

H, He 对 Ti_3SiC_2 材料力学性能影响的第一性原理研究

姚宝殿 胡桂青 于治水 张慧芬 施立群 沈皓 王月霞

Effect of H and He on the mechanical properties of Ti_3SiC_2 : the first-principles calculation

Yao Bao-Dian Hu Gui-Qing Yu Zhi-Shui Zhang Hui-Fen Shi Li-Qun Shen Hao Wang Yue-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 026202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.026202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.026202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高纯铜初始层裂的微损伤特性研究

Micro-damage characteristics of incipient spall in high-purity copper

物理学报.2015, 64(21): 216201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216201>

平面冲击下铜的拉伸应变率相关特性研究

Rate-dependent characteristics of copper under plate impact

物理学报.2014, 63(19): 196202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.196202>

动态损伤演化的空间不连续性实验研究

Experimental study of the spatial discontinuity of dynamic damage evolution

物理学报.2013, 62(22): 226201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226201>

TiN 薄膜在纳米压痕和纳米划痕下的断裂行为

Fracture behavior of TiN coating under nanoindentation and nanoscratch test

物理学报.2013, 62(13): 136201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136201>

三角波加载下金属铝动态破坏现象的微观模拟

Microscopic simulation on the dynamic failure of metal Al under triangular wave loading

物理学报.2013, 62(7): 076201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.076201>

H, He对Ti₃SiC₂材料力学性能影响的第一性原理研究*

姚宝殿¹⁾ 胡桂青¹⁾ 于治水¹⁾ 张慧芬²⁾ 施立群²⁾ 沈皓²⁾ 王月霞^{2)†}

1) (上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

2) (复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

(2015年7月27日收到; 2015年10月15日收到修改稿)

层状三元化合物Ti₃SiC₂兼具陶瓷与金属的优良性能而得到诸多研究领域的关注. 本工作采用第一性原理密度泛函理论研究了氢、氦对该材料解理断裂行为的影响, 以期探讨Ti₃SiC₂作为核应用材料的可行性. 结果表明Si—Ti相对较弱的化学键使之相应的原子层间成为解理断裂面. 氢与氦都易在此原子层间聚集. 氦的聚集严重降低材料的解理断裂临界应力促使材料的断裂, 而氢则对该临界应力影响不大. 两者的差异源于这两类原子与材料中晶体原子相异的电子杂化行为.

关键词: 密度泛函理论, 辐照损伤, 解理断裂, Ti₃SiC₂

PACS: 62.20.mm, 68.35.Dv, 07.05.Tp, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.026202

1 引言

纳米层状晶体结构的三元化合物 $M_{1+N}AX_N$ (式中 $N = 1, 2, 3$, M 为过渡元素, A 为III族或IV族元素, X 为碳或氮原子) 是一种新型的综合陶瓷及金属性能的高性能材料(MAX phases), 其中Ti₃SiC₂是研究最多、性能已知的典型材料^[1-9]. 它具有许多其他材料所没有的优异性能. 不仅具有与陶瓷类似的耐高温、抗氧化和腐蚀、高强度, 又具有金属材料的导电(8% Cu)、导热、可加工性、塑性等, 而且较SiCf/SiC复合材料制造成本低和好的材料连接特性(线膨胀系数 9.2×10^{-6} , 为陶瓷和金属之间). 此外, 它有比石墨更低的摩擦系数和更好的自润滑性能. 因此Ti₃SiC₂在作为高温结构材料、自润滑材料、功能梯度材料以及电极材料等方面具有十分广阔的应用前景.

最近, 研究发现Ti₃SiC₂具有低活化特性和一定的抗能量粒子辐照性质^[10-12], 使其有望成为新

一代聚变反应堆和裂变型反应堆应用材料. 众所周知, 核应用材料通常处于严酷的使用环境, 在使用过程中不仅受到高通量中子的轰击, 造成材料的晶格损伤. 而且会有大量嬗变产物进入材料中, 特别是氢、氦在材料体内与缺陷相互作用导致材料的脆性、硬化、肿胀等, 这将会严重影响材料的性能, 进而减少材料的服役寿命. 因此在反应堆服役环境的极端条件下, 研究在强辐照下材料的行为, 即评估材料作为核材料的可靠性, 不仅要考虑到高能中子使原子从正常晶格位置位移造成的离位损伤, 还必须考虑嬗变产物对材料产生的辐照损伤效应. 这为开发高性能抗辐照材料并发展我国的清洁能源具有重要的意义.

纵观国内外, 已有氢、氦在材料中行为的细致研究^[13-15], 这些研究多集中在金属以及SiC材料. 目前, 在Ti₃SiC₂中, 特别涉及到力学性能等相关的理论研究非常少. 基于此背景, 本工作采用第一性原理密度泛函理论(DFT)深入探讨并综述了氢、氦在Ti₃SiC₂中聚集演化行为以及对该材料拉

* 国家自然科学基金(批准号: 11475046, 11175047)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yxwang@fudan.edu.cn

伸条件下解理行为的影响. 研究发现氢、氦在该材料中的聚集演化行为截然不同于金属, 进而该材料对氢、氦的力学响应也不同于金属材料. 基于以上结果, 本文从电子结构并结合结构与力学性能间的关系阐述了该材料可能的抗氢、抗氢脆机理, 认为 Ti_3SiC_2 MAX 材料若作为反应堆应用材料有着潜在的优势.

2 计算方法

本工作主要采用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件包 (Cambridge Serial Total Energy Package) 中的平面波赝势方法对氢、氦在 Ti_3SiC_2 中的掺杂以及力学解理行为进行了计算. 体系中 Ti, Si, C, He 和 H 等各类原子的电子和离子实的相互作用采用模守恒赝势来描述, 并采用广义梯度 (GGA-PW91) 近似方法来处理其中的电子交换相关能. 其中平面波截断能为 670 eV, 布里渊区依据 Monk-Horst Pack scheme 取样方法采用 $5 \times 9 \times 2$ 的 K 点进行取样, 所计算的体系尺寸大小根据不同的计算实例进行调节, 通常为包含 24 个原子的 $2 \times 1 \times 1$ 或者 48 个原子的 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞, 电子自洽收敛精度为 2.0×10^{-5} eV/atom.

当氢或者氦原子溶解在 Ti_3SiC_2 中时, 其溶解能定义如下:

$$E_I^s = E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + I) - E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2) - E(I), \quad (1)$$

其中, I 代表杂质氢或者氦原子; $E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + I)$ 和 $E(\text{Ti}_3\text{SiC}_2)$ 则分别代表 Ti_3SiC_2 超胞中包含和不包含杂质原子 (氢或者氦原子) 时的总能; $E(I)$ 则表示一个孤立杂质原子的能量.

在拉伸条件下, 为了分析材料断裂的难易程度, 即裂纹扩展的脆性特征, 有必要对断裂产生的新增的表面能进行计算. 根据 Ti_3SiC_2 层状结构的特性, 该材料断裂后可能产生的上下两个表面这里归为三类, 分别为: Si/Ti2, Ti1/C 或者 Ti2/C. 为便于计算, 这里仅考虑所产生的两个新的上、下表面的平均能量, 采用公式如下:

$$\gamma = (E_{I\text{-surface}} - E_{I\text{-bulk}})/S, \quad (2)$$

式中, $E_{I\text{-surface}}$ 表示有杂质间隙原子存在时某相邻原子层分离后, 即产生新表面后体系的总能量, $E_{I\text{-bulk}}$ 表示有间隙原子存在时的 Ti_3SiC_2 的总能量, S 表示上下两表面的总面积.

材料拉伸应力-应变关系由拉伸过程中体系能量变化对拉伸应变求导而得到. 该曲线对应的最大应力值即为材料解理断裂临界应力.

3 结果与讨论

Ti_3SiC_2 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/mmc$. 晶格常数 $a \approx 0.3068$ nm, $c \approx 1.7645$ nm. 其晶体结构可看作是由两个共棱的 Ti_6C 八面体被平面 Si 层连接起来而构成的层状结构. 在 Ti_3SiC_2 晶胞中, 为了便于分析, 我们根据 Ti 配位环境的不同, 将其分别命名为 Ti(1) 和 Ti(2). 其中, Ti(1), Ti(2), Si 以及 C 原子分别占据 2a, 4f, 2b 以及 4f 等效点系 Wyckoff 位置 [16], 详见图 1.

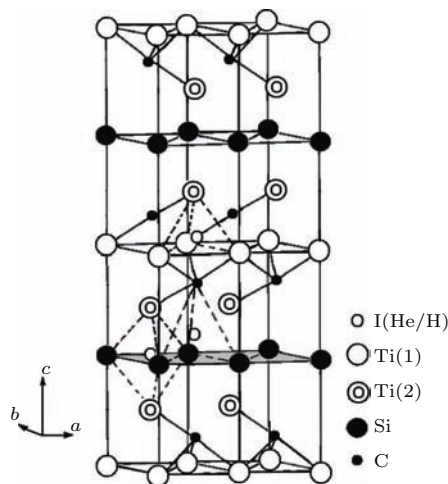


图1 Ti_3SiC_2 材料晶体结构 (其中, 解理面由灰色阴影面所示)

Fig. 1. The structure of Ti_3SiC_2 . The cleavage plane is schematically shown by a grey plane.

前期的研究表明 [7], 在 Ti_3SiC_2 材料中含有共价键、离子键、金属键. 其中 Ti—Ti 间相互作用主要为金属键, 因而决定了材料比较高的电导率. Ti—C 键是强共价键, Ti—Si 键是弱共价键, 这两种键又均有极性特点, 而具有离子键的成分, 这些决定了材料的高熔点和高体积模量等. 层状材料 Ti_3SiC_2 具有解理断裂的特征 [3], 因此我们通过掺杂氢以及氦研究了其解理行为.

3.1 氦行为及临界断裂应力的计算

如图 1 所示, Ti_3SiC_2 中存在三种自由体积较大的间隙位置, 其轮廓由虚线勾勒出: 第一个间隙位 (标记为 $I\text{-SiTi}$) 处于三个 Si 原子和两个 Ti 原子组成的六面体中心; 第二个间隙位置 (标记为 $I\text{-Ti}$)

处于3个Ti(1)原子和1个Ti(2)原子组成的四面体中心;第三个间隙位置(标记为*I*-SiC)则处于3个Si原子和一个C原子组成的四面体中心。

当将一个氢原子放置于其中一个间隙位置,体系经过充分优化,并利用(1)式计算,就可算出氢原子在这个间隙位置的溶解能.针对这三种间隙位置,结果显示氢在*I*-SiC位置溶解能最低,为2.99 eV;接着是*I*-SiTi位置,溶解能为3.11 eV;溶解能最大的是*I*-Ti位置,为5.10 eV.而且*I*-SiTi位置和*I*-SiC位置溶解能差值比较小,这表明氢更易溶于Si原子层面附近.基于这三种间隙构型,我们进而沿着(0001)方向(*c*轴)对材料进行拉伸模拟实验:拉伸过程是通过控制*c*轴的长度进行,每拉伸一步(每步应变增加约为0.01),体系进行充分优化之后继续第二步拉伸,如此反复,直到材料断裂为止.图2为对应各种氢间隙构型单轴拉伸得到的理想拉伸应力(σ)-应变(ϵ)曲线.从图中可以明显看出,He进入Ti₃SiC₂材料后明显降低材料的断裂临界应力.表1是氢在上述三种间隙位置以及完整Ti₃SiC₂晶体的材料断裂时最大应力值.

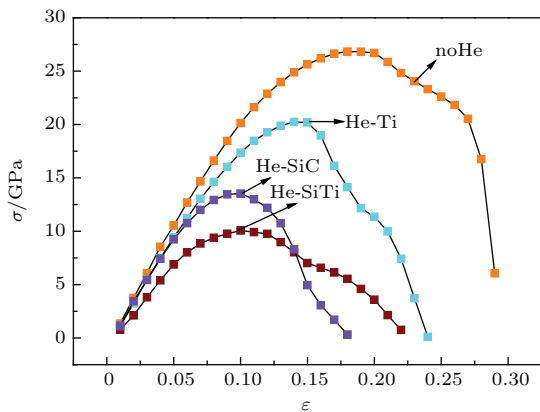


图2 氢原子溶解在三种间隙位置以及无氢溶解的Ti₃SiC₂晶体的拉伸应力-应变曲线

Fig. 2. Stress-strain curves of tension along *c* axis in the presence of helium.

表1 掺杂氢时Ti₃SiC₂解理断裂的临界应力值(单位: GPa)

Table 1. Critical stress of cleavage fracture in Ti₃SiC₂ in the presence of helium (unit: GPa).

无氢的晶体	He-SiTi	He-Ti	He-SiC
26.83	10.06	20.23	13.53

详细的观察发现,材料最先在与氢原子最近的Si—Ti(2)原子层间断裂,这源于Ti—Si键是较弱的共价键.当晶体断裂是由裂纹扩展而导致,那

么裂纹扩展能量释放率与新增表面的表面能密切相关,表面能越低则裂纹扩展所释放的能量很易弥补新增表面导致体系能量的增加,则裂纹越容易扩展,材料易断裂.我们计算发现,若Ti₃SiC₂解理断裂自Si/Ti(2)原子层间开始,当无氢原子掺杂时,形成的新表面平均能量为2.36 J/m²;而掺杂氢原子时,新形成的表面平均能量下降到0.721 J/m².这再次表明氢促进了该材料的解理断裂.

3.2 氢行为及临界断裂应力的计算

当将氢原子放入上述三个间隙位置,结果显示H在*I*-Ti间隙位的溶解能最高,为-2.228 eV;氢原子在*I*-SiTi以及*I*-SiC间隙位的溶解能非常接近,前者为-2.850 eV,后者为-2.853 eV.这表明,与氢非常相似,氢原子也倾向于聚集在Si层附近.基于这三个间隙构型,我们进而对材料沿(0001)方向进行单轴拉伸模拟实验.依然与氢的情况相似,材料最先在Si-Ti(2)原子层解理断裂.图3为单轴理想拉伸应力-应变曲线.

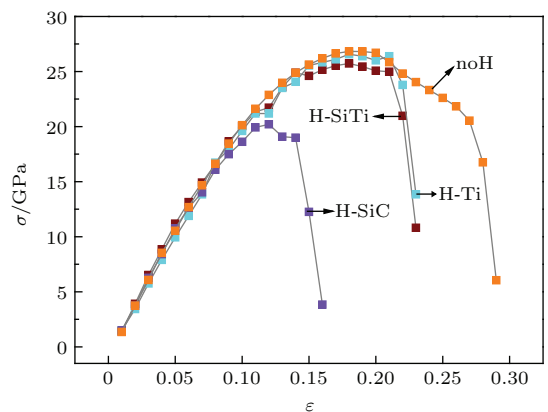


图3 掺杂氢原子时沿*c*轴拉伸的应力-应变曲线

Fig. 3. Stress-strain curves of tension along *c* axis in the presence of hydrogen.

表2 掺杂氢时Ti₃SiC₂解理断裂的临界应力值(单位: GPa)

Table 2. Critical stress of cleavage fracture in Ti₃SiC₂ in the presence of hydrogen (unit: GPa).

无氢的晶体	H-SiTi	H-Ti	H-SiC
26.83	25.73	26.57	20.21

从图3中的应力-应变曲线发现,掺杂氢原子(特别是氢在*I*-Ti和*I*-SiTi间隙位置时)其解理断裂临界应力与完整晶体很相近.

掺入氢原子的时候,Ti₃SiC₂依然自离氢原子最近的Si/Ti(2)面断裂.当氢处于*I*-SiTi位置,新

增表面的平均表面能为 2.32 J/m^2 ; 在 $I\text{-SiC}$ 位置时, 产生的平均表面能为 2.33 J/m^2 . 这些数值与无氢掺入时 $\text{Si/Ti}(2)$ 平均表面能非常接近. 这表明掺入氢原子并不能有效促进 Ti_3SiC_2 的解理断裂, 这与我们单轴拉伸模拟结果相一致.

3.3 结果讨论

应力-应变曲线(图2和图3)很明显地反映出 Ti_3SiC_2 对掺杂氢和氦产生了很不同的力学响应. 尽管对这两种杂质的掺杂, Ti_3SiC_2 都会在 $\text{Si-Ti}2$ 层间断开, 但这主要与材料本身的化学键属性有关. 当掺杂氢的时候, 对应三种间隙位置的拉伸模拟, 其解理断裂临界应力都降低了很多. 特别是氢在 $I\text{-SiTi}$ 和 $I\text{-SiC}$ 间隙位置, 前者临界断裂应力降低了62.5%, 后者降低了近50%. 而对于掺杂氦, 特别是氢在 $I\text{-SiTi}$ 和 $I\text{-Ti}$ 位置, 临界断裂应力几乎不受氢原子的影响. 氢原子在 $I\text{-SiC}$ 位置时, 临界断裂应力也仅降低了24.7%.

什么原因导致掺氢和掺氦差异如此之大? 首先让我们了解一下该晶体的电荷密度分布, 如图4(a). 可以清楚地发现该晶体也可看作由“之”字形原子链 Ti-C-Ti-C-Ti-Si 组成. 我们知道惰性原子氦是闭壳层电子结构, 它在 Ti_3SiC_2 体内几乎不与任何原子发生电子杂化而产生化学键^[17]. 但是He的掺入显著增加了体系的形变能, 而导致近邻的Si原子离开自己的晶格位置(如图4(c)中 Si^* , 以氢原子在 $I\text{-SiTi}$ 位置为例), 破坏了 $\text{Si-Ti}2$ 化学键, 即破坏了 Ti-C-Ti-C-Ti-Si 原子链, 因此在拉伸条件下临界断裂应力急剧下降. 与此不同的是同样处于相同的 $I\text{-SiTi}$ 间隙位, 氢原子与近邻的Si原子s电子态发生了杂化, 如图5分态密度(PDOS)所示. 而在 $\text{Ti}(2)\text{-C-Ti}(1)\text{-C-Ti}(2)\text{-Si}$ 原子链中, $\text{Si-Ti}(2)$ 主要是由Si原子的p电子态与Ti(2)原子的d电子态杂化产生共价键^[7]. 氢原子的加入并没有改变 $\text{Si-Ti}(2)$ 的化学键合特征, 因此氢原子并不能显著降低 Ti_3SiC_2 晶体的解理断裂临界应力. 对于氢原子在 $I\text{-SiC}$ 位置, 详细的研究发现氢依然与紧邻的Si原子s电子态发生杂化, 因此也并没有改变这个Si原子所处原子链的化学键合特征, 因此杨氏模量依然与无杂质掺杂的完整晶体相同(参见图3). 然而重叠布居(overlap population)分析表明这个Si原子与其临近原子链Ti原子形成了反键态, 而使得临界断裂应力下降, 但远低于掺氦的情况.

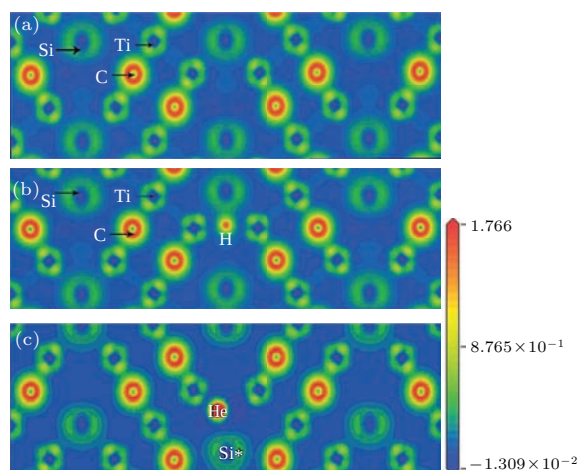


图4 (网刊彩色){110}面电荷密度分布 (a) 纯 Ti_3SiC_2 晶体; (b) H 在 $I\text{-SiTi}$ 间隙位置; (c) He 在 $I\text{-SiTi}$ 间隙位置

Fig. 4. (color online) Density of charge on {110} plane: (a) Perfect Ti_3SiC_2 ; (b) H in $I\text{-SiTi}$ position; (c) He in $I\text{-SiTi}$ position.

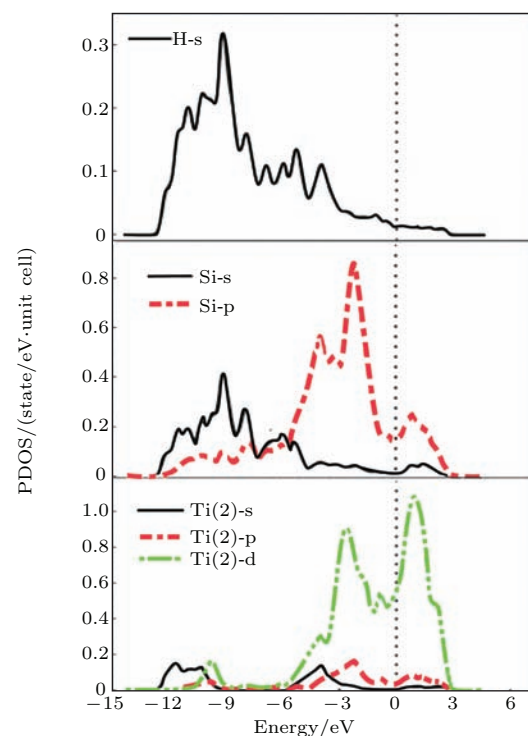


图5 (网刊彩色) 氢原子处于 $I\text{-SiTi}$ 间隙位置的分态密度
Fig. 5. (color online) Partial density of states with hydrogen in $I\text{-SiTi}$.

值得注意的是, 氢在金属里导致材料脆性的一个很重要的机理就是氢与金属原子的d电子态发生杂化, 导致金属原子的结合能降低, 致使金属材料的脆性^[18,19]. 而氢在 Ti_3SiC_2 主要与紧邻的Si原子s电子发生杂化, 并没有影响到反映该材料力学特征的Si的p电子态-Ti(2)的d电子态间杂化而

形成的共价键^[20]. 因此仅从电子结构的角度分析, Ti_3SiC_2 具有比金属更好的抗氢脆性能.

另一方面, 实验发现 Ti_3SiC_2 在 1200 °C 以下表现为脆性断裂^[21], 本工作计算的理想应力应变曲线则显示该材料在断裂中些许的塑形变化. 我们注意到实验采用细晶样品进行测试, 可能晶界在拉伸实验中起到了很大的作用. 此外, 该实验表明 Ti_3SiC_2 的塑形形变与应变率密切相关, 低的应变率则导致材料较大的塑形形变. 低的应变率更趋近于本工作模拟计算的准静态拉伸过程.

综上所述, 似乎表明 Ti_3SiC_2 并非能有效的抵御氢脆. 然而在反应堆服役条件下, 材料必须要具有良好的综合性能, 即材料不仅要抵抗高能粒子辐照, 还需要抵抗各种嬗变产物的侵蚀. 例如对于裂变堆, 发生的 (n, p) 和 (n, α) 等反应不可避免地在核材料中引入氢同位素以及氦等杂质. 那么, Ti_3SiC_2 作为核应用材料的可靠性有了疑问. 幸运的是, 最近我们的研究发现^[22], Ti_3SiC_2 在 α 粒子辐照下具有非常好的自愈性能: 当氢原子沿着 Si 层聚集成团, 随之产生的氢压不断增高, 致使 Si 原子将会自发离位使得氢原子沿着 Si 面释放出去, 进而离位的 Si 原子又回复到原先的晶格位置. 通过这种自我调节, Ti_3SiC_2 将会有效的避开氢原子导致的解理断裂.

前期的研究结果^[10–12] 已表明 Ti_3SiC_2 有很好的抗高能粒子辐照能力, 以及对氢辐照所具有的自我调节能力(也即自修复能力, self-repair ability)^[22], 本工作又显示了氢并不能严重降低其解理断裂临界应力. 当然, 在反应堆辐照条件下, 更多的因素需要协同考虑(例如氢氦协同)来研究对材料力学性能的影响, 以达到全面评估材料能够实际应用的可靠性. 目前基于上述研究结果, 在作为核应用材料上 Ti_3SiC_2 已显现出潜在的价值.

4 结 论

本工作采用第一性原理密度泛函理论研究了氢以及氦对 Ti_3SiC_2 MAX 相材料解理断裂的影响. 研究发现, 不论是氢还是氦都易在 Si 原子层面附近聚集. 然而在单轴拉伸条件下, Ti_3SiC_2 对这两类原子的力学响应截然不同. 氦严重降低材料解理断裂的临界应力, 氢则不太敏感. 两者间的根本差异源于两类原子核外电子排布的不同. 前者导致构成 Ti_3SiC_2 晶体的 Ti-C-Ti-C-Ti-Si 原子链中

Si—Ti(2) 键的破坏. 而后的掺杂对该共价键影响不大. 值得注意的是, 氢在 Ti_3SiC_2 中与周围原子的电子杂化行为可避免金属材料中氢致金属原子间结合力减弱而致脆的现象. 另外鉴于 Ti_3SiC_2 在辐照及高温退火条件下所具有的自我修复属性, 该材料在高温下可有效避免氢致材料微裂纹的扩展. 结合他人的研究工作以及本工作, 我们认为 Ti_3SiC_2 作为核应用材料具有潜在的价值.

参考文献

- [1] Jeitschko W, Nowotny H 1967 *Monatsh. Chem.* **98** 329
- [2] Barsoum M W, El-Raghy T 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1953
- [3] Medvedeva N I, Freeman A J 2008 *Scripta Mater.* **58** 671
- [4] Chaput L, Hug G, Pecheur P, Scherrer H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035107
- [5] Joulain A, Thilly L, Rabier J 2008 *Phil. Mag.* **88** 1307
- [6] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H 2003 *Mater. Lett.* **57** 1295
- [7] Zhou Y C, Sun Z M 2000 *J. Phys.: Condens. Mater.* **12** L457
- [8] Li Shi-Bo, Xie Jian-Xin, et al. 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **381** 51
- [9] Gulbinski W, Gilewicz A, Suszko T, Warcholinski B, Kuklinski Z 2004 *Surf. Coat. Tech.* **180** 341
- [10] Song P, Sun J R, Wang Z G, Cui M H, Shen T L, Li Y F, Pang L L, Zhu Y B, Huang Q, Lu J J 2014 *Nucl. Instr. Meth. B* **326** 332
- [11] Yang T F, Wang C X, Taylor C A, Huang X J, Huang Q, Li F Z, Shen L, Zhou X B, Xue J M, Yan S, Wang Y G 2014 *Acta Mater.* **65** 351
- [12] Zhao S J, Xue J M, Wang Y G, Huang Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 023503
- [13] Du Y Y, Li B S, Wang Z G, Sun J R, Yao C F, Chang H L, Pang L L, Zhu Y B, Cui M H, Zhang H P, Li Y F, Wang J, Zhu H P, Song P, Wang D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 216101 (in Chinese) [杜洋洋, 李炳生, 王志光, 孙建荣, 姚存峰, 常海龙, 庞立龙, 朱亚滨, 崔明焕, 张宏鹏, 李远飞, 王霖, 朱卉平, 宋鹏, 王栋 2014 物理学报 **63** 216101]
- [14] Zheng H, Zhang C H, Chen B, Yang Y T, Lai X C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 106102 (in Chinese) [郑晖, 张崇宏, 陈波, 杨义涛, 赖新春 2014 物理学报 **63** 106102]
- [15] Wang F, Liu W, Deng A H, Zhu J J, An Z, Wang Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186801 (in Chinese) [王飞, 刘望, 邓爱红, 朱敬军, 安竹, 汪渊 2013 物理学报 **62** 186801]
- [16] Zhou Y, Sun Z, Wang X, Chen S 2011 *J. Phys.: Condens. Mater.* **13** 10001
- [17] Jia L X, Wang Y X, Ou X D, Shi L Q, Ding W 2012 *Mater. Lett.* **83** 23
- [18] Tateyama Y, Ohno T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174105

- [19] Takahashi K, Isobe S, Ohnuki S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 113108
- [20] Ou X D, Wang Y X, Shi L Q, Ding W, Wang M, Zhu Y S 2011 *Physica B* **406** 4460
- [21] Radovic M, Barsoum M W, El-Raghy T, Seidensticker J, Wiederhorn S 2000 *Acta Mater.* **48** 453
- [22] Zhang H F, Yao B D, Shi L Q, O'Connor D J, Huang J, Zhang J Y, Ding W, Wang Y X 2015 *Acta Mater.* **97** 50

Effect of H and He on the mechanical properties of Ti_3SiC_2 : the first-principles calculation*

Yao Bao-Dian¹⁾ Hu Gui-Qing¹⁾ Yu Zhi-Shui¹⁾ Zhang Hui-Fen²⁾ Shi Li-Qun²⁾
Shen Hao²⁾ Wang Yue-Xia²⁾†

1) (School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

2) (Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 27 July 2015; revised manuscript received 15 October 2015)

Abstract

Layered *MAX* phase ternary compounds (M = early transition metals, A = group A elements, and $X = \text{C}$ or N) show promise of wide applications in many applied fields because these compounds have combined ceramic and metallic properties. As an example of the *MAX* phase family, Ti_3SiC_2 exhibits a high melting temperature, high electrical and thermal conductivities, and an excellent resistance to oxidation and thermal shock. Particularly, it possesses unusual mechanical properties, such as easy machinability, high Young's modulus, thus it is considered as a candidate in advanced nuclear reactors.

In this work, we investigate the effect of hydrogen and helium on the cleavage fracture of Ti_3SiC_2 in order to evaluate the reliability of Ti_3SiC_2 used in nuclear industry. We have performed first-principles mechanical calculations by using the density functional theory as implemented in the Cambridge Serial Total Energy Package code. Uniaxial tensile simulations along c -axis have been done to calculate the stress-strain curve and the cleavage energy for each interlayer of Ti_3SiC_2 . It is found that Ti_3SiC_2 has the cleavage characteristics, and the habit cleavage plane starts from Si-Ti interlayer because of relatively weak Si—Ti bond. Hydrogen and helium always accumulate in the Si layer. Helium decreases largely the critical stress of cleavage fracture of Ti_3SiC_2 . In contrast, hydrogen does not efficiently affect the cleavage fracture in Ti_3SiC_2 . The difference between helium and hydrogen behaviors in Ti_3SiC_2 originates primarily from the difference of electronic hybridization with lattice atoms of Ti_3SiC_2 . For helium, the neighboring Si atoms will be ejected by helium atoms, and the Si—Ti bonds will be broken, thus resulting in the cleavage fracture. However, for hydrogen, it is primarily hybridized with the s states of neighboring Si atoms, which does not severely disturb the p - d hybridization between Si and Ti atoms. Thus, the cleavage fracture from Si-Ti interlayer is hardly aggravated in the presence of hydrogen. Fortunately, Ti_3SiC_2 has a self-repair ability at high temperatures. It will desorb helium atoms at high helium pressure through Si layers. This behavior will alleviate the cleavage fracture induced by helium. In summary, Ti_3SiC_2 may be a potential material applied in light water or other fission reactors in the future.

Keywords: density functional theory, irradiation damage, cleavage fracture, Ti_3SiC_2

PACS: 62.20.mm, 68.35.Dv, 07.05.Tp, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.65.026202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11475046, 11175047).

† Corresponding author. E-mail: yxwang@fudan.edu.cn