

空位对 Hf-Ta-C 体系的结构、力学性质及 电子性质影响的第一性原理研究

彭军辉^{1,2}, TIKHONOV Evgenii¹

(1. 西北工业大学 材料学院, 材料发现国际中心, 西安 710072; 2. 太原工业学院 材料工程系, 太原 030008)

摘 要: 本研究理论预测了三元 Hf-Ta-C 空位有序结构以及空位对力学性质的影响。采用第一性原理进化晶体结构预测软件 USPEX, 预测得到了 5 种热力学稳定和 3 种亚稳的(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构, 这些结构都属于岩盐结构。采用第一性原理方法, 计算了(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的力学性质, 并分析了力学性质随空位浓度的变化。(Hf, Ta) C_{1-x} 都具有较高的体模量、剪切模量、杨氏模量和维氏硬度; 各(Hf, Ta) C_{1-x} 的 Hf/Ta 比相同时, 其模量、硬度等随空位浓度增大而减小。最后, 计算了(Hf, Ta) C_{1-x} 的电子态密度, 发现其均具有强共价性和弱金属性。本研究结果对于了解 Hf-Ta-C 体系的空位结构及其力学性质和应用, 具有重要参考价值。

关 键 词: Hf-Ta-C 体系; 空位有序结构; 维氏硬度; 第一性原理方法

中图分类号: O411 文献标志码: A

Vacancy on Structures, Mechanical and Electronic Properties of Ternary Hf-Ta-C System: a First-principles Study

PENG Junhui^{1,2}, TIKHONOV Evgenii¹

(1. International Center for Materials Discovery, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: In this study, the first-principles method was used to predict the vacancy ordered structures of ternary Hf-Ta-C system and the effect of vacancy on its mechanical properties. Crystal structure of (Hf, Ta) C_{1-x} under ambient pressure were predicted by first-principles evolutionary using USPEX software. This calculation found 5 stable and 3 metastable vacancy ordered structures which all share the rock-salt structure. Then, mechanical properties of (Hf, Ta) C_{1-x} vacancy ordered structures were calculated by the first-principles method, and change of mechanical properties with the concentration of vacancy was analyzed. They all showed high bulk modulus, shear modulus, elastic modulus, and Vickers hardness. Their moduli and hardness decreased with the increase of the concentration of vacancy at the same Hf/Ta ratio. Finally, their electronic density of states are calculated, revealing that their chemical bonding is a mixture of strong covalence and weak metallic. Data from this study are promising for understanding vacancy ordered structures, mechanical properties and applications of Hf-Ta-C system.

Key words: Hf-Ta-C system; vacancy ordered structure; Vickers hardness; first-principles method

收稿日期: 2021-03-20; 收到修改稿日期: 2021-04-30; 网络出版日期: 2021-06-10

基金项目: 外国人才引进与学术交流项目(B08040)

Foreign Talents Introduction and Academic Exchange Program of China (B08040)

作者简介: 彭军辉(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: pjh1989@yeah.net

PENG Junhui(1989-), male, PhD candidate. E-mail: pjh1989@yeah.net

通信作者: TIKHONOV Evgenii, 助理教授. E-mail: tikhonov.e@nwpu.edu.cn

TIKHONOV Evgenii, assistant professor. E-mail: tikhonov.e@nwpu.edu.cn

现代航空航天工业面临的一个重要问题是,开发使用温度超过 3300 K 的耐高温材料^[1]。在超高温陶瓷体系中,碳化铪和碳化钽是已知熔点最高的二元化合物,熔点均超过 4000 K (TaC_x 的熔点为 4041~4256 K^[2-4], HfC_x 为 4023~4232 K^[2-4])。此外,碳化铪和碳化钽具有高杨氏模量、高硬度和物理化学性能稳定等优良的综合性能,是航空航天领域的热门候选材料^[5-6]。常温常压下, HfC 和 TaC 具有岩盐结构,可形成具有更高熔点、杨氏模量和硬度的三元固溶体^[2,7-9]。因此,三元 Hf-Ta-C 化合物也受到了广泛关注^[2-4,7-15]。

Andrievskii 等^[2]测量发现 HfTa_4C_5 的熔点最高,达到 4263 K。Smith 等^[7]采用理论和实验结合的方法,研究了 HfC-TaC 体系的结构、杨氏模量、维氏硬度和滑移性能,发现 Hf_3TaC_4 的硬度和杨氏模量最大。采用第一性原理方法, Peng 等^[8]预测了 HfC-TaC 体系的结构和力学性质等,发现 HfTa_2C_3 具有最高的剪切模量和杨氏模量。Zhang 等^[9]采用热压法制备了 Hf_4TaC_5 、 Hf_3TaC_4 、 HfTaC_2 、 HfTa_4C_5 等,在 2373 K 和 70 MPa 条件下得到了均匀的单相,相对密度大于 95%。由于固溶强化作用, HfC-TaC 固溶体的硬度 > 30 GPa,明显比二元化合物高。目前,国内外对三元 Hf-Ta-C 体系的研究,主要集中在 HfC-TaC 固溶体特别是 HfTa_4C_5 的制备、表征和熔点测量上^[2-4,7-15]。

但正如 Gusev 等^[16]研究发现,过渡金属碳化物、氮化物及碳氮化合物均是强非化学计量比化合物,在低温和退火条件下,会形成空位有序化合物;除化学组成外,其性能还受到空位浓度和有序度的影响。Gusev 等^[16]总结了二元过渡金属碳化物和氮化物的有序结构,以及有序性对力学、热学、电学等性能的影响。Holleck^[17]研究了二元过渡金属碳化物和氮化物的硬度随空位浓度的变化,空位浓度大约为 0.15 时, TaC_x 的微观硬度最大,而 HfC_x 的微观硬度随空位浓度增大而减小。Rudy^[3]分别测量了 Hf-C 体系和 Ta-C 体系的熔点,发现 $\text{HfC}_{0.97}$ 和 $\text{TaC}_{0.94}$ 的熔点最高。Zeng 等^[18]采用从头算变成分进化结构预测方法,搜索了 Hf-C 体系的有序结构,除 HfC 外,还发现空位有序结构 Hf_3C_2 和 Hf_6C_5 ,且均为岩盐结构,同时研究了空位对力学性质和电子性质的影响。Yu 等^[19]预测了 Ta-C 体系的热力学稳定结构和亚稳结构,发现了两类结构:岩盐结构和 Ta_2C 型结构。

但是目前还没有三元 Hf-Ta-C 空位有序结构的报道。Rudy^[3]总结了 Hf-Ta-C 体系在高温下(1273 K 以上)的相图,发现存在两类三元无序固溶体结构—

岩盐结构和 Ta_2C 型固溶体,但没有发现三元空位有序结构。鉴于此,本研究基于第一性原理进化算法,对 Hf-Ta-C 体系的三元空位有序结构进行了搜索,发现了 8 种热力学稳定或亚稳结构,且都满足力学稳定性和晶格动力学稳定性。继而研究了空位对力学性能等的影响,为该类材料的实验研究和工程应用等提供了理论依据。

1 计算方法

本研究基于第一性原理进化算法,采用 USPEX 软件^[20-22]搜索 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的空位有序结构,包括 HfTa_2C_2 、 HfTa_3C_3 、 HfTa_5C_5 、 Hf_2TaC_2 、 $\text{Hf}_2\text{Ta}_2\text{C}_3$ 、 $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$ 、 $\text{Hf}_2\text{Ta}_6\text{C}_7$ 、 Hf_3TaC_3 、 $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$ 、 $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$ 、 Hf_5TaC_5 、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$ 等共 12 种组分,单胞中原子数不超过 20 个。初始结构(60 个原子)由 USPEX^[20-22]随机产生,从第二代开始,每代结构(总共 50 个原子)分别由遗传(40%)、软模变异(20%)、晶格变异(10%)、原子位置交换(10%)、随机(20%)等进化操作产生。对 USPEX^[20-22]产生的每个结构,采用第一性原理 VASP 软件^[23]计算其能量,筛选出每种组分下能量最低的结构。当连续 20 代最稳定结构相同时,或搜索完成 30 代结构时,计算停止。

对 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 各组分下能量最低的结构,提高计算精度,采用 VASP 软件^[23]进行结构优化和性质计算。结构优化时,采用 PAW 方法^[24],截断能为 600 eV,交换关联能采用 GGA-PBE 赝势^[25],布里渊区高对称点间距为 $2\pi \times 0.18 \text{ nm}^{-1}$,能量收敛判据为:能量差 10^{-8} eV/atom ,压力为 10^{-2} eV/nm 。然后,采用有限位移法计算 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的弹性常数,采用 Phonopy 软件^[26]计算 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的声子谱曲线,采用 VESTA 软件^[27]画出其晶体结构和模拟 X 射线衍射图谱。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构预测及 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 空位有序结构

采用进化晶体结构预测软件 USPEX^[20-22],搜索了常压下 Hf-Ta-C 体系的三元空位有序结构。图 1(a)为 Hf-Ta-C 体系的能量凸包图, $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 形成焓的计算公式如下:

$$\Delta H_f = \{H[(\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{C}_{1-x}] - [(1-y)H(\text{Hf}) + yH(\text{Ta}) + (1-x)H(\text{C})]\} / (2-x) \quad (1)$$

如图 1(a)所示,除了已报道的不含空位的 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$ 外^[8],还发现了 5 种热力学稳定和 3 种亚稳的空位有序化合物及其结构。这些结构的化学组

成、空间群、晶格常数、高于凸包线的能量、空位浓度等, 如表 1 所示。对于这 3 种亚稳结构, 其高出凸包线的能量大约在 0.001 eV/atom, 非常接近凸包线, 可以看作是近似稳定结构。实验中发现的高温 (Hf, Ta) C_{1-x} 均为无序结构^[3], 目前还没有空位有序结构的报道, 因此这些结构均为首次发现。

图 1(b)是(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的模拟 X 射线衍射图谱, (Hf, Ta) C_{1-x} 的衍射峰形状与 HfC、TaC 相似, 衍射角位于两者之间, 证明其结构与 HfC 和 TaC 类似, 即具有岩盐结构。

除了满足热力学稳定性或亚稳性外, 如表 2 和图 2 所示, (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构同时满足力学稳定性^[28]和晶格动力学稳定性条件。

图 3 为(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的某一晶面图, Hf、Ta 原子形成[Hf_{6-x}Ta_x]八面体, 碳原子和空位有

序地分布在八面体间隙。由于空位取代了 C 原子的位置, Hf 或 Ta 原子的配位数小于 6(表 1)。空位浓度小于或等于 1/6 时, 具有 3 阶及以上最近邻空位对; 空位浓度大于或等于 1/4 时, 存在 1 阶最近邻空位对, 但不存在 2 阶最近邻空位对。

2.2 (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的力学性质

本研究采用 VASP 软件^[23]计算(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的弹性常数, 如表 2 所示。根据计算的弹性常数, 基于 Hill 近似^[29], 得到体模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、泊松比(μ)。采用 Chen 模型^[30]计算了维氏硬度(H_V), 计算公式如下:

$$H_V = 2(k_2 G)^{0.585} - 3 \quad (2)$$

其中, Pugh 比^[31] $k=G/B$ 。表 2 为(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的弹性常数和力学性质, 可以看到这些空位有序结构都具有非常高的模量和硬度。

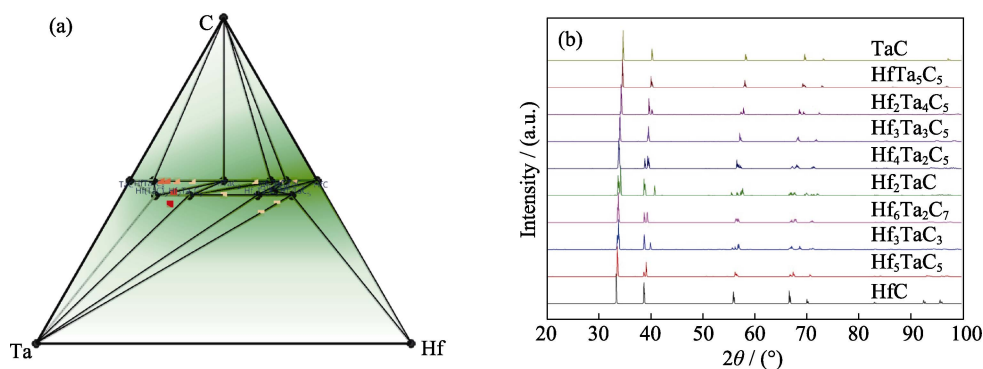


图 1 晶体结构预测及(Hf,Ta) C_{1-x} 空位有序结构

Fig. 1 Crystal structure prediction and (Hf, Ta) C_{1-x} vacancy ordered structure

(a) Enthalpy convex-hull of ternary Hf-Ta-C system (black sphere indicating stable structure, while others indicating metastable structure, and red square representing the structure with high enthalpy above the convex-hull, but not considered here);
(b) Simulated X-ray diffractions of (Hf, Ta) C_{1-x} vacancy ordered structures with a copper K_α X-ray source

表 1 (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的空位群、晶格常数、高于凸包线的焓值、形成焓(ΔH_f)、原子配位数(CN)、空位浓度(x)

Table 1 Space groups, lattice constants, enthalpy above the convex-hull, formation enthalpy (ΔH_f), concentration of vacancy (x) and coordination number (CN) of Hf or Ta for ternary (Hf, Ta) C_{1-x} vacancy ordered structures

Compound	Space group	Lattice constants/nm	Above convex-hull (eV·atom ⁻¹)	ΔH_f (eV·atom ⁻¹)	CN	x
Hf ₅ TaC ₅	Cm	$a=0.567, b=0.976, c=0.929, \beta=145.1^\circ$	0	-0.8925	5, 5	1/6
Hf ₃ TaC ₃	P-1	$a=0.567, b=0.648, c=0.565$ $\alpha=89.4^\circ, \beta=69.6^\circ, \gamma=91.3^\circ$	0.0007	-0.8408	5/4, 4	1/4
Hf ₆ Ta ₂ C ₇	P-1	$a=0.565, b=0.562, c=0.653$ $\alpha=90.4^\circ, \beta=72.4^\circ, \gamma=99.8^\circ$	0	-0.8868	6/5, 5	1/8
Hf ₂ TaC ₂	P-1	$a=0.566, b=0.554, c=0.560$ $\alpha=119.4^\circ, \beta=98.4^\circ, \gamma=102.4^\circ$	0.0012	-0.7842	4, 4	1/3
Hf ₄ Ta ₂ C ₅	P-1	$a=0.559, b=0.561, c=0.559$ $\alpha=109.1^\circ, \beta=100.1^\circ, \gamma=60.3^\circ$	0	-0.8604	5, 5	1/6
Hf ₃ Ta ₃ C ₅	Cm	$a=0.558, b=0.963, c=0.644, \beta=125.2^\circ$	0.0009	-0.8161	5, 5	1/6
Hf ₂ Ta ₄ C ₅	C2/m	$a=0.551, b=0.963, c=0.551, \beta=71.3^\circ$	0	-0.7735	5, 5	1/6
HfTa ₅ C ₅	Cm	$a=0.548, b=0.954, c=0.548, \beta=109.2^\circ$	0	-0.7033	5, 5	1/6

*CN: coordination number of Hf or Ta; x : the concentration of vacancy

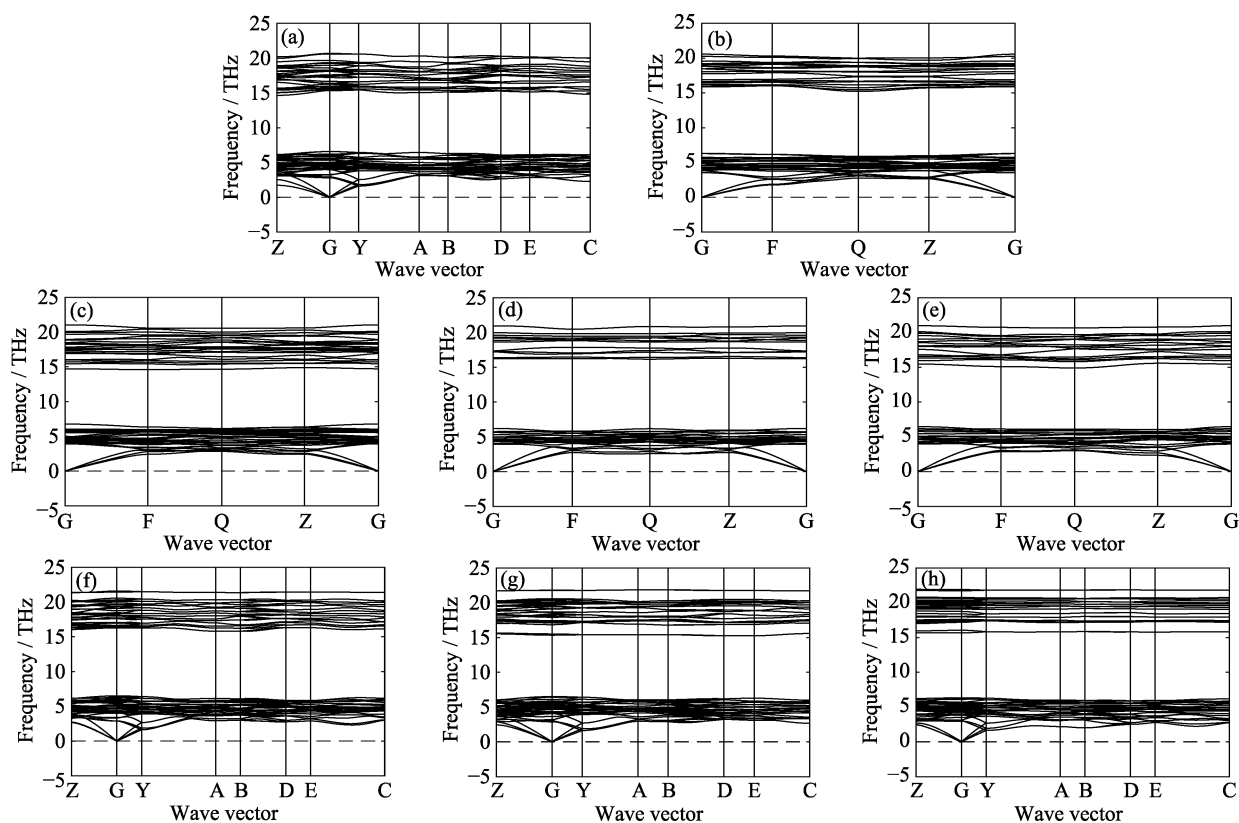


图 2 (a) Hf_5TaC_5 、(b) Hf_3TaC_3 、(c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$ 、(d) Hf_2TaC_2 、(e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$ 、(f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$ 、
(g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$ 和(h) HfTa_5C_5 的声子谱曲线

Fig. 2 Phonon dispersion curves of (a) Hf_5TaC_5 , (b) Hf_3TaC_3 , (c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$, (d) Hf_2TaC_2 , (e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$,
(f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$, (g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$, and (h) HfTa_5C_5

They are all dynamical stable because no imaginary frequencies were found in Brillouin zone

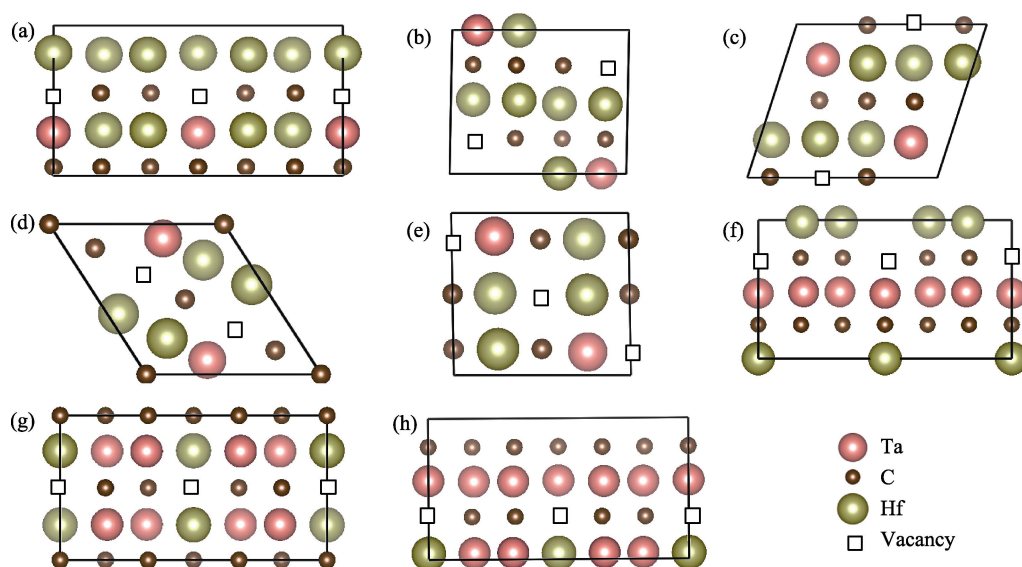


图 3 (a) Hf_5TaC_5 、(b) Hf_3TaC_3 、(c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$ 、(d) Hf_2TaC_2 、(e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$ 、(f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$ 、
(g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$ 和(h) HfTa_5C_5 的晶体结构

Fig. 3 Crystal structures of (a) Hf_5TaC_5 , (b) Hf_3TaC_3 , (c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$, (d) Hf_2TaC_2 , (e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$, (f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$, (g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$, and (h) HfTa_5C_5
All sharing the rock-salt structure; Black square represents the structural vacancy

图 4 为 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 空位有序结构的力学性质随空位浓度变化的关系, 其中文献[8]已报道 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$ 的力学性质。相同 Hf/Ta 比例下, $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的 B 、

G 、 E 、 H_V 、 G/B 等随空位浓度的增大而降低, 而泊松比 μ 随之增大。这是由于空位抵抗外力的能力很弱, 空位比例越高, 模量和硬度越小。

表 2 (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的弹性常数(C_{ij})、体模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、泊松比(μ)、维氏硬度(H_v)和 Pugh 比(G/B)

Table 2 Calculated elastic constants (C_{ij}) and mechanical properties-bulk modulus (B), shear modulus (G), elastic modulus (E), Poisson's ratio (μ), Vickers hardness (H_v) and Pugh's ratio (G/B) of (Hf, Ta) C_{1-x} vacancy ordered structures

Compound	C_{11} /GPa	C_{22} /GPa	C_{33} /GPa	C_{44} /GPa	C_{55} /GPa	C_{66} /GPa	C_{12} /GPa	C_{13} /GPa	C_{23} /GPa	B /GPa	G /GPa	E /GPa	H_v /GPa	G/B	μ
Hf ₅ TaC ₅	422.9	446.8	432.1	177.0	177.0	156.1	105.3	129.0	122.5	223.8	162.7	393.0	24.09	0.7271	0.2074
Hf ₃ TaC ₃	382.3	407.8	403.3	156.7	156.7	121.6	102.9	123.1	121.8	209.3	141.4	346.1	19.88	0.6754	0.2244
Hf ₆ Ta ₂ C ₇	454.5	482.0	472.3	180.9	180.9	171.3	122.2	135.9	114.0	239.1	170.6	413.4	24.23	0.7133	0.2119
Hf ₂ TaC ₂	365.7	399.7	384.9	136.2	136.2	108.5	121.0	118.9	112.0	205.7	128.8	319.8	16.85	0.6265	0.2409
Hf ₄ Ta ₂ C ₅	443.4	423.5	441.2	175.4	175.4	160.2	122.8	135.9	140.4	233.9	162.6	395.9	22.68	0.6949	0.2179
Hf ₃ Ta ₃ C ₅	431.3	443.6	433.6	185.4	185.4	153.1	129.2	149.3	154.0	241.4	157.2	387.5	20.34	0.6513	0.2325
Hf ₂ Ta ₄ C ₅	476.5	446.7	477.6	199.4	199.4	161.1	141.9	163.7	155.6	257.9	168.3	414.6	21.34	0.6525	0.2320
HfTa ₃ C ₅	491.9	473.8	484.4	209.8	209.8	171.5	149.6	165.6	166.9	268.2	175.7	432.6	22.08	0.6551	0.2312

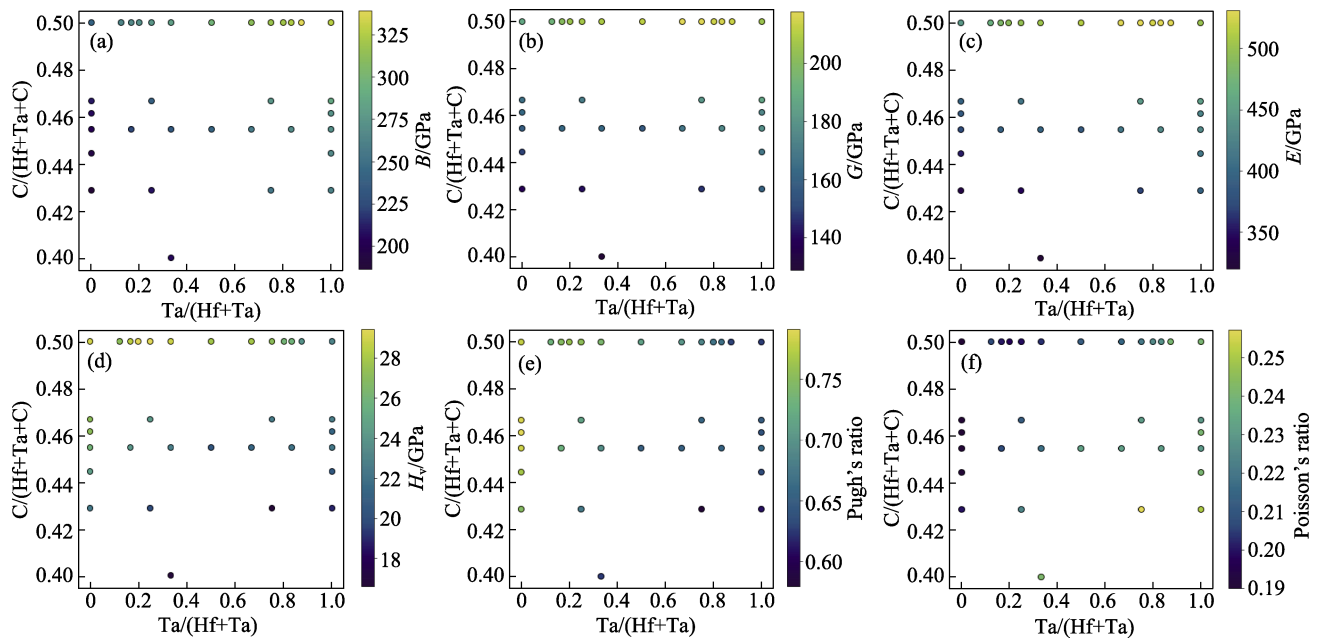


图 4 空位对 Hf-Ta-C 体系力学性质的影响

Fig. 4 Effect of vacancy on mechanical properties for ternary Hf-Ta-C system

(a) Bulk modulus (B); (b) Shear modulus (G); (c) Elastic modulus (E); (d) Vickers hardness (H_v); (e) Pugh's ratio (G/B); (f) Poisson's ratio (μ)

2.3 (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的电子性质

为了研究化学键特点, 本研究计算了(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的电子态密度和分态密度(图 5)。在 $-5\sim-2$ eV 范围内, Hf-d 或 Ta-d 轨道与 C-p 轨道存在很强的杂化作用, 即 Hf-C 和 Ta-C 键具有非常强的共价特性。这是(Hf, Ta) C_{1-x} 具有非常高的模量和硬度的原因。且在 Fermi 面处, 存在少量自由电子, 即具有弱的金属性。则(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构的化学键具有强共价性和弱金属性, 这一特点与二元过渡金属碳化物相同^[18-19]。

Razumovskiy 等^[32]和 Zhang 等^[33]研究发现, 二

元过渡金属碳化物、氮化物空位有序结构中, 除二阶最近邻空位对外, 其它有序分布空位的相互作用能量都比较低, 使其能够稳定存在。对于具有相同结构类型的(Hf, Ta) C_{1-x} 结构(图 3), 不存在二阶最近邻空位对, 因而形成焓很低(表 1), 且其焓值位于或非常接近凸包线; 即(Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构能够稳定存在。如图 5 所示, 尽管存在一定浓度的空位, (Hf, Ta) C_{1-x} 空位有序结构中 Hf-C 和 Ta-C 间仍存在强的共价键作用。因此, 不管从能量还是结合角度, (Hf, Ta) C_{1-x} 都能够形成稳定的空位有序结构。

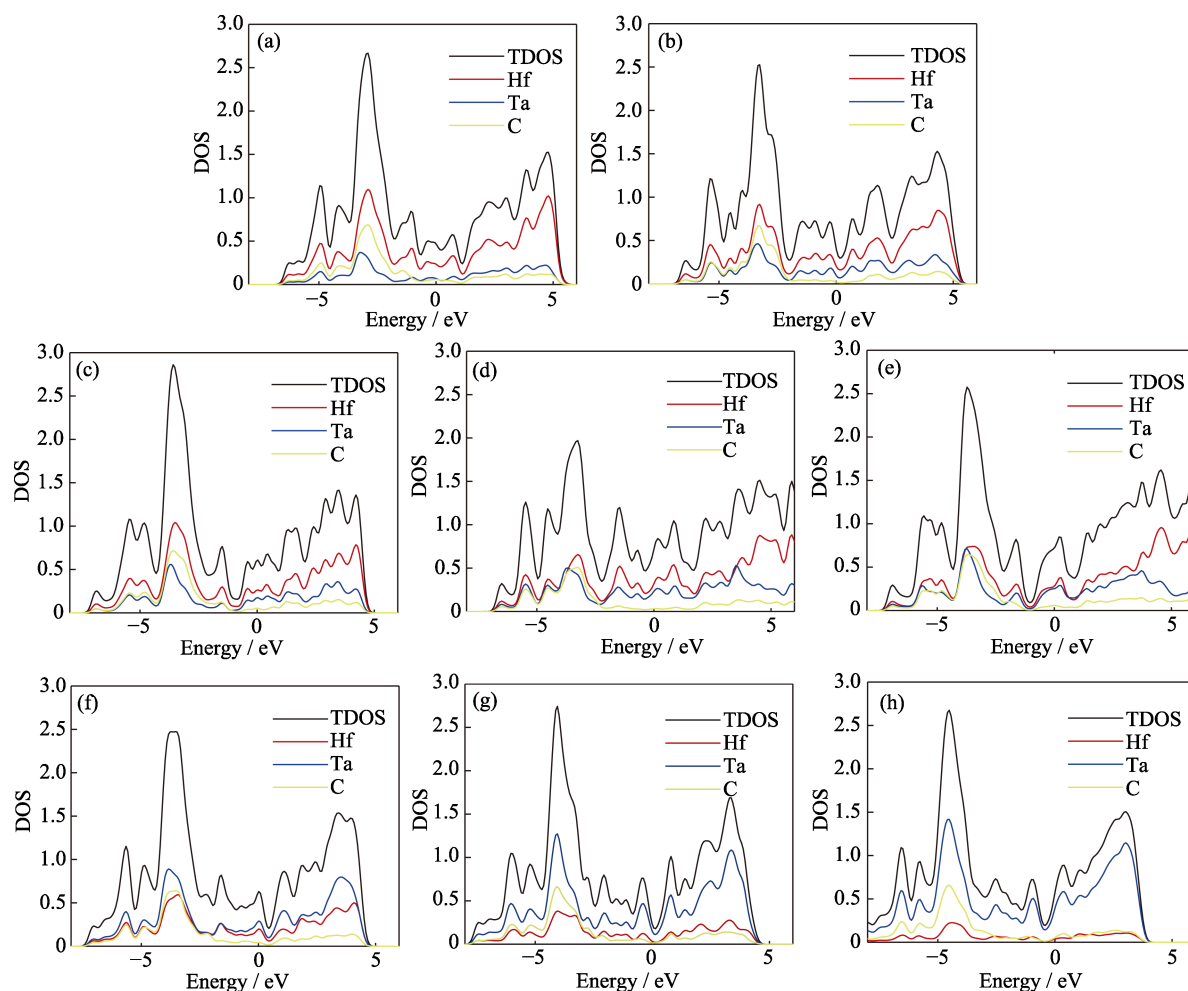


图 5 (a) Hf_5TaC_5 、(b) Hf_3TaC_3 、(c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$ 、(d) Hf_2TaC_2 、(e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$ 、(f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$ 、(g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$ 和 (h) HfTa_5C_5 的态密度和分态密度 (Fermi 能级位于 0 eV)

Fig. 5 Density of state (DOS) and partial DOS (PDOS) normalized by per (Hf, Ta) C_{1-x} of (a) Hf_5TaC_5 , (b) Hf_3TaC_3 , (c) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{C}_7$, (d) Hf_2TaC_2 , (e) $\text{Hf}_4\text{Ta}_2\text{C}_5$, (f) $\text{Hf}_3\text{Ta}_3\text{C}_5$, (g) $\text{Hf}_2\text{Ta}_4\text{C}_5$, and (h) HfTa_5C_5 (The Fermi level being set at 0 eV)

DOS is density of state / (states/eV); TDOS is total DOS; Hf, Ta, C are PDOS of Hf atom, Ta atom and C atom, respectively

Colorful figures are available on the website

3 结论

本研究发现了 5 种稳定和 3 种亚稳的 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 空位有序结构; 这 3 种亚稳结构的能量非常接近凸包线, 可以看作近似稳定结构。 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 空位有序结构均属于岩盐结构类型。 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 具有高体模量、剪切模量、杨氏模量和维氏硬度; 相同 Hf/Ta 比下, $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的模量、硬度等随着空位浓度增大而减小。 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 的化学键具有强共价性和弱金属性, 这一特点与二元碳化物相同。 $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{C}_{1-x}$ 具有较低的形成焓和强的结合, 因此能够形成稳定的空位有序结构。

参考文献:

- [1] KURBATKINA V V, PATSERA E I, LEVASHOV E A, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta, Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2018, **44**(4): 4320–4329.
- [2] ANDRIEVSKII R A, STRELNIKOVA N S, POLTORATSKII N I, *et al.* Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1967, **6**: 65–67.
- [3] RUDY E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part II. Ternary systems, Vol. I. Air Force Materials Laboratory: Wright-Patterson Air Force Base, 1965: 35–73.
- [4] CEDILLOS-BARRAZA O, MANARA D, BOBORIDIS K, *et al.* Investigating the highest melting temperature materials: a laser melting study of the TaC-HfC system. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37962.
- [5] ZHANG X H, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, *et al.* Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(2): 393–401.
- [6] CEDILLOS-BARRAZA O, GRASSO S, NASIRI N A, *et al.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 2016–2024.

- 1539–1548.
- [7] SMITH C J, YU X X, GUO Q, *et al.* Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 142–153.
- [8] PENG J, TIKHONOV E. Improving the mechanical properties of HfC-based ceramics by exploring composition space of $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$ and $\text{HfC}_{1-x}\text{N}_x$. *Computational Materials Science*, 2021, **195**: 110464.
- [9] ZHANG J, WANG S, LI W. Consolidation and characterization of highly dense single-phase Ta-Hf-C solid solution ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**: 58–62.
- [10] GABALLA O, COOK B A, RUSSELL A M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta_4HfC_5 . *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **41**: 293–299.
- [11] GHAFARI S A, FAGHIHI-SANI M A, GOLESTANI-FARD F, *et al.* Spark plasma sintering of TaC-HfC UHTC via disilicides sintering aids. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(8): 1479–1484.
- [12] PABLO G, LUIS Y, MERCY S, *et al.* Characterization of the micro-abrasive wear in coatings of TaC-HfC/Au for biomedical implants. *Materials*, 2017, **10**(8): 842.
- [13] ZHANG C, GUPTA A, SEAL S, *et al.* Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**: 1853–1862.
- [14] FOROUGHI P, ZHANG C, AGARWAL A, *et al.* Controlling phase separation of $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ solid solution nanopowders during carbo-thermal reduction synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**: 5056–5065.
- [15] KIM J, KWON H, KIM B, *et al.* Finite temperature thermal expansion and elastic properties of $(\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{C}$ ultrahigh temperature ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**: 10805–10809.
- [16] GUSEV A I, REMPEL A A, MAGERL A J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds. Berlin Heidelberg: Springer, 2001: 179–243.
- [17] HOLLECK H. Material selection for hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1986, **4**(6): 2661–2669.
- [18] ZENG Q, PENG J, OGANOV A R, *et al.* Prediction of stable hafnium carbides: stoichiometries, mechanical properties, and electronic structure. *Physical Review B*, 2013, **88**: 214107.
- [19] YU X X, WEINBERGER C R, THOMPSON G B. *Ab initio* investigations of the phase stability in tantalum carbides. *Acta Materialia*, 2014, **80**: 341–349.
- [20] OGANOV A R, GLASS C W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: principles and applications. *Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**(24): 244704.
- [21] LYAKHOV A O, OGANOV A R, STOKES H T, *et al.* New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*, 2013, **184**: 1172–1182.
- [22] OGANOV A R, LYAKHOV A O, VALLE M. How evolutionary crystal structure prediction works and why. *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**(3): 227–237.
- [23] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [24] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50**(24): 17953–17979.
- [25] PERDEW J P, RUZSINSZKY A, CSONKA G I, *et al.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 2008, **100**(13): 136406.
- [26] TOGO A, OBA F, TANAKA I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures. *Physical Review B*, 2008, **78**: 134106.
- [27] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, **44**: 1272–1276.
- [28] COWLEY R A. Acoustic phonon instabilities and structural phase transitions. *Physical Review B*, 1976, **13**(11): 4877–4885.
- [29] HILL R. The elastic behavior of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A*, 1952, **65**(5): 349–354.
- [30] CHEN X Q, NIU H, LI D, *et al.* Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2011, **19**(9): 1275–1281.
- [31] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine*, 1954, **45**(367): 823–843.
- [32] RAZUMOVSKIY V I, POPOV M N, DING H, *et al.* Formation and interaction of point defects in group IVb transition metal carbides and nitrides. *Computational Materials Science*, 2015, **104**: 147–154.
- [33] ZHANG Y, LIU B, WANG J. Self-assembly of carbon vacancies in sub-stoichiometric ZrC_{1-x} . *Scientific Reports*, 2015, **5**: 18098.