展性; 计算所得晶格常数及力学性能参数与实验值的误差 $<2\%$ 。尤为重要的是, 本研究成功揭示了 HEBCs 热膨胀各向异性规律, 修正了已有研究中的反常趋势。这项成果为极端条件下 HEBCs 的原子尺度模拟提供了可靠工具, 对深入理解其高温服役行为具有重要的科学价值。

关 键 词: 高熵硼化物陶瓷; 分子动力学; 深度学习势能; 高温性能

中图分类号: TB35 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0455-07

Machine Learning Potential Development and High-temperature Property Calculation for High-entropy Boride Ceramics

GONG Huan¹, ZHANG Xu^{1,2}, ZHANG Xiaofeng³, LI Bei^{1,2}, LIU Kai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, 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. National Key Laboratory of Special Materials Surface Engineering, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations of high-entropy boride ceramics (HEBCs) in extreme high-temperature environments are constrained by limited accuracy and temperature stability of empirical force fields. In this work, a high-accuracy deep-learning potential (DP) was proposed and developed for $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ systems *via* first-principles calculations and deep learning method. It is shown that, through expanding datasets *via* the active learning strategy, the DP model stability under high-temperature conditions (*i.e.*, ~ 3000 K) could be significantly enhanced. The developed DP achieves high accuracy while maintaining computational efficiency. Validation results from the developed DP manifest that predictions of the volumetric equation of state align well with first-principles calculations, demonstrating the model's good scalability. The lattice constants and mechanical properties predicted

收稿日期: 2025-07-17; 收到修改稿日期: 2025-09-15; 网络出版日期: 2025-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(52202066) National Natural Science Foundation of China (52202066)

作者简介: 龚 焕(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1252744637@qq.com

GONG Huan (1997-), male, Master candidate. E-mail: 1252744637@qq.com

通信作者: 李 蓓, 副教授. E-mail: libei@whut.edu.cn

LI Bei, associate professor. E-mail: libei@whut.edu.cn

by DP-enabled molecular dynamics simulations show excellent agreements with experimental observations, with relative errors within 2%. Furthermore, the simulations successfully reveal the anisotropic thermal expansion behavior of HEBCs and rectify the anomalous trends reported in previous research. Therefore, this developed DP model provides a reliable tool for atomic-scale simulations of high-entropy boride ceramics under extreme conditions, and holds significant scientific value for advancing the in-depth understanding of their high-temperature service behavior.

Key words: high-entropy boride ceramic; molecular dynamics; deep-learning potential; high temperature property

硼化物陶瓷因高熔点、高硬度,以及优异的热/电导率、力学性能和化学稳定性,广泛应用于火箭发动机喉衬和机翼涂层等关键部件^[1]。然而,其固有的烧结困难、脆性大及抗热冲击性差等缺点,严重限制了在现代工业中更高性能需求下的发展和应用^[2-4]。自 2004 年合金领域提出“高熵材料”概念^[5]以来,其独特性能引起了广泛关注。受此启发,“高熵陶瓷”应运而生,成为优化硼化物陶瓷力学性能和高温稳定性的重要研究方向之一^[6-7]。其中,HEBCs(如(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})B₂)因组分设计灵活与熵增效应显著而成为超高温材料的前沿方向,但其理论模拟研究仍面临显著挑战。目前,分子动力学(Molecular Dynamics, MD)研究较为有限,尤其缺乏能够精准预测高温性能的可靠模型。

尽管针对 HEBCs 逐步开展理论探索,但一些关键科学问题仍未得到有效解决。Wang 等^[8]通过第一性原理计算揭示了(Hf,Zr,Ta,Ti,Nb)B₂体系的优异力学性能,但由于计算规模限制,尚未深入研究其高温动力学行为。Zhang 等^[9]利用从头算分子动力学(*Ab initio* Molecular Dynamics, AIMD)研究了 ZrB₂中 Hf 原子的掺杂效果,结果显示其能有效提升抗氧化性能,但该研究尚未拓展至高熵体系。目前的研究仍未突破高温(>2500 K)原子模拟的精度与稳定性瓶颈,无论是基于传统 MD,还是依赖电子结构计算的 AIMD,均难以兼顾大尺度、长时间模拟与高温下的准确性。具体而言,尽管 AIMD 能够实时求解电子结构,精确描述化学键断裂等复杂过程(如电催化和非平衡界面反应)^[10-11],但其计算成本极高(每步需自洽场计算),仅适用于处理数百原子规模的小体系及皮秒级短时间过程。对于 HEBCs 这类多组元体系,需采用大尺寸超晶胞捕捉化学无序性,并研究极端高温下的长期稳定性,AIMD 的计算开销往往难以承受。为突破这一效率瓶颈,近年来机器学习力场技术顺势而生。该技术通过机器学习模型(如深度神经网络)拟合第一性原理计算的高精度能量、原子力和维里应力数据,能够嵌入经典 MD 框架,实现接近 AIMD 精度的大尺度和长时间模拟^[12-14]。Dai 等^[13]虽开发了首款 HEBCs 机器学习

力场,但其模型在 2400 °C 以上出现结构失稳,并且预测的热膨胀行为呈现反常各向异性,与材料本征的化学键特性及实验观测结果矛盾,从而限制了在超高温条件下的理论探索。

为此,本研究聚焦(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})B₂体系,基于第一性原理计算构建高质量训练数据集,开发高精度 MD 深度学习势能。首先,系统考察数据增强采样策略对模型精度的影响;然后,通过计算晶格参数误差与弹性模量的相对误差,评估模型的可靠性,并与第一性原理计算及实验数据进行综合比较;最终,验证该模型在高温条件下的优异适用性。

1 计算方法

1.1 深度势能分子动力学

深度势能分子动力学(Deep Potential Molecular Dynamics, DPMD)是一种融合深度学习势能(Deep-learning Potential, DP)与 MD 框架的模拟方法。该方法基于第一性原理计算的数据,训练得到高精度的 DP 力场模型,并将其嵌入 MD 迭代过程,实现兼具量子力学精度与经典计算效率的原子尺度模拟。DPMD 遵循局域能量近似原理,即体系总能量 E 为各原子能量 E_i 的总和,而 E_i 取决于原子 i 的局域环境:

$$E = \sum_i E_i = \sum_i E_{s(i)}(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}_j | j \in N_{R_c}(i)\}) \quad (1)$$

式中, $\mathbf{R}$ 表示原子坐标, $E_{s(i)}$ 表示第 i 个原子的能量, $N_{R_c}(i)$ 则表示在截断半径 R_c 内原子 i 的邻近原子的索引集合。为确保势能面的平移、旋转及置换对称性,首先引入描述符 D_i 对原子局域环境进行特征编码;随后通过嵌入网络 $\mathcal{N}^c$ 实现高维特征空间的非线性映射;最终借助拟合网络 $\mathcal{N}^f$ 得到原子能量(详细信息见补充材料 S1):

$$E_{s(i)} = \mathcal{N}^f(\mathcal{N}^c(D_i)) \quad (2)$$

在机器学习中,常用损失函数来衡量模型预测结果与实际结果之间的差异,计算公式如下:

$$L(p_\varepsilon, p_f, p_\xi) = \frac{p_\varepsilon}{N} \Delta E^2 + \frac{p_f}{3N} \sum_i |\Delta F_i|^2 + \frac{p_\xi}{9N} \|\Delta \Xi\|^2 \quad (3)$$

式中, ΔE 、 ΔF_i 、 $\Delta \Xi$ 分别表示能量、原子力和维里应力的均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE), p_e 、 p_f 、 p_ξ 分别是能量、原子力和维里应力的权重系数。

1.2 数据集构建与力场训练

本研究以具有 MB_2 ($M=\text{Hf}$ 、 Zr 、 Ta 、 Ti 、 Nb) 结构的二硼化物的平均晶格参数 ($a=b=3.108 \text{ \AA}$, $c=3.348 \text{ \AA}$) 为基础, 构建 ZrB_2 的六方晶系原胞作为初始模型。将基矢 a 扩展至原始长度的 $\sqrt{3}$ 倍, 并对基面进行 30° 的逆时针旋转, 得到相应的正交晶胞(图 1(a))。随后构建 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 并利用蒙特卡罗准随机结构方法^[15]将 Zr 原子随机置换为等摩尔比的 Hf 、 Ta 、 Ti 、 Nb 元素, 组成 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 的初始原子构型(图 1(b))。为生成初始训练数据集, 对初始原子构型进行以下两种组合操作。(1)均匀晶格变形: 沿 x 、 y 、 z 轴进行 $0.97 \sim 1.03$ 倍的均匀缩放, 共产生 18900 个扩展构型。(2)构型微扰: 对上述每个扩展构型施加双重微扰, 包括晶格参数微扰(对晶胞参数 a 、 b 、 c , 以及角度参数 α 、 β 、 γ 施加 $\pm 3\%$ 的随机扰动)及原子位移微扰(所有原子沿随机方向位移 $\pm 0.3 \text{ \AA}$)。

最终, 通过上述两步操作, 共获得 18900 个包含晶格畸变与原子位置扰动的初始训练构型。DP 力场训练采用 DeePMD-Kit 工具^[16]。数据集被划分为训练集(80%, 15120 构型)、验证集(10%, 1890 构型)和测试集(10%, 1890 构型)。其中验证集用于超参数调优与模型选择, 以防止过拟合; 测试集用于评估模型的最终预测精度与泛化能力。为增强极端条件下的泛化能力, 通过 DP-GEN 方法在 $1600 \sim 3600 \text{ K}$ 和 $0 \sim 10^8 \text{ Pa}$ 条件下增强采样, 筛选后新增 3127 个构

型(详细信息见补充材料 S2)。神经网络采用三层嵌入网络($80 \times 160 \times 320$)与三层拟合网络($160 \times 160 \times 160$)的组合设计, 相邻层节点数相等或为前层两倍, 以损失较小精度并实现模型压缩。训练分两阶段进行。(1)初始训练(1000000 步): 学习率从 1.0×10^3 衰减至 3.51×10^{-8} 。损失函数中初始因子和极限因子分别设置为 $p_e^{\text{start}}=0.02$, $p_e^{\text{limit}}=1.0$; $p_f^{\text{start}}=1000.0$, $p_f^{\text{limit}}=1.0$; $p_\xi^{\text{start}}=0.02$, $p_\xi^{\text{limit}}=1.0$ 。(2)优化训练(2000000 步): 学习率从 1.0×10^4 衰减至 3.51×10^{-8} 。在初始训练得到的模型基础上继续训练, 此阶段将所有权重因子统一设置为 1.0, 以确保能量、原子力和维里应力的预测精度得到均衡优化。

1.3 密度泛函理论计算参数

为实现具有第一原理精度的机器学习 DP 力场, 本研究采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算方法对数据集中的所有构型进行物理量标注, 包括体系总能量、原子力及维里应力等关键物理参量。为避免随机生成的初始结构严重偏离平衡位置, 本研究通过短暂 AIMD 模拟对初始原子构型进行预处理, 以有效确保构型样本的收敛性。在此基础上, 以提取模拟轨迹的末帧结构作为优化构型, 进而实现数据集构型及其对应物理量标签的优化, 最终获得高精度构型标签数据。具体而言, AIMD 计算采用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似泛函的自洽场方法, 设置平面波截断能为 450 eV , 能量收敛阈值为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 采用 Monkhorst-Pack 方法进行布里渊区采样, k 点间距设定为 $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 。动力学模拟采用 NVT 正则系综, 设定温度为 300 K , 时间步长为 2 fs , 总模拟时长为 20 fs 。

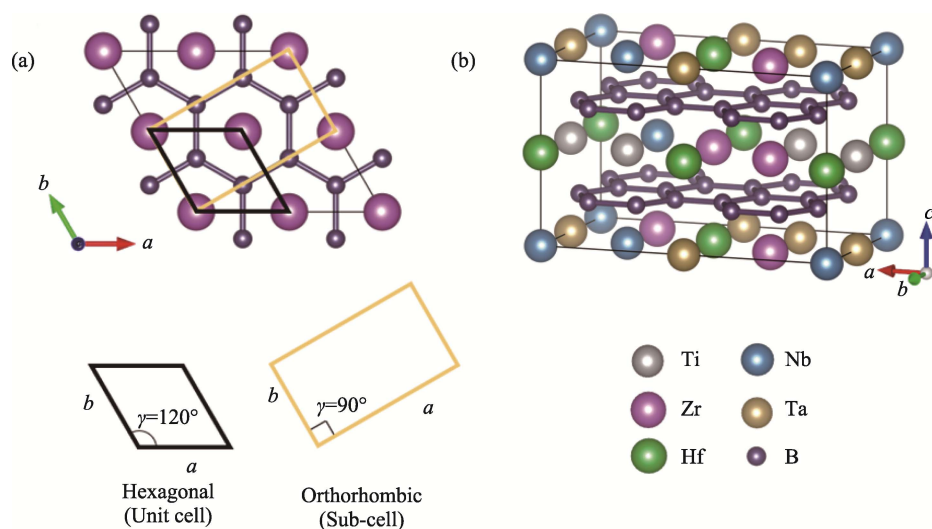


图 1 (a)六方晶胞与正交晶胞的转换关系示意图; (b) $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 的初始原子构型

Fig. 1 (a) Schematic illustration of transformation relationship between hexagonal and orthorhombic unit cells; (b) Initial atomic configuration of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$

2 结果与讨论

2.1 构型空间对 DP 力场表现的影响

DP 力场是一种基于机器学习的原子间相互作用建模方法,其预测性能根本上受限于训练数据的质量与构型空间的覆盖度。为系统解决高温构型缺失对力场泛化能力的制约,本研究采用 DP-GEN 框架实施主动学习。通过“探索-标注-训练”迭代循环,针对性收集了包含 3127 个高温特征构型的新数据集,并训练得到 DP-2 模型。为了验证引入高温构型对模型精度泛化能力的提升作用,采用两种训练策略分别预测其未引入(DP-1)和引入(DP-2)高温扩展构型的能量、原子力、维里应力的 RMSE。结果显示,相较于 DP-1, DP-2 在能量、原子力和维里应力预测上的 RMSE 整体相当(图 2 和图 3),但能量和维里应力误差略有上升。这主要是新增高温构型的能量和维里应力关系更为复杂,导致在模型容量不变的情况下拟合精度有所下降。值得注意的是,

DP-2 的力误差显著低于 DP-1,这表明 DP-2 通过引入更多的训练构型提升了模型的泛化能力,同时在损失函数中提升了原子力的前置因子,进而优化了模型。

为了验证模型在高温下的适用性,本研究选取由 1536 个原子构成的($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}$) B_2 模型(对应 $4\times 8\times 8$ 超胞结构),开展了 300~3000 K 的梯度升温 MD 模拟。模拟采用等温等压系综,以确保晶格在升温过程中发生各向异性膨胀。通过分析温度、势能和原子构型变化来评估模型在高温下的稳定性。为排除单一随机构型的偶然性偏差,构建了 4 组元素空间分布各异的随机构型开展对比测试。考虑到多组构型测试结果一致性良好,仅展示一组典型数据,其余结果详见补充材料图 S1、图 S2。图 4 和图 5 的温度稳定性测试结果揭示了 DP-1 模型的缺陷。在高温(>2000 K)下,DP-1 模型模拟出现原子非物理飞散、晶格长程有序性丧失以及势能与温度剧烈波动等现象,导致模拟失效,表明 DP-1 力场

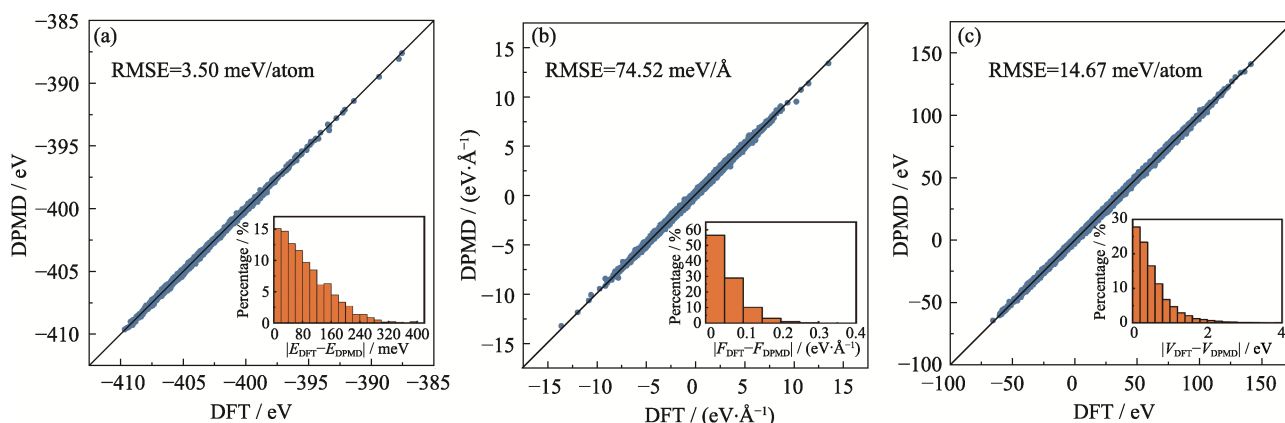


图 2 基于 DP-1 测试集的 DFT 和 DPMD 计算结果对比

Fig. 2 Comparison of DFT and DPMD calculation results based on the DP-1 test set
(a) Energy; (b) Atomic force; (c) Virial stress

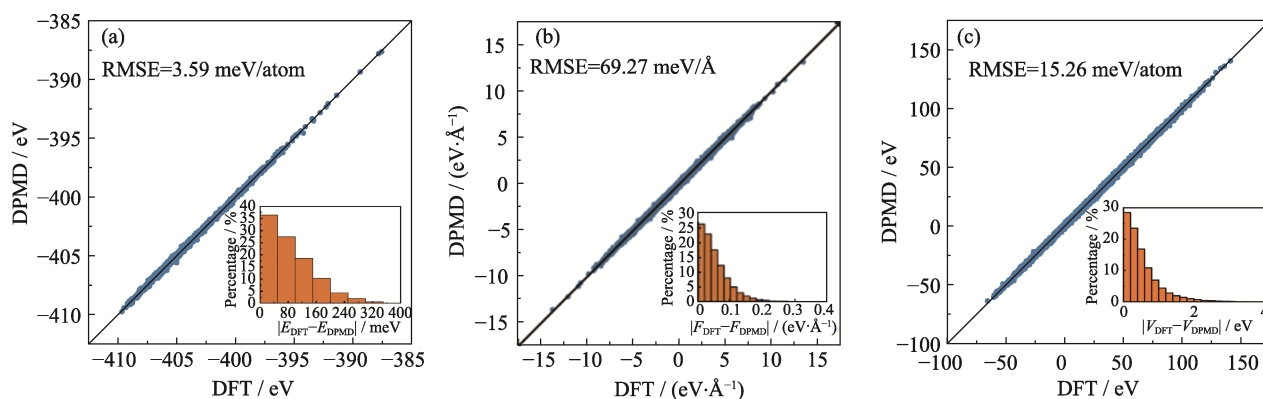


图 3 基于 DP-2 测试集的 DFT 和 DPMD 计算结果对比

Fig. 3 Comparison of DFT and DPMD calculation results based on the DP-2 test set
(a) Energy; (b) Atomic force; (c) Virial stress

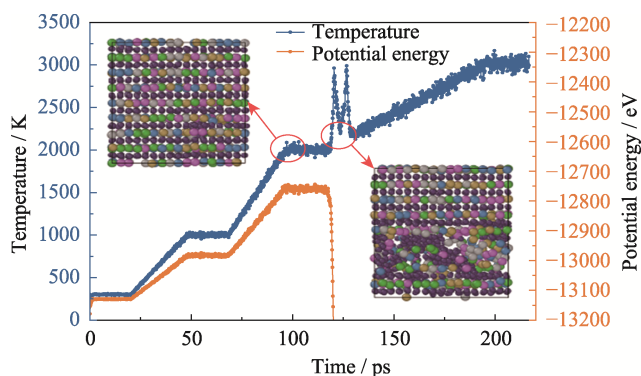


图4 DP-1 力场在升温过程中温度、势能及原子结构随时间的演变

Fig. 4 Evolution of temperature, potential energy, and atomic structure during heating using the DP-1 force field

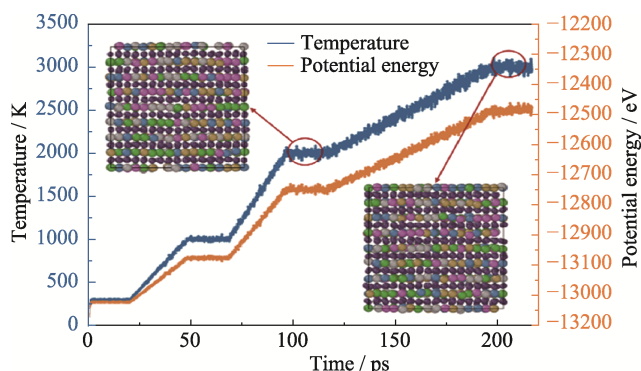


图5 DP-2 力场在升温过程中温度、势能及原子结构随时间的演变

Fig. 5 Evolution of temperature, potential energy, and atomic structure during heating using the DP-2 force field

无法正确描述高温下的原子相互作用。这主要是训练数据缺乏高温特征构型导致模型无法准确描述高温扰动下的动态应力变化, 误差累积最终引发原子受力偏差和晶格坍塌。图5的温度稳定性测试结果证实, DP-GEN 引入的高温特征构型显著提升了 DP 力场的高温适用性。DP-2 模型在 300~3000 K 宽温域内均能维持晶体结构稳定, 成功消除了高温 MD 模拟中的晶格崩坏现象, 验证了构型空间扩展对增强力场极端条件适应性的关键作用。因此, 实施温度和压强导向的构型采样可以从根本上解决训练数据不完备的问题, 显著提升力场在高温应用中的精度、稳定性与泛化能力。

2.2 DP 力场的验证

为评估 DP-2 力场在 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 体系中的准确性与迁移能力, 本研究首先通过体积状态方程(描述体系能量随体积变化的规律)验证其结构稳定性。图6对比了基于 DFT 和 DPMD 计算得到的体积状态方程。结果显示, 体系能量随体积

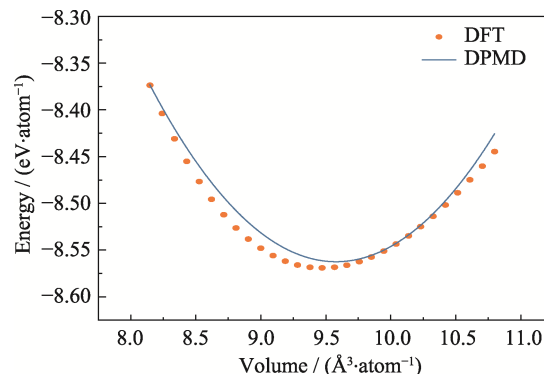


图6 DFT 和 DPMD 计算 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 的能量-体积状态方程对比

Fig. 6 Comparative evaluation of the energy-volume equation of state for $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ calculated by DFT and DPMD

增大呈现先降后升的变化趋势, 最小值约 $9.5 \text{ Å}^3/\text{atom}$ (能量约 -8.56 eV/atom), 对应体系的最优平衡结构。值得注意的是, 尽管训练集仅覆盖 0.97~1.03 倍晶格常数的缩放范围, DP-2 力场在更广范围内(0.85~1.15 倍)预测的能量-体积曲线仍与第一性原理结果较吻合, 充分证明该力场良好的可扩展性, 能够准确描述体系在更宽泛结构条件下的性质。

其次, 本研究重点验证了 DP-2 力场对关键结构参数(晶格常数)和力学性质(弹性常数及模量)的预测能力, 这对评估 HEBCs 力学性能至关重要。表1汇总了 DPMD 模拟获得的晶格常数(a 和 c)、弹性常数(C_{ij})、弹性模量(E)、体积模量(B)及剪切模量(G), 并与 DFT 计算结果和实验数据进行了对比。结果显示, DP-2 预测的晶格常数($a=3.119 \text{ Å}$ 和 $c=3.386 \text{ Å}$)与 DFT 计算结果高度吻合, 但略高于实验值。这一偏差源于训练集基于 DFT(密度泛函本身对晶格常数存在系统性高估)。此外, DP-2 预测的弹性常数和模量与 DFT 计算结果也高度一致, 且与实验数据良好匹配。特别地, DP-2 成功预测了该材料在 300 K 下的晶格常数和弹性模量, 主要预测值与实验值的误差普遍控制在 2%以内, 充分展现了其在应用温度下的可靠性。

2.3 DP 力场的高温应用

精确预测 HEBCs 的温度依赖性对其极端高温应用至关重要。其中, 准确表征线性热膨胀系数直接关系到材料在热循环过程中的结构稳定性与服役可靠性。本研究针对 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{B}_2$ 体系, 在等温等压系综下进行 MD 模拟。采用阶梯升温策略(从 300 K 升至 3300 K, 步长 300 K), 并在每个温度点达到充分的动力学平衡后, 采集轨迹数据, 计算晶格常数 a 与 c 。图7显示, 晶格常数 a 从 3.11 Å

表 1 DPMD 计算与第一性原理及实验的晶格常数和力学性能指标对比
Table 1 Comparative assessment of lattice constants and mechanical properties from DPMD simulations, DFT calculations and experimental data

Parameter	DPMD (~0 K)	DFT ^[8] (~0 K)	Error (~0 K)	DPMD (300 K)	Exp. (300 K)	Error (300 K)
<i>a</i> /Å	3.119	3.116	0.10%	3.117	3.1062 ^[17]	0.35%
<i>c</i> /Å	3.386	3.391	0.15%	3.399	3.3755 ^[17]	0.70%
<i>C</i> ₁₁ /GPa	587.81	604	2.68%	570.94	—	—
<i>C</i> ₃₃ /GPa	420.37	449	6.38%	409.82	—	—
<i>C</i> ₄₄ /GPa	243.86	243	0.35%	233.08	—	—
<i>C</i> ₁₂ /GPa	83.70	87	3.79%	83.08	—	—
<i>C</i> ₁₃ /GPa	152.10	143	6.36%	148.23	—	—
<i>E</i> /GPa	530.62	537.99	1.37%	505.33	508.53 ^[18]	0.63%
<i>B</i> /GPa	262.93	265.93	1.13%	255.81	259.86 ^[18]	1.56%
<i>G</i> /GPa	228.00	231.33	1.44%	215.81	216.61 ^[18]	0.37%

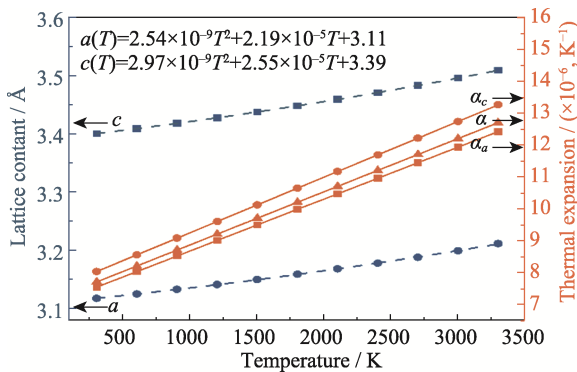


图 7 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})B₂ 的晶格常数和热膨胀系数随温度的变化曲线
Fig. 7 Change curves of lattice constants and thermal expansion coefficients of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})B₂ as a function of temperature

(300 K)增至 3.21 Å(3300 K), 而晶格常数 *c* 由 3.40 Å 增至 3.51 Å。在整个研究温度区间内, *c* 始终大于 *a*。这一显著的热膨胀各向异性源于 HEBCs 晶体结构的固有特征与其主导的成键机制: 沿 *c* 轴方向(垂直于硼原子二维网面), 热膨胀主要受金属原子(M)与硼原子(B)主导的离子型 M–B 键控制; 而沿 *a* 轴方向(平行于硼原子二维网面), 热膨胀由硼原子间高强度的 B–B 共价键与金属原子间 M–M 金属键共同作用。由于 B–B 共价键强度显著高于 M–B 离子键, 因此 *a* 轴方向的线性热膨胀系数 α_a 始终低于 *c* 轴方向的 α_c 。

为了量化该热膨胀效应, 本研究采用二阶多项式对线膨胀系数随温度的变化进行曲线拟合(拟合表达式见图 7)。拟合结果表明, α_a 由 $7.52\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 线性增大至 $12.41\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$, α_c 则由 $8.01\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 线性增大至 $13.25\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。基于此, 计算得到的

HEBCs 的平均热膨胀系数为 $7.69\times10^{-6}\sim12.69\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。特别值得注意的是, 本研究模拟揭示的 $\alpha_c(T)>\alpha_a(T)$ 现象, 与典型的基于晶体结构和化学键理论预测以及相关实验观测的结果高度一致。然而, Dai 等^[13]开发的 DP 力场计算结果却呈现出与之相悖的趋势, 即预测的 *c* 方向热膨胀系数小于 *a* 方向。这种显著的反常现象明显与 HEBCs 已知的硼原子二维网面内强共价键特征以及大量理论和实验支持的各向异性热膨胀规律不符。与之形成鲜明对比的是, 本研究构建和训练的分子模型成功再现了符合理论与预期的热膨胀各向异性行为, 并且该模型提供了与 HEBCs 结构化学逻辑一致且更为可靠的微观机制解释, 为深入理解其高温性能奠定了坚实基础。

3 结论

本研究成功开发并验证了适用于 HEBCs 中 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})B₂ 体系的机器学习力场, 主要结论如下。

(1)基于 DP-GEN 框架的构型空间扩展策略, 通过针对性采集高温、高压特征构型, 使力场在宽温度区间内进一步保持结构稳定性。这一策略突破了传统力场的温度极限, 为极端环境模拟提供了物理可靠性保障。

(2)最终选定的 DP-2 力场在 0.85~1.15 倍晶格缩放范围内预测的体积状态方程与第一性原理结果高度吻合, 同时该模型预测的晶格常数及力学性质与实验值误差小于 2%, 充分展现了其在实际应用中的可靠性。

(3)基于 DP-2 力场量化了 HEBCs 的热膨胀各向

异性, 沿 c 轴(离子键主导)的热膨胀系数显著高于 a 轴(共价键主导), 这一现象符合材料的本征键合特征, 且优化了已有研究的反常趋势。

本研究采用的主动学习增强采样优化范式, 为 HEBCs 的机器学习力场开发提供了理论指导, 为揭示 HEBCs 在极端服役环境(如超高温、热冲击)下的微观机制提供了关键工具, 将加速新一代超高温陶瓷的理性设计。然而, 当前 DP-2 力场仅适用于等摩尔比五元 HEBCs 体系, 对偏离化学计量比的多元硼化物体系适用性尚未经过系统验证。未来需要将研究拓展至多元掺杂体系, 以推动材料设计普适化。同时, 随着大模型的发展, 可引入注意力机制和跨组分迁移学习等技术来提升预测精度; 还需优化超大体系(百万原子级)或超长时间(微秒级)模拟的效率, 推动多尺度耦合方法的发展, 以满足工程需求。

补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250299> 查阅。

参考文献:

- [1] 贾成科, 张鑫, 任先京, 等. 硼化物陶瓷基涂层制备技术的研究进展. *热喷涂技术*, 2012, **4(1)**: 5.
- [2] MONTEVERDE F, GUICCIARDI S, BELLOSI A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, **346(1)**: 310.
- [3] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, *et al.* Synthesis and microstructural features of ZrB_2 -SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing. *Scripta Materialia*, 2007, **57(4)**: 317.
- [4] ZOU J, ZHANG G J, KAN Y M, *et al.* Pressureless densification of ZrB_2 -SiC composites with vanadium carbide. *Scripta Materialia*, 2008, **59(3)**: 309.
- [5] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6(5)**: 299.
- [6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448.
- [7] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 2019, **4(8)**: 515.
- [8] WANG Y P, GAN G Y, WANG W, *et al.* First-principles study of mechanical and thermal properties of high-entropy diborides. *Physica Status Solidi (B)*, 2018, **255(10)**: 1800011.
- [9] ZHANG Y, CHEN G, SHI X, *et al.* Atomic simulations and experimental of the effect of transition metal on the high-temperature oxidation behavior of ZrB_2 . *Corrosion Science*, 2024, **236**: 112218.
- [10] MENG X Y, ZHANG H X, MEZEI M, *et al.* Molecular docking: a powerful approach for structure-based drug discovery. *Current Computer-Aided Drug Design*, 2011, **7(2)**: 146.
- [11] ALDER B J, WAINWRIGHT T E. Studies in molecular dynamics. I. General method. *Journal of Chemical Physics*, 1959, **31(2)**: 459.
- [12] BEHLER J, PARRINELLO M. Generalized neural-network representation of potential-energy surfaces. *Physical Review Letters*, 2007, **98(14)**: 146401.
- [13] DAI F Z, SUN Y J, WEN B, *et al.* Temperature dependent thermal and elastic properties of high entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$: molecular dynamics simulation by deep learning potential. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, **72**: 8.
- [14] ZHANG X, LI B, ZHOU J, *et al.* Deep-learning enabled atomic insights into the phase transitions and nanodomain topology of lead-free $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ferroelectrics. *Science China Materials*, 2024, **67(9)**: 3029.
- [15] VAN DE WALLE A, TIWARY P, DE JONG M, *et al.* Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 2013, **42**: 13.
- [16] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 2022, **271**: 108171.
- [17] GU J, ZOU J, SUN S K, *et al.* Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach. *Science China Materials*, 2019, **62(12)**: 1898.
- [18] LIU J, YANG Q, ZOU J, *et al.* Strong high-entropy diborides ceramics with oxide impurities at 1800 °C. *Science China Materials*, 2023, **66(5)**: 1892.

补充材料:

高熵硼化物陶瓷机器学习力场的构建与高温性能计算

龚 煊¹, 张 旭^{1,2}, 张小锋³, 李 蓓^{1,2}, 刘 凯¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070; 3. 广东省科学院新材料研究所 特种材料表面工程全国重点实验室, 广州 510650)

S1 深度势能方法介绍

深度势能定义包含 N 个原子系统的坐标矩阵 $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{N \times 3}$:

$$\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1^T, \dots, \mathbf{r}_i^T, \dots, \mathbf{r}_N^T\}^T, \mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (\text{S1})$$

其中, $\mathbf{r}_i$ 包含原子 i 的三个笛卡尔坐标, $\mathbf{R}$ 可通过局部环境矩阵 $\{\mathbf{R}_i\}_{i=1}^N$ 转换:

$$\mathbf{R}^i = \{\mathbf{r}_{1i}^T, \dots, \mathbf{r}_{ji}^T, \dots, \mathbf{r}_{N_i i}^T\}^T, \mathbf{r}_{ji} = (x_{ji}, y_{ji}, z_{ji}) \quad (\text{S2})$$

其中, j 和 N_i 分别为原子 i 在截断半径 R_c 内的邻居索引, $\mathbf{r}_{ji} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 定义为相对坐标。本研究设定截断半径 $R_c = 6.0 \text{ \AA}$, 涵盖典型的第一、二近邻原子, 确保键级信息的完整性。深度势能力场表达为 $E^\omega(\mathbf{R})$, 其中 ω 是模型参数。力场训练中原子能量 E^ω 由局域原子贡献, 即:

$$E^\omega = \sum_{i=1}^N E_i^\omega = \sum_{i=1}^N E_i^\omega(\mathbf{R}_i) \quad (\text{S3})$$

其中, E_i^ω 只依赖于原子 i 的坐标及其近邻原子坐标。此外, 体系的能量在原子坐标的平移、旋转及交换操作下将保持不变。为了满足此基本物理规律, 引入描述子 $\mathcal{D}$, 并将原子能量贡献表达为:

$$E_i^\omega(\mathbf{R}_i) = F(\mathcal{D}(U\mathbf{R}_i)) \quad (\text{S4})$$

其中, $\mathcal{F}$ 为机器学习拟合方法, U 是对体系坐标的对称操作。本研究基于深度神经网络拟合方法构造分子力场, 首先将 $\mathbf{R}_i \in \mathbb{R}^{N_i \times 3}$ 转换为增广环境矩阵 $\tilde{\mathbf{R}}_i \in \mathbb{R}^{N_i \times 4}$, 其每一行元素为:

$$(\tilde{\mathbf{R}}_i)_j = s(r_{ij}) \times \left(1, \frac{x_{ij}}{r_{ij}}, \frac{y_{ij}}{r_{ij}}, \frac{z_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (\text{S5})$$

其中, $s(r_{ij})$ 为权重函数。通过嵌入神经网络, 将增广环境矩阵的第一列映射为嵌入矩阵 $\mathcal{G}_i^1 \in \mathbb{R}^{N_i \times M_1}$, 取 $\mathcal{G}_i^2 \in \mathbb{R}^{N_i \times M_2}$ 的第一个 M_2 ($< M_1$) 列, 定义原子的描述子 D_i 为:

$$D_i = (\mathcal{G}_i^1)^T \tilde{\mathbf{R}}_i (\tilde{\mathbf{R}}_i)^T \mathcal{G}_i^2 \quad (\text{S6})$$

其中, $\tilde{\mathbf{R}}_i (\tilde{\mathbf{R}}_i)^T$ 矩阵乘积保持平移和旋转对称性, $(\mathcal{G}_i^1)^T \tilde{\mathbf{R}}_i$ 矩阵乘积保持置换对称性。同时, 分别从径向嵌入和角度嵌入构造特征描述子 $\mathcal{D}_i^{(2,r)}$ 、 $\mathcal{D}_i^{(2,a)}$ 和 $\mathcal{D}_i^{(3)}$, 其中 $\mathcal{D}_i^{(2,r)}$ 依赖于近邻原子间的径向距离, $\mathcal{D}_i^{(2,a)}$ 则依赖于近邻原子的空间坐标, 而 $\mathcal{D}_i^{(3)}$ 在嵌入项中考虑近邻原子相对位置的夹角。最后, 通过拟合神经网络, 将 D_i 映射到局部原子能量 E_i^ω 。

使用能量、原子力、维里应力标签对机器学习力场进行训练, 并表示为对如下损失函数的极小化:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{|\mathcal{B}| N^2} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{B}} (p_\varepsilon \| E(\mathbf{R}^{(k)}) - E^\omega(\mathbf{R}^{(k)}) \|^2 + p_f \| \mathbf{F}(\mathbf{R}^{(k)}) - \mathbf{F}^\omega(\mathbf{R}^{(k)}) \|^2 + p_\xi \| \Xi(\mathbf{R}^{(k)}) - \Xi^\omega(\mathbf{R}^{(k)}) \|^2) \right\} \quad (\text{S7})$$

其中, $\mathcal{B}$ 是训练所用的数据批次(batch), $|\mathcal{B}|$ 是该批次中数据个数, $\mathbf{F}$ 与 Ξ 分别为原子力和维里应力, p_ε 、 p_f 和 p_ξ 分别是能量、原子力和维里应力损失的组合系数。详细参数设置请参考 DeepPot-SE 方法的原始文献^[S1]。

S2 DP-GEN 增强采样过程

从初始数据集出发, DP-GEN 迭代过程开始探索训练数据集中更多的候选构型。DP-GEN 通过迭代的“探索-标注-训练”循环, 利用初步训练的模型(基于初始 18900 个构型训练的模型, 可视为 DP-1 的雏形)在目标温压区间(1600~3600 K, 0~10⁸ Pa)进行 MD 模拟探索。首先, 采用 DeepMD 方法以不同随机初始种子预训练了四个试验性 DP 模型。随后选取其中一个 DP 模型, 对不同温度和压力条件(温度 1600、2000、2400、2800、3200 和 3600 K; 压力 0、10⁶、10⁷ 和 10⁸ Pa)下的体系进行 MD 模拟, 以扩展构型搜索空间。每个 MD 模拟计算采用等温等压

系综模拟 3000 步, 并每 10 步进行构型采样。针对 MD 轨迹中所有采样构型, 使用四个试验 DP 模型预测相应作用力, 并通过以下公式计算每个构型的最大力偏差($\sigma_f^{\max}$):

$$\sigma_f^{\max} = \max_i \sqrt{\langle |F_i - \langle F_i \rangle|^2 \rangle} \quad (\text{S8})$$

其中, 三角运算符 $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均值, F_i 代表原

子 i 所受作用力。通过设置高低置信阈值 σ_{hi} 和 σ_{lo} , 筛选出 $\sigma_f^{\max}$ 值位于 $(\sigma_{\text{lo}}, \sigma_{\text{hi}})$ 区间的构型作为候选配置, 并将其标签(能量、原子力和维里应力)加入数据集用于下一次 DP-GEN 迭代。通过设置 $\sigma_{\text{hi}} = 0.25 \text{ eV/\AA}$, $\sigma_{\text{lo}} = 0.1 \text{ eV/\AA}$, 经过 6 次 DP-GEN 迭代后共有 3127 个候选构型被添加到训练集中。

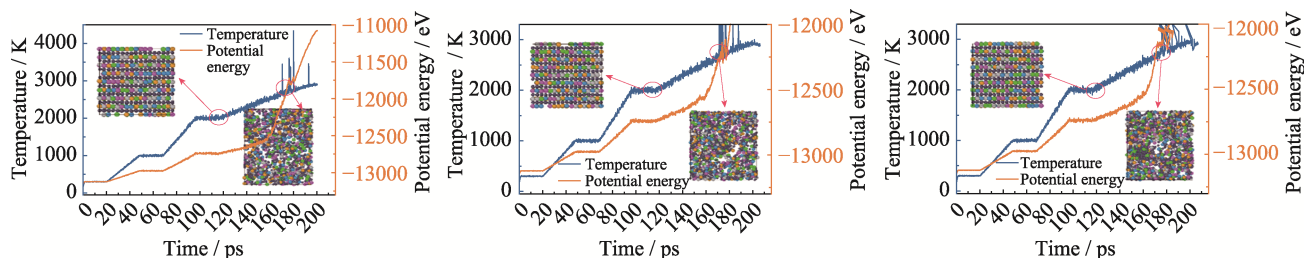


图 S1 不同随机构型测试中 DP-1 力场在升温过程中温度、势能及原子结构随时间的演变

Fig. S1 Evolution of temperature, potential energy and atomic structure over time during the heating process in DP-1 force field under different random initial configuration tests

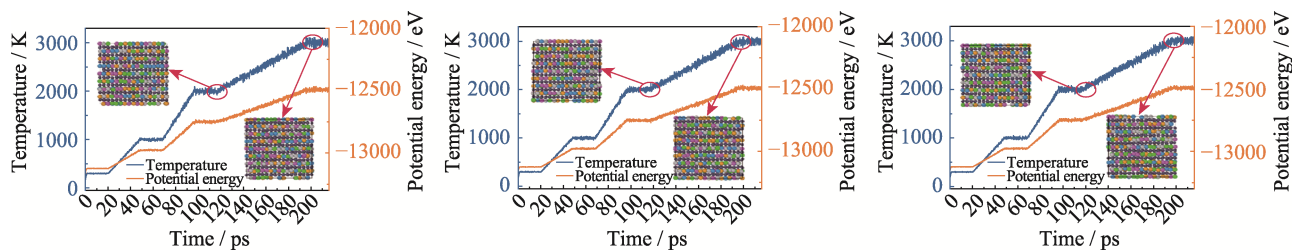


图 S2 不同随机构型测试中 DP-2 力场在升温过程中温度、势能及原子结构随时间的演变

Fig. S2 Evolution of temperature, potential energy and atomic structure over time during the heating process in DP-2 force field under different random initial configuration tests

参考文献:

[S1] ZHANG L, HAN J, WANG H, *et al.* Deep potential molecular

dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics. *Physical Review Letters*, 2018, **120**(14): 143001.