

高压下 Ti_2AlX ($X = C, N$) 的结构、力学性能及热力学性质

邓世杰 赵宇宏 侯华 文志勤 韩培德

Structural, mechanical, and thermodynamic properties of Ti_2AlX ($X = C, N$) at high pressure

Deng Shi-Jie Zhao Yu-Hong Hou Hua Wen Zhi-Qin Han Pei-De

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 146101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.146101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.146101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属硼化物的结构与性质

Structures and properties of functional transition metal borides

物理学报.2017, 66(3): 036103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036103>

连铸低碳钢一次枝晶演变数值模拟及其受力分析

Morphology simulation and mechanical analysis of primary dendrites for continuously cast low carbon steel

物理学报.2016, 65(16): 166101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166101>

MnTe 电子结构和磁性的第一性原理研究

Electronic structure and magnetic properties of MnTe from first-principles calculations

物理学报.2016, 65(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066101>

钢动静态强度计算的电子理论模型

Electronic theoretical model of static and dynamic strength of steels

物理学报.2014, 63(12): 126101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126101>

铀的结构相变及力学性能的第一性原理计算

First principles studies of phase transition and mechanical properties of uranium

物理学报.2013, 62(17): 176104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176104>

高压下 Ti_2AlX ($X = C, N$) 的结构、力学性能及热力学性质*

邓世杰¹⁾ 赵宇宏^{1)†} 侯华¹⁾ 文志勤¹⁾ 韩培德²⁾

1)(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

2)(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2017年3月26日收到; 2017年5月8日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算研究了压力对 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 结构、力学性能的影响. 研究发现压力的增大会使体系的体积比降低, Ti_2AlC 压缩性较 Ti_2AlN 好. 力学性能研究发现, 压力的增大使材料抵抗变形能力增强, 体系的延展性有了很大的提升, 当压力超过 40 GPa 后, Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 从脆性材料转变为延性材料, 体模量与剪切模量的比值达到 1.75, 延展性有了很大的提升. 通过准谐德拜模型, 分析了压力与温度对 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 体模量、热容及热膨胀系数的影响. 结果表明, 随着温度的升高, Ti_2AlN 与 Ti_2AlC 的体模量下降. 定容热容与定压热容的变化趋势相同, 但在高温下, 定容热容遵循 Dulong-Petit 极限, 温度对热容的影响效果较压力明显. 温度与压力对 Ti_2AlN 与 Ti_2AlC 线膨胀系数的影响主要发生在低温区域.

关键词: Ti_2AlN 与 Ti_2AlC , 力学性能, 热力学性质, 第一性原理

PACS: 61.50.Ah, 62.20.fk, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.66.146101

1 引言

$M_{n+1}AX_n$ 相材料为三元层状化合物, 其中 M 代表过渡金属元素, A 代表 A 组元金属元素, X 代表 C 或者 N^[1-4]. 该材料具有金属与陶瓷的双重特性, 既有耐高温与耐腐蚀性能等陶瓷的性能, 又具有导电、导热及可加工性能等金属的性能, 因而受到广泛关注. $M_{n+1}AX_n$ 相材料由于其优异的性能而被广泛用作高温结构材料、化学防腐材料或高压发热材料, 具有广阔的应用前景和研究价值^[5,6].

近年来, 对于 $M_{n+1}AX_n$ 相材料的研究有很多, 其对应的材料也有很多种, 如 Ti_2AlC , Ti_2AlN 和 Ti_3AlC_2 等. Xiao 等^[7] 用第一性原理方法预测了 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 等 MAX 相材料的抗辐射性. Du 等^[8] 通过准谐德拜模型计算分析 Ti_2AlC ,

$Ti_2Al_{0.5}CT_{0.5}$ 与 Ti_2AlN 在 0 GPa, 0 K 条件下的热力学性质并分析了晶格常数. Manoun 等^[9] 通过 X 射线测量了 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 的晶格参数变化. 朱佳等^[10] 借助准谐德拜模型计算了 Ti_2AlC 在零压下的标准摩尔生成焓、标准熵等. 李辉等^[11] 研究了高压对 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 结构、弹性及电子性质的影响, 发现 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 为各向异性材料, 压力对电子态密度影响较小. 但是对于 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 材料在高压下的热力学性质的研究报道较少, 而 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 总处于高温高压条件下, 所以研究其在高压下的热力学性质具有非常重要的意义. 本文借助第一性原理的方法, 应用准谐德拜模型, 研究了高压下 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 材料的结构、力学性能及热力学性质, 为材料的深入研究提供帮助.

* 国家自然科学基金 (批准号: U1610123, 51674226, 51574207, 51574206, 51274175) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

2 计算方法

采用第一性原理方法, 使用基于密度泛函理论的CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 软件包^[12], 其波函数由平面波基组展开. 赝势选取倒易空间表征中的超软赝势 (ultrasoft)^[13]. 原子之间的交换关联函数选用基于广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[14] 进行计算. 平面波截断能为350 eV, 选取布里渊区K点网格数为 $10 \times 10 \times 2$. 自洽收敛条件设为: 总能量收敛值 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子的力低于0.01 eV/nm, 公差偏移小于0.005 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$), 应力偏差小于0.02 GPa.

Ti₂AlC与Ti₂AlN都属于六方晶系, 其空间群为P6₃/mmc, 每一个晶胞中含有2个Ti₂AlX分子, 其中Ti原子占据4f位置(2/3, 1/3, z), z为结构参数, Al占据2d(1/3, 2/3, 3/4)位置, C或者N占据2a(0,0,0)位置^[11]. Ti₂AlC与Ti₂AlN结构对应的晶胞分别如图1(a)和图1(b)所示, 其中蓝色小球代表Ti原子, 粉色小球代表Al原子, 灰色小球代表C原子, 绿色小球代表N原子.

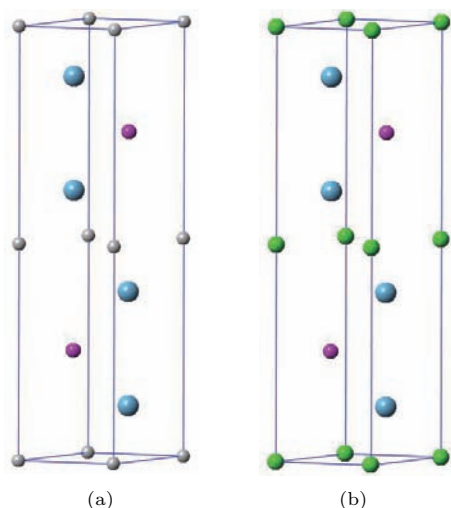


图1 (网刊彩色) (a) Ti₂AlC与(b) Ti₂AlN的晶胞结构
Fig. 1. (color online) The crystal structures of (a) Ti₂AlC and (b) Ti₂AlN.

3 结果与分析讨论

3.1 结构性质

为了研究压力对Ti₂AlC与Ti₂AlN结构的影响, 分别计算0—50 GPa下各体系的体积比 V/V_0

(V_0 表示零压强下体系的体积). 如图2所示, 随着外加压力的增大, 晶胞体积比逐渐降低, 表明压力增大, 原子间的距离减小. Ti₂AlC与Ti₂AlN体积分别坍塌了20.59%和18.93%, 证明两者都具有较强的可压缩性. 随着压强的增大, 体积比曲线下降趋势变得平缓, 这是由于原子间排斥力随原子间距离的减小而逐渐增大. 对比曲线可以发现, 高压下Ti₂AlC压缩性较Ti₂AlN强, 表明压力对Ti₂AlC晶格常数的影响大于对Ti₂AlN晶格常数的影响.

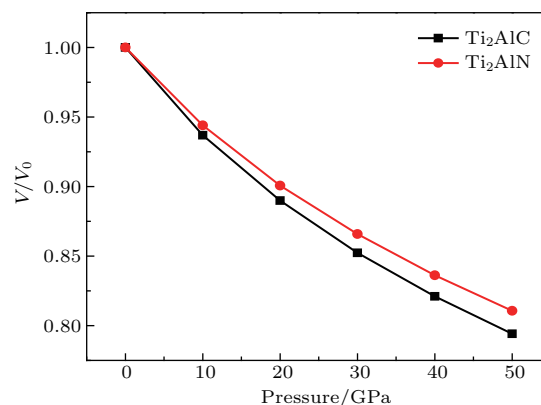


图2 Ti₂AlC与Ti₂AlN体积比随压力的变化
Fig. 2. The volume ratio V/V_0 as a function of pressure for Ti₂AlX ($X = C, N$).

3.2 力学性质

体模量与弹性模量是表征材料性能的重要参数, 可以用来反映材料的力学性能. 表1列举了不同压力下Ti₂AlC与Ti₂AlN材料的弹性常数 C_{ij} . 可以看出, 0 GPa下弹性常数的计算值与李辉等^[11]计算所得的数值符合, 表明计算的准确性与可行性. 通过弹性常数可以判断力学稳定性. Ti₂AlC与Ti₂AlN均为六方晶系, 需要满足玻恩稳定准则^[15], 其力学稳定条件为

$$C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0. \quad (1)$$

计算所得数据均满足力学稳定性条件, 表明在0—50 GPa下Ti₂AlC与Ti₂AlN均为力学稳定的材料. 随着压强的增大, 其弹性常数不断增大, 其中, C_{11} 与 C_{33} 增大最为明显, 相同压力下, Ti₂AlN的 C_{11} 与 C_{33} 比Ti₂AlC高, 这是因为Ti—N键强于Ti—C键的缘故.

通过弹性常数可以计算体模量 B 、剪切模量 G 以及杨氏模量 E , 用来分析材料抵抗变形的能

力^[16]. 根据Pugh判据^[17], 体模量与剪切模量的比值 B/G 反映了金属的抗变形能力, 临界值为1.75. 当 $B/G > 1.75$ 时, 材料表现为延性, 相反, 则为脆性, B/G 值越大, 材料的延展性越好. 从表1可以看出, Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 的变化趋势相同, 体模量与剪切模量随着压力的增大而增大, 表明材料抵抗变形能力增强. 体模量反映的是抵抗键长的能力,

而剪切模量反映的是材料抵抗键角的能力, 体模量的增加幅度大于剪切模量, 所以材料的延性得到提升. 两种材料在0 GPa下都表现为脆性, 当压力增大到40 GPa以后, Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 的 B/G 值超过了1.75, 由脆性材料转变为延性材料. 杨氏模量变化趋势与体模量和剪切模量相同, 随压力的增大不断增大, 材料刚性提升, 抵抗变形能力提升.

表1 不同压力下 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 的弹性常数 C_{ij} 、体模量 B 、剪切模量 G 与杨氏模量 E

Table 1. The elastic constants, bulk modulus, shear modulus and Young's modulus of Ti_2AlC and Ti_2AlN at various pressures.

Ti_2AlX	Pressure/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B/GPa	G/GPa	B/G	E/GPa
Ti_2AlC	0	296.9	54.5	55.2	263.0	115.3	131.7	116.4	1.13	269.7
	Cal. ^[11]	302.0	59.0	55.0	278.0	113.0	135.0	117.0		270.0
	10	354.9	80.2	90.6	329.3	139.9	173.5	135.1	1.28	321.8
	20	405.2	103.7	123.8	386.1	160.0	211.0	150.1	1.41	363.9
	30	457.8	138.3	159.9	436.9	171.4	252.0	159.7	1.58	395.5
	40	504.5	164.4	191.0	485.1	188.9	287.4	172.0	1.67	430.1
	50	546.5	189.4	223.2	532.5	206.6	321.9	181.3	1.76	461.7
Ti_2AlN	0	301.0	67.0	93.8	277.4	130.7	154.3	116.3	1.33	278.9
	Cal. ^[11]	315.0	61.0	79.0	299.0	123.0	152.0	122.0		288.0
	10	367.5	86.7	124.5	331.1	155.7	193.0	137.5	1.40	333.3
	20	418.4	108.1	158.4	390.2	169.1	230.7	150.4	1.53	370.6
	30	477.6	137.5	194.1	439.7	187.3	271.7	164.6	1.65	410.9
	40	525.0	159.0	222.6	486.7	205.8	304.9	178.3	1.71	447.7
	50	579.3	186.7	258.2	537.4	224.7	344.6	191.9	1.80	485.7

3.3 热力学性质

依据准谐德拜模型^[18,19], 我们研究分析了 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 的热力学性质, 包括体模量、热容以及热膨胀系数.

图3所示为体模量随压力和温度的变化, 0 GPa, 0 K下 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 体模量随温度的变化与文献^[8]的计算结果相符合. 从图中可以看出, 体模量变化趋势相同, Ti_2AlN 抗变形能力强于 Ti_2AlC . 在0—100 K间, 体模量近似为一个常数, 但当温度超过100 K后, 体模量直线下降, 表明材料抵抗变形能力逐渐减弱. 温度固定时, 体模量随着压力的增大而增大.

图4所示为热容随温度与压力的变化. 热容是热力学中又一个重要的参数, 包括定容热容 C_V 和定压热容 C_P . 定容热容和定压热容变化曲线大致

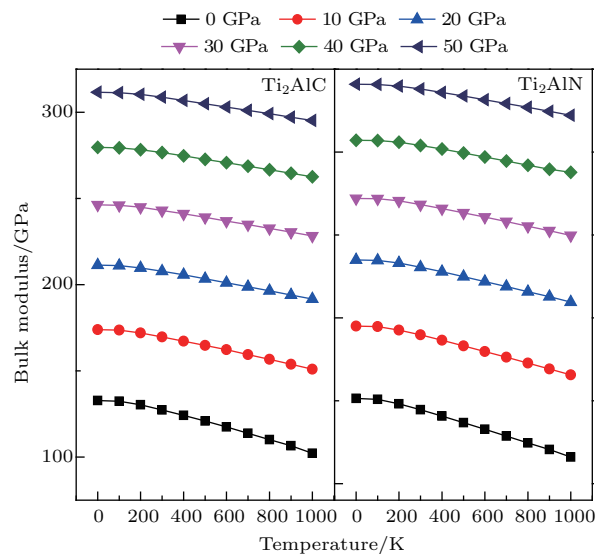


图3 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 体模量随压力和温度的变化
Fig. 3. The pressure and temperature dependences of bulk modulus for Ti_2AlX ($X = C, N$).

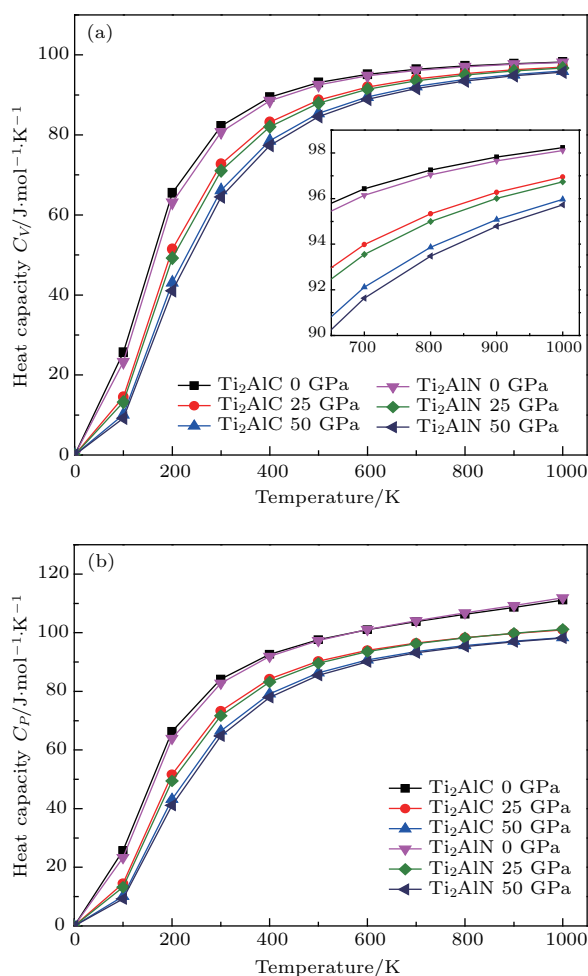


图4 (网刊彩色) Ti_2AlC 与 Ti_2AlN (a) 定容热容 C_V 与 (b) 定压热容 C_P 随压力和温度的变化
 Fig. 4. (color online) The pressure and temperature dependences of (a) C_V and (b) C_P for Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$).

相同, 当温度低于 300 K 时, 曲线直线上升, 当温度超过 300 K 后, 曲线上升趋势变缓. 对于定容热容, 在高温下, 曲线趋近于平行于 x 轴的直线, 这是因为高温下 C_V 遵循 Dulong-Petit 极限^[20], 而 C_P 不受限制, 反而继续增加. 压力对 Ti_2AlC 与 Ti_2AlN 材料热容的影响效果与温度相反, 压力增加, 材料的热容反而下降, 且压力对其影响较温度小. 高温下 Ti_2AlC 的 C_V 高于 Ti_2AlN , 说明 Ti_2AlC 吸收或者释放热量的能力更强.

热膨胀系数随压力和温度的变化如图 5 所示, 可以看出 Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$) 热膨胀系数的变化趋势大致相同. 随着温度的升高, 线膨胀系数增大, 当温度大于 400 K 后, 增长速度下降, 曲线变得平缓, 表明温度与压力对线膨胀系数的影响主要发生在低温区. 当压力超过 30 GPa 后, 压力对线膨胀

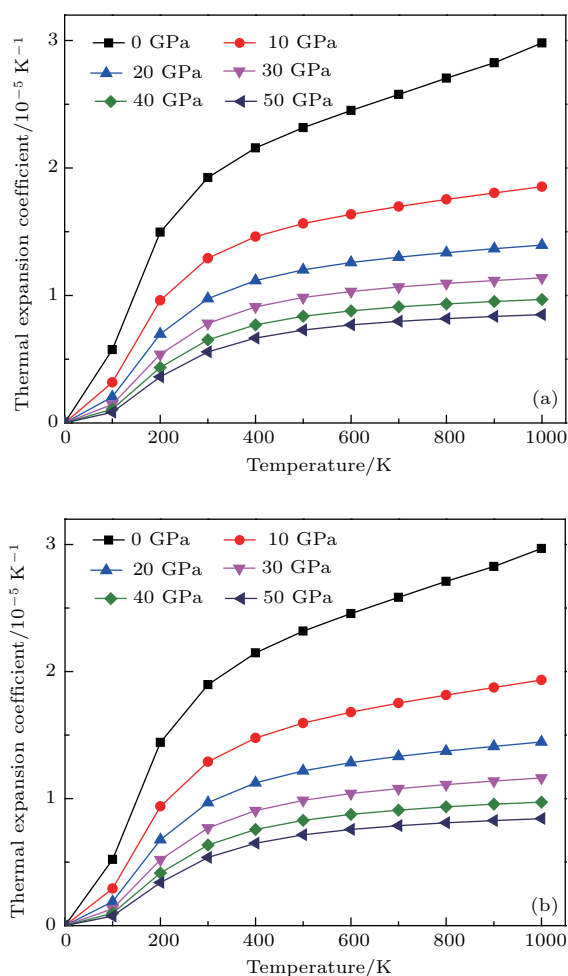


图5 (a) Ti_2AlC 与 (b) Ti_2AlN 热膨胀系数随压力和温度的变化
 Fig. 5. The pressure and temperature dependences of thermal expansion coefficient for (a) Ti_2AlC and (b) Ti_2AlN .

系数的影响较小.

4 结 论

利用第一性原理计算方法计算了 0—50 GPa 下压力对 Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$) 结构及力学性能的影响. 随着压力的增大, Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$) 体积比下降, 压力对 Ti_2AlC 影响较 Ti_2AlN 大. 通过弹性模量的计算, 发现压力可以增强材料抵抗变形的能力, 随着压力的增大, 材料的延性得到提升, Ti_2AlN 抵抗变形能力强于 Ti_2AlC , 当压力超过 40 GPa 后, Ti_2AlX 材料由脆性转变为延性. 通过准谐德拜模型, 分别研究了压力与温度对 Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$) 体模量、热容及热膨胀系数的影响, 发现体模量随温度的升高而减小, 但随压力的增大而增大. 定容热容与定压热容的变化趋势相同, 高

温下定容热容增加缓慢,且遵循Dulong-Petit极限, Ti_2AlC 的定容热容在高温下高于 Ti_2AlN . 温度与压力对线膨胀系数的影响主要发生在低温区域,压力超过30 GPa后,压力对线膨胀系数的影响较小.

参考文献

- [1] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Chem.* **28** 201
- [2] Barsoum M W, El-Raghy T 2001 *Am. Sci.* **89** 334
- [3] Keast V J, Harris S, Smith D K 2009 *Phys. Rev.* **80** 308
- [4] Aryal S, Sakidja R, Ouyang L, Ching W Y 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 3219
- [5] Ching W, Mo Y, Aryal S, Rulis P 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2292
- [6] Atazadeh N, Heydari M S, Baharvandi H R, Ehsani N 2016 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **61** 67
- [7] Xiao J, Yang T, Wang C, Xue J, Wang Y 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1323
- [8] Du Y L, Sun Z M, Hashimoto H, Barsoum M W 2009 *Phys. Lett. A* **374** 78
- [9] Manoun B, Zhang F X, Saxena S K, El-Raghy T, Barsoum M W 2006 *Phys. Chem. Solids* **67** 2091
- [10] Zhu J, Lin H, Zhu C C, Bai Y L 2013 *Rare Metal Mat. Eng.* **42** 290 (in Chinese) [朱佳, 林红, 朱春城, 柏跃磊 2013 稀有金属材料与工程 **42** 290]
- [11] Li H, Luo Z L, Liu Z, Xia Y X, Han X X, Yu H Y, Sun G D 2016 *J. Synth. Cryst.* **45** 2406 (in Chinese) [李辉, 罗至利, 刘哲, 夏晓宇, 韩旭旭, 余鸿洋, 孙国栋 2016 人工晶体学报 **45** 2406]
- [12] Segal M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Phys. Condens. Matter.* **14** 2717
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Born M 1940 *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **36** 160
- [16] Hu J Q, Xie M, Chen J L, Liu M M, Chen Y T, Wang S, Wang S B, Li A K 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 057102 (in Chinese) [胡洁琼, 谢明, 陈家林, 刘满门, 陈永泰, 王松, 王塞北, 李爱坤 2017 物理学报 **66** 057102]
- [17] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [18] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [19] Otero-De-La-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 2232
- [20] Wang B, Liu Y, Ye J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186501 (in Chinese) [王斌, 刘颖, 叶金文 2012 物理学报 **61** 186501]

Structural, mechanical, and thermodynamic properties of Ti_2AlX ($X = \text{C}, \text{N}$) at high pressure*

Deng Shi-Jie¹⁾ Zhao Yu-Hong^{1)†} Hou Hua¹⁾ Wen Zhi-Qin¹⁾ Han Pei-De²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 26 March 2017; revised manuscript received 8 May 2017)

Abstract

The *MAX* phase has attracted much attention due to its unique properties combined with the merits of both metal and ceramic, including the low density, high electrical conductivity and good oxidation resistance, which makes it significant for possible applications in various high temperature or other environments. There is a lot of research work on Ti_2AlX ($X=\text{C}, \text{N}$). However little research about thermodynamic properties at high pressure is carried out. So we study the structural, mechanical and thermodynamic properties of Ti_2AlC and Ti_2AlN at various pressures and temperatures.

The first-principles calculations based on electronic density-functional theory framework are used to investigate the properties at various pressures. The cut-off energy is 350 eV. Converged results are achieved with $10 \times 10 \times 2$ special *K*-point meshes. The self-consistent convergence of total energy is set to be 5.0×10^{-6} eV/atom.

According to the calculated structural parameters at various pressures, we can find that the ratios V/V_0 (V_0 denotes the system volume at 0 GPa) of Ti_2AlX are reduced by 20.59% and 18.93%, respectively, so the compressibility of the system is strong. As the internal pressure increases, the curves of V/V_0 become gentle. Then we calculate elastic constants at pressures ranging from 0 to 50 GPa in steps of 10 GPa. It is obvious that the Ti_2AlX is mechanically stable because all of the elastic constants satisfy the Born stability criteria. The bulk modulus, shear modulus and Young's modulus linearly increase with internal pressure increasing, implying that the pressure can improve the resistance to volume deformation. The ductility and brittleness can be judged according to Pugh's criterion (ratio of bulk modulus to shear modulus B/G), and the brittle nature turns into ductile nature in a pressure range of 40-50 GPa for the Ti_2AlX since the value of B/G exceeds 1.75. Finally, we study the thermodynamic properties at various pressures and temperatures based on the quasi-harmonic Debye approximation theory, including the bulk modulus, heat capacity and thermal expansion coefficient. The bulk modulus decreases with temperature increasing but increases with pressure increasing. The heat capacity at constant volume C_v and the heat capacity at constant pressure C_p have the same variation tendency, while C_v obeys the Dulong-Petit limit. It is easy to see that temperature and pressure have opposite influences on heat capacity and the effect of temperature is more significant than that of pressure. The effects of temperature and pressure on linear expansion coefficient mainly occur at low temperature and the effect of pressure is not so considerable when the pressure exceeds 30 GPa. Above all, the effects of temperature and pressure on thermodynamic properties are inverse.

Keywords: Ti_2AlN and Ti_2AlC , mechanical properties, thermodynamic properties, first-principles

PACS: 61.50.Ah, 62.20.fk, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.66.146101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1610123, 51674226, 51574207, 51574206, 51274175).

† Corresponding author. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn