

Hf_xTa_{1-x}C 体系力学性能及熔化曲线的第一性原理研究

吴玉豪, 彭仁赐, 程春玉, 杨 丽, 周益春

(西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院, 陕西省空天高电子轨道材料与防护技术重点实验室, 西安 710126)

摘 要: Hf_xTa_{1-x}C 具有高熔化温度、高硬度、高强度, 以及导电、导热性好等优异性能, 是 2000 °C 以上热防护领域极有潜力的候选材料, 但其力学性质与熔化温度随组分变化规律尚不清晰。本研究基于特殊准随机结构(SQS)方法和第一性原理计算, 从共价键强度、价电子浓度(VEC)的微观角度系统地探讨了 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体力学性质随组分的变化机理。力学性质计算结果表明: 5 种组分(HfC、Hf_{0.75}Ta_{0.25}C、Hf_{0.5}Ta_{0.5}C、Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 与 TaC)中, Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 固溶体具有最高的弹性模量和剪切模量, 这主要归因于: (1)该组分具有最高的共价键强度; (2)来自 C 的 p 轨道和来自 Hf 或 Ta 的 d 轨道之间的特殊键合在 VEC=8.75(Hf_{0.25}Ta_{0.75}C)附近被完全填充, 它们强烈抑制形状变化。研究还使用基于从头算分子动力学(AIMD)的分子动力学 Z 方法计算了 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的熔化曲线。结果显示 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体熔化温度反常增加的现象的确存在, 且在 Hf_{0.5}Ta_{0.5}C 处熔化温度最高(4270 K), 这主要归因于构型熵与共价键强度的协同作用。本研究结果为高熔化温度及高力学性能 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体组分的实验选择及其耐高温涂层应用等提供了理论指导, 也为其他过渡金属碳化物研究提供了参考。

关 键 词: Hf_xTa_{1-x}C; 第一性原理; 力学性质; 熔化温度

中图分类号: O6-04; TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0761-08

First-principles Study on Mechanical Properties and Melting Curve of Hf_xTa_{1-x}C System

WU Yuhao, PENG Renci, CHENG Chunyu, YANG Li, ZHOU Yichun

(Shaanxi Key Laboratory of High-Orbits-Electron Materials and Protection Technology for Aerospace, School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

Abstract: Hf_xTa_{1-x}C is a very promising candidate for thermal protection materials above 2000 °C due to its excellent properties such as high melting point, high hardness, high strength, high electrical conductivity, and high thermal conductivity. However, the rules of its mechanical properties and melting temperature varying with the composition remain elusive. Firstly, the mechanism of the variation of mechanical properties of Hf_xTa_{1-x}C system solid solutions with its components was systematically investigated from the microscopic point of view of covalent bond strength and valence electron concentration (VEC) based on the special quasirandom structures (SQS) method and first-principles calculations. It revealed that among the five components of solid solutions (*i.e.*, HfC, Hf_{0.75}Ta_{0.25}C, Hf_{0.5}Ta_{0.5}C, Hf_{0.25}Ta_{0.75}C and TaC), the Hf_{0.25}Ta_{0.75}C solid solution possessed the largest elastic modulus and shear

收稿日期: 2023-11-06; 收到修改稿日期: 2024-02-28; 网络出版日期: 2024-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(11890684, 12302125); 中央高校基本科研业务费(20101237677, ZYTS23079)

National Natural Science Foundation of China (11890684, 12302125); Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (20101237677, ZYTS23079)

作者简介: 吴玉豪(2000—), 男, 硕士研究生. E-mail: hsarfr@163.com

WU Yuhao (2000—), male, Master candidate. E-mail: hsarfr@163.com

通信作者: 周益春, 教授. E-mail: yichunzhou@xidian.edu.cn; 杨 丽, 教授. E-mail: lyang-xd@xidian.edu.cn

ZHOU Yichun, professor. E-mail: yichunzhou@xidian.edu.cn; YANG Li, professor. E-mail: lyang-xd@xidian.edu.cn

modulus. It was mainly attributed to two reasons: (1) the component possessing the strongest covalent bonding strength among the above ternary compounds; (2) the special bonding states between the p-orbital from C and the d-orbital from Hf or Ta strongly resisting the deformation and being completely filled near $VEC=8.75$ (for $Hf_{0.25}Ta_{0.75}C$). Secondly, the melting curves of the $Hf_xTa_{1-x}C$ system solid solutions were calculated using the *ab initio* molecular dynamics (AIMD)-based molecular dynamics Z method. It showed that there existed indeed the phenomenon for anomalous increase in the melting temperature of $Hf_xTa_{1-x}C$ system solid solutions, and the highest melting temperature of 4270 K was predicted on $Hf_{0.5}Ta_{0.5}C$, which was mainly attributed to the synergistic effect of the conformational entropy and the strength of the covalent bond. The results provide a theoretical guidance for the experimental selection of the optimal components of high melting temperature and high mechanical properties for $Hf_xTa_{1-x}C$ system solid solutions in the thermal barrier coating applications, as well as a reference for the study of other transition metal carbides.

Key words: $Hf_xTa_{1-x}C$; first-principle; mechanical property; melting temperature

超高温陶瓷(UHTCs)是最有前途的超高温热防护材料之一,具有高熔化温度、高硬度、高强度、高导电性和导热性等优异性能^[1-2],极大地促进了高超音速飞行器的发展。在 UHTCs 中,过渡金属碳化物、氮化物和硼化物以强共价键结合,具有突出的高温热稳定性,是近年来的研究热点,如 HfC ^[3]、 ZrC ^[4]、 HfB_2 ^[5]、 ZrB_2 ^[6]、 HfN ^[7]等。其中,碳化铪(HfC)和碳化钽(TaC)的熔化温度超过 4000 K,是已知的较难熔的二元化合物^[8]。它们的三元化合物 Ta_4HfC_5 在 4215 K 高温下才能熔化^[9],这一直被认为是固体的最高熔化温度。因此, HfC 和 TaC 是 2273 K 以上热防护领域非常有潜力的候选材料。

单相的 HfC 、 TaC 均为面心立方结构,且 Hf、Ta 原子的原子序数、原子半径相似,因此两者可以实现无限固溶。实验和理论上已经发现, $Hf-Ta-C$ 系固溶体具有更好的力学和热力学性质^[10-12],但由于 HfC 、 TaC 的熔化温度极高,制备组分均一的单相 $Hf_xTa_{1-x}C$ 系固溶体十分困难,因此力学性能最优的组分一直有所争议。Smith 等^[10]的实验表明,向 HfC 中掺杂少量 Ta 可以得到弹性、剪切模量较优的 $Hf_xTa_{1-x}C$ 系固溶体,此时 $x=0.75\sim 0.87$;而 Zhang 等^[11]的实验结果则显示当 Hf、Ta 原子比为 1 : 1 时,固溶体具有最高的硬度和弹性模量。理论上,Kim 等^[12]使用第一性原理方法系统计算了 $Hf-Ta-C$ 系固溶体的力学性质随组分变化的规律,发现 $Hf-Ta-C$ 系固溶体的弹性模量随 Ta 含量的增加而增大,而硬度随组分变化的曲线呈“火山状”。这是由于加入 Ta 后,体系的共价键强度与金属性对硬度的贡献呈现出相反的变化规律,这两种因素共同作用造成了“火山状”的硬度变化曲线。但该研究并未定量表示键合强度。另一方面,为了模拟阳离子的无序分布,研究者采用特殊准随机结构(Special Quasirandom Structures,

SQS)方法^[13]建模,不过该模型以单斜相为例而非实验已经证实的立方相,因此计算出的弹性模量不可避免地会存在一定误差。Peng 等^[14]借助进化算法和第一性原理方法,研究了有序结构下 $Hf-Ta-C$ 系固溶体的力学性质随价电子浓度(VEC)的变化规律,结果表明 $Hf-Ta-C$ 系固溶体的体模量、弹性模量、剪切模量的最大值均高于二元化合物,其中体模量随 VEC 线性增加,但该研究缺少对强度随组分变化规律的定量分析。Zhang 等^[11]的计算结果显示 $Hf_{0.5}Ta_{0.5}C$ 具有最强的共价性,因此该组分表现出最高的弹性模量及硬度,并佐证了其实验结果。然而, $Hf-Ta-C$ 的力学性质随组分变化的机理仍不完全清楚。

另外,现有研究对 $Hf-Ta-C$ 系固溶体随成分变化的熔化曲线存在争议。Hong 等^[15]采用基于从头算分子动力学(AIMD)的小尺寸方法,计算了 $Hf-Ta-C$ 系固溶体的熔化温度,并提出可能导致熔化温度升高的三个主要因素:较高的熔化焓,碳空位带来的构型熵增加,以及通过掺杂调整费米能级位置使其位于成键带和反键带的边缘。Agte 等^[16]实验测量结果显示, $Hf_xTa_{1-x}C$ 系固溶体中熔化温度的最高点出现在富 Ta 侧($HfTa_4C_5$),且 HfC 、 TaC 两个单相的熔化温度几乎相同;Rudy^[17]通过实验表明 TaC 的熔化温度更高;Hong 等^[15]计算显示熔化温度峰值在富 Hf 和富 Ta 侧均有出现,且富 Hf 侧更高;Wang 等^[18]借助深度学习算法进行的分子动力学(MD)模拟结果则显示, $Hf-Ta-C$ 系固溶体的熔化温度随着 Hf 含量的减少而线性降低。因此,目前 $Hf-Ta-C$ 系固溶体熔化温度的变化规律仍不完全清楚,不同方法计算结果各不相同且没有统一规律。分子动力学 Z 方法^[19-20]在熔融过程的研究中已经得到了广泛应用,熔化过程解释如下:在微正则(NVE)

系综中, 当温度超过固体最大过热温度后材料发生熔化, 转变成过冷液态, 取液态最低点为熔点, 此时温度-压力曲线呈“Z 型”。该方法能够以较小的计算成本实现与两相法精度相近的熔化温度预测^[21-23]。AIMD 方法基于第一性原理, 避免了传统 MD 方法对经验势函数的依赖, 具有优于传统 MD 的精度, 虽然较大的计算量造成模拟尺度比传统 MD 小, 但是考虑到本研究的重点在于熔点的变化趋势, 尺寸效应带来的误差不影响本研究的最终结论。因此, 采用基于 AIMD 的分子动力学 Z 方法预测 Hf-Ta-C 系固溶体的熔化温度, 可以为 Hf-Ta-C 系固溶体的熔化曲线研究提供一个新的思路, 对理解其熔化温度随组分变化的机制具有重要意义。

综上所述, 本研究采用 SQS 方法和第一性原理计算, 建立了 64 原子的 SQS 无序模型, 计算了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的各种力学和热力学性质。从键强、VEC 等微观角度系统地研究了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体力学性质随组分的变化机理, 同时使用基于 AIMD 的分子动力学 Z 方法, 拟合得到了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化曲线。计算结果证实了固溶后 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 三元化合物的熔化温度高于单相 HfC、TaC 这一反常现象的存在, 并且预测在 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 处熔化温度达到最高(4270 K), 这主要是由于 Hf、Ta 原子比为 1:1 的体系具有最大的构型熵与较高的共价键强度。

1 计算模型与方法

本研究所有第一性原理计算均采用 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package) 软件包^[24-26]完成, 采用投影缀加波赝势(PAW)方法和广义梯度近似(GGA)形式的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)来描述交换关联函^[27-29]。平面波的截断能取较高的 650 eV 以保证收敛, 电子自洽循环的能量收敛判据为 1×10^{-6} eV。采用 SQS 方法模拟无序结构, 分别建立了 64 原子的 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 的 SQS 晶胞模型($2 \times 2 \times 2$), SQS 初始结构利用 ATAT(Alloy Theoretic Automated Toolkit)软件包计算得到。所有计算均采用 Monkhorst-Pack 特殊 k 网格点方法对布里渊区进行积分, 所有 SQS 晶胞的 k 网格点密度都取 $7 \times 7 \times 7$, 单相 HfC、TaC 取 $15 \times 15 \times 15$ 的高 k 点密度, 以确保计算结果的精确度。

基于 AIMD 方法, 采用 NVE 系综模拟熔化温度, 模拟过程中体系的原子数目、超胞体积和能量保持不变。超胞大小均为 64 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 时间单位取 1 fs, 为了使体系完全弛豫, 模拟步数设置为 4000 步。不断升高初始模拟温度绘制温度-压力曲线,

基于分子动力学 Z 方法模拟得到 HfC、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 、TaC 的熔化温度。

2 结果与讨论

Hf 和 Ta 原子由于原子序数、原子半径接近, 且可以实现无限固溶, 因此 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 中 Hf、Ta 原子更可能是随机分布。采用 SQS 方法建立了各组分 Hf-Ta-C 系固溶体的无序结构, 图 1 为结构弛豫后得到的稳定结构。为了研究建立结构的稳定性, 计算了内聚能及混合能, 它们分别代表了固溶体的热力学稳定性及制备的难易程度, 计算公式如下:

$$\text{内聚能: } E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_i} (E_{\text{tot}} - \sum n_i E_{\text{atom}}) \quad (1)$$

$$\text{混合能: } E_{\text{mix}} = \frac{1}{N_i} (E_{\text{tot}} - \sum n_i E_{\text{tot}}(i)) \quad (2)$$

式中, E_{tot} 代表总能量, E_{atom} 表示孤立原子的能量, N_i 和 n_i 分别为体系中所有原子的总数和第 i 个组分(本研究为 HfC、TaC)的数量。表 S1 显示本研究构建的所有无序结构的内聚能均为负值, 说明在热力学上构建的结构都是稳定的, 且随着 Ta 的加入, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的内聚能逐渐降低, 即加入 Ta 有利于提高体系的热力学稳定性。混合能计算结果显示, 固溶后体系的混合能均为负值, 即由单相 HfC 和 TaC 形成的 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 固溶体的化学反应过程均为放热, 这在能量角度上对制备是有利的。

2.1 力学性质

基于第一性原理计算, 使用 VASP 软件包通过应力-应变方法计算了 HfC、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 和 TaC 无序固溶体的弹性常数, 结果列于表 1。由于 Hf、Ta 原子随机分布, SQS 超

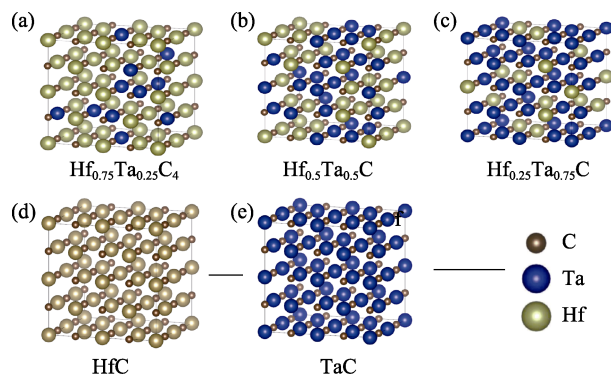


图 1 (a) $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, (b) $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, (c) $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$, (d) HfC 和(e) TaC 结构弛豫后得到的稳定结构

Fig. 1 Stable crystal structures after structural relaxation of (a) $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, (b) $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, (c) $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$, (d) HfC, and (e) TaC

表 1 HfC、Hf_{0.75}Ta_{0.25}C、Hf_{0.5}Ta_{0.5}C、Hf_{0.25}Ta_{0.75}C、TaC 的弹性常数
Table 1 Elastic constants of HfC, Hf_{0.75}Ta_{0.25}C, Hf_{0.5}Ta_{0.5}C, Hf_{0.25}Ta_{0.75}C, and TaC

Compound	C ₁₁ /GPa		C ₄₄ /GPa		C ₁₂ /GPa	
	This work	Ren <i>et al.</i> ^[6]	This work	Ren <i>et al.</i> ^[6]	This work	Ren <i>et al.</i> ^[6]
HfC	516.2	540	175.5	171	102.9	112
Hf _{0.75} Ta _{0.25} C	554.1	601	185.9	187	114.8	117
Hf _{0.5} Ta _{0.5} C	627.2	654	182.5	182	108.9	120
Hf _{0.25} Ta _{0.75} C	687.8	706	182.6	183	120.1	124
TaC	679.2	674	170.9	167	137.5	172

胞的晶格对称性通常会降低, 导致独立的弹性常数 C_{ij} 的个数增加。对于立方晶系, 原本有三个独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} , 按照式(3~5)进行处理可以获得立方晶系的弹性常数^[30]:

$$\bar{C}_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) \quad (3)$$

$$\bar{C}_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (4)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5)$$

表 1 显示 HfC、Hf_{0.75}Ta_{0.25}C、Hf_{0.5}Ta_{0.5}C、Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 和 TaC 均具有很高的弹性常数, 这归因于 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体中的强共价键作用。表 1 显示 Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 具有最高的 C_{11} 。基于计算的弹性常数, 根据 Voigt-Reuss-Hill 经验近似公式^[31-33], 得到了 Hf_xTa_{1-x}C 体系的理论剪切模量(G)、体模量(B)和弹性模量(E), 如图 2 所示。同时计算了 Pugh 比^[34](B/G), 它用来表征材料的脆性和延展性。材料 B/G 值较低, 塑性流动较为困难, 裂纹根部将出现高应力集中现象; 反之, B/G 值较高意味着延展性良好, 断裂时可以通过塑性变形吸收更多能量。Pugh 建议区分脆/韧性材料的临界 B/G 值约为 1.75(即 fcc 金属中最不具延展性的铱的 B/G 值)。维氏硬度(H_V)采用 Chen 模型^[35]计算。具体计算公式见式(6~12), 其中各物理量下标 V、R、H 分别代表用 Voigt、Reuss 和 Hill 经验近似公式。

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (7)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (8)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (9)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (10)$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (11)$$

$$H_V = 2(k^2 G)^{0.585} - 3 \quad (12)$$

图 2 为计算得到的各种力学性质随组分的变化曲线, 结果表明: (1) 随着 Ta 的加入, Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的体模量线性增加, 与表 1 中内聚能的计算结果相符; (2) 体系的杨氏模量及剪切模量变化趋势呈火山状, 并且均在 Hf、Ta 原子比为 1:3 时达到最高, 高于单相的 HfC、TaC; (3) 体系的硬度随 Ta 含量的增加也呈火山状变化趋势, 在 Hf、Ta 原子比为 1:1 处达到最高, 虽然与最强剪切模量及杨氏模量对应的组分并不重合, 但与前人的实验结果基本一致^[10-11]。这是由于硬度是一种综合性的力学性质, 具体将在下一节讨论。

应注意到, 与 Hf_{0.5}Ta_{0.5}C 相比, Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 的硬度虽然降低, 但相差仅为 5%左右, 因此在所有组分中 Hf_{0.25}Ta_{0.75}C 综合表现出更好的力学性能。 B/G 值的计算结果显示, 随着 Ta 的加入, Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的延展性不断增加, 但均小于 1.75, 仍属于脆性材料。

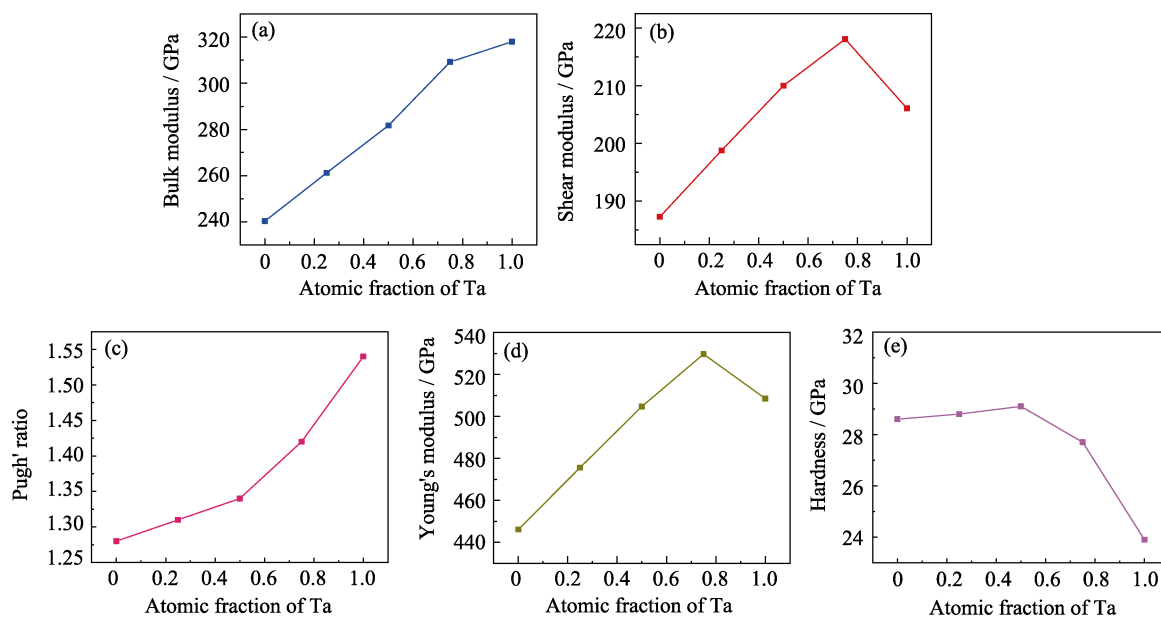
2.2 键合性质

2.2.1 电子态密度

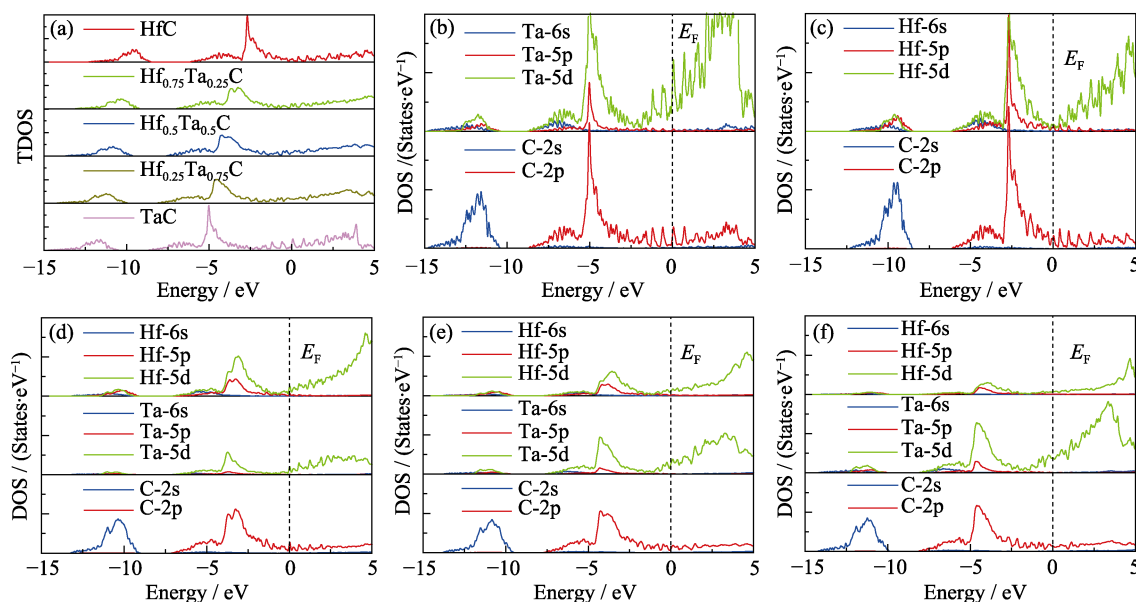
为了研究 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的成键特点, 计算了总态密度和分态密度(图 3)。随着 Ta 的加入, Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的总态密度整体下移, 即变得更稳定, 符合内聚能的计算结果。同时, 费米能隙在 Hf、Ta 原子比为 1:1 时最宽, 这通常意味着体系整体共价性增强。分态密度进一步表明: (1) -12~10 eV 范围内, Hf、Ta 金属原子的 5d 与 C 原子的 2s 轨道间具有很强的杂化作用; (2) -8~2 eV 范围内, 主要为 Hf、Ta 原子的 5d、5p 轨道与 C 原子的 2p 轨道贡献。这说明 Hf-C、Ta-C 键均具有很强的共价作用, 可能是 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体力学性质优异的原因。且在费米能级附近, Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的分态密度均不为零, 说明存在金属键, 体系具有微弱的金属性。

2.2.2 COHP/ICOHP 变化

为了解释 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体的力学性质随组分变化规律, 定量得到 Hf_xTa_{1-x}C 系固溶体中的共价键强度, 计算了晶体轨道哈密顿布居(COHP)^[36], 它

图 2 HfC 、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 和 TaC 的力学性质变化规律Fig. 2 Mechanical properties of Hf , $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$, and TaC

(a) Bulk modulus; (b) Shear modulus; (c) Pugh' ratio; (d) Young's modulus; (e) Hardness

图 3 (a) $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的总态密度, 以及(b) TaC , (c) HfC , (d) $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, (e) $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 和 (f) $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 的分态密度Fig. 3 (a) Total density of states (TDOS) for ternary $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ solid solution, and partial density of states (DOS) for (b) TaC , (c) HfC , (d) $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, (e) $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, and (f) $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$

Colorful figures are available on website

可以直接反映电子的成键与反键特性。COHP 的正、负分别表示电子的反键与成键状态。

$$\sum_j f_j \varepsilon_j \delta(\varepsilon_j - \varepsilon) = \sum_{RL} \sum_{R'L'} \text{COHP}_{RL,R'L'}(\varepsilon) \quad (13)$$

式中, j 代表带指数, $R(R')$ 为原子位置, $L(L')$ 为角量子数, f_j 为占据数, ε_j 为单电子能量, 等式左边即为能带能量, 因此 COHP 代表着所有电子对成键贡献的总和。晶体轨道哈密顿分布的积分用 -ICOHP 表示, -ICOHP 的大小表示化学键的强度。

图 4 为 HfC 、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 和 TaC 固溶体中 Hf-C 、 Ta-C 键的 -ICOHP 以及每种组分对应的 -ICOHP 平均值。结果显示: (1) 所有组分的 -ICOHP 都很大, 表明过渡金属原子(Hf 、 Ta) 与非金属原子(C) 之间具有很强的共价键作用, 是 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体具有很高模量的起源; (2) Ta-C 键的共价键强度总体上稍强于 Hf-C 键, 且在 TaC 处达到最强, 这是由于 Ta 原子比 Hf 原子多一个价电子, Ta 、 C 间电负性的差距更小, 因此 Ta-C

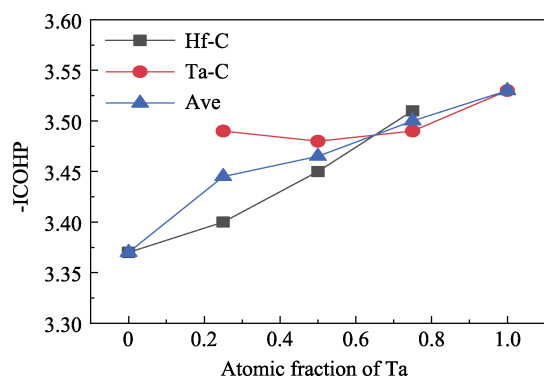


图4 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 的晶体轨道哈密顿分布积分(-ICOHP)随组分变化的规律

Fig. 4 Integrated crystal orbital Hamilton populations (-ICOHP) changed with composition for $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$

键具有更强的共价性, 而 Hf-C 键的强度随 Ta 的加入呈线性增加, 在探究的组分范围内于 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 处达到最强; (3) 固溶体中, $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 的 Hf-C、Ta-C 键均最强, 符合本研究计算的力学性质结果。值得注意的是, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体中的 -ICOHP 平均值最大相差不超过 2%, 各组分间的共价键强度相差很小, 说明 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体所有组分均具有优异的力学性能。

图 4 蓝色实线表示每种组分的 -ICOHP 平均值, 结果显示随着 Ta 的加入, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的共价键强度线性增加, 与体模量随组分的变化规律相同。剪切模量和杨氏模量的变化规律可以采用价电子模型解释^[37], 过渡金属碳化物中存在一种非金属 p 轨道和金属 d 轨道之间的特殊键合状态, 它们强烈地抑制剪切变形, 而金属与金属的 d-d 轨道键合则对剪切模量起负贡献。图 3 可以看到 -8~2 eV 范围内 Hf、Ta 原子的 5d 轨道和 C 原子的 2p 轨道具有很强的杂化作用。随着 Ta 的加入, 这种键合状态不断被填充, 根据本文的剪切模量、弹性模量计算结果, 这种填充应该在 Hf、Ta 原子比为 1:3 时完成(对应成分 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 的 VEC=8.75), 此时 Ta 含量继续增加会使得多余价电子形成金属 d-d 键合状态, 对应着剪切模量和杨氏模量的下降。维氏硬度 H_V 是一种代表性的力学性能, 反映了材料的整体性质。计算结果表明在 Hf、Ta 原子比为 1:1 时材料的硬度最高, 这是由于硬度是一个综合性质, 不仅仅受剪切模量的影响, 还与材料本身的韧性有关。一方面, 由于 Ta 原子比 Hf 原子多一个价电子, 随着 Ta 的加入 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的金属性增强, 这也反映在 B/G 值随 Ta 加入线性增加, 进而硬度降低; 另一方面, 随着 Ta 的加入剪切模量呈火山状变化, 且在 Hf、Ta 原子比为 1:3 时达到最高。维氏硬度的变化规律是上述两种因素综合作用的结果。

2.3 热力学性质

2.3.1 熔化过程模拟

本研究采用分子动力学 Z 方法模拟 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化过程。在 NVE 系综下, 超胞粒子数、体积、总能量在模拟过程中保持不变。在熔化发生之前, 随着压力升高, 温度线性增加, 此时材料呈固态。而在过热温度点处, 随着压力增大, 温度将有一个降低, 此时材料可视为液态, 已经发生熔化, 将此时的温度记为该压力下材料的熔化温度。使用 VASP 软件包, 在 NVE 系综下对 SQS 超胞平衡 4 ps (模拟过程中时间单位为 0.001 ps) 以充分弛豫, 动态演化过程见图 S1。通过控制每个模拟过程的初始温度, 不断提高初始温度直到发生熔化, 根据温度-压力曲线图中的突变点确定熔化温度。

为了避免温度波动过大导致预期之外的熔化, 对熔化过程的模拟进行如下处理: 在正则(NVT)系综下固定温度运行很少的时间(0.05 ps), 得到一个合理的初始结构; 然后将得到的初始结构用作后续 NVE 系综的弛豫。图 S2 为 TaC 在 2000 K 初始温度下弛豫 4 ps 得到的压力-时间、温度-时间图, 可以看到, 在模拟的初始阶段由于未达到平衡状态体系温度且压力波动较大, 一段时间后温度、压力基本都在平衡值附近较小范围内变动。因此, 取模拟最后 2 ps 的温度、压力做统计平均, 绘制了温度-压力曲线进而得到熔化温度。

2.3.2 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体熔化曲线

图 S3 为 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的压力-温度曲线图, 可以看到在模拟中 HfC、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 和 TaC 均已发生熔化。各组分的熔化温度及其对应的压力列于表 S2。

熔化过程通常伴随着体积的增大, 在热力学上不利于高压熔融, 大部分材料在高压下的熔化温度通常会上升, 因此要得到常压下的熔化温度, 必须进一步处理。Simon-Glatzel 方程是描述熔化温度的压力依赖性的经验公式:

$$T_m = T_{m0} \left(1 + \frac{P}{a} \right)^b \quad (14)$$

式中, T_m 是熔化温度, P 是压力, T_{m0} 、 a 和 b 为拟合参数。综合考量 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体晶体结构的相似性以及计算成本, 得到了 HfC、TaC 不同压力下的熔化温度, 结果显示它们的变化规律极为相似(图 S4), 因此以此 HfC 拟合得到的 a 和 b 为基准计算各组分 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体常压下的熔化温度。为了直观展示 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体熔化温度随组分的变化规律, 绘制了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化曲线, 如图 5 所示。结果显示, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体中熔化温度

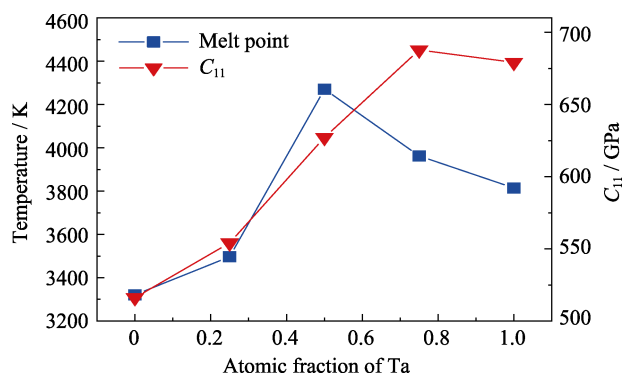


图 5 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 的熔化温度和 C_{11} 随组分的变化规律

Fig. 5 Melting temperature and C_{11} changed with composition for $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$

异常升高的现象的确存在, 随着 Ta 的加入, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化温度先升高后降低, 其中 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 两种组分的熔化温度高于 HfC 和 TaC 单相, 并且 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 具有最高的熔化温度(4270 K)。

2.3.3 熔化温度分析

目前研究认为材料的弹性性质尤其是 C_{11} 与熔化温度呈正相关^[38-40], 这主要是由于优异的力学性质对应强共价键, 进而导致熔化温度高。图 5 对比了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体中 C_{11} 和熔化温度随组分的变化趋势, 并与张硕鑫等^[41]使用弹性常数计算的 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体熔化温度进行了比较(图 S5)。可以看到, 熔化温度随组分的变化总体与 C_{11} 的变化趋势相符合, 只在最大值处存在差异。

这是由于在无序合金体系中, 构型熵 S_k 通常对熔化温度十分重要, 可能是影响固溶合金熔化温度最主要的原因, n 元合金的构型熵可表达为

$$S_k = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (15)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, c_i 为体系中 i 原子数与总原子数的比值。当 Hf、Ta 原子比为 1 : 1 时, 构型熵 S_k 最大, 且这种熵效应在高温下会更为显著。尽管 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 的 C_{11} 小于 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 的 C_{11} , 但 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 的构型熵更高, 熔化温度更高。因此, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体熔化温度随组分的反常变化规律是构型熵与共价键强度共同作用的结果。

3 结论

本研究通过第一性原理超胞方法和 SQS 方法研究了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的结构稳定性、力学性质、电子性质, 并基于 AIMD 方法模拟了 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化曲线。结果表明:

1) 随着 Ta 的加入, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体在热力学上变得更加稳定, 晶格常数逐渐减小。同时, $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的-ICOHP(即共价键强度)线性增加, 与体模量的变化趋势一致。而剪切模量和杨氏模量则先增大后减小, 这源于非金属 p 轨道和金属 d 轨道之间的特殊键合状态, 它们强烈地抑制剪切应变或形状变化, 在 $\text{VEC}=8.75(\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C})$ 处被完全填充。维氏硬度 H_V 随组分的变化呈火山状变化趋势, 并在 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 处达到最大, 这是加入 Ta 平衡强金属属性与高剪切模量所导致的。

2) AIMD 模拟结果显示, 固溶后 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的熔化温度反常升高的现象的确存在; 相较于其他组分, $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 的熔化温度最高, 高达 4270 K。熔化温度随 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 固溶组分的反常变化规律主要由构型熵与共价键强度的协同作用导致。

本研究有望指导具有良好力学性能与高熔点 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 系固溶体的 UHTCs 的实验成分设计, 并为类似过渡金属碳化物的实验研究提供理论基础。

补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230518> 查阅。

参考文献:

- [1] NI D, CHENG Y, ZHANG J, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 1.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94.
- [3] ZHANG J, ZHANG Y, FU Y, *et al.* Growth mechanism and ablation behavior of CVD-HfC coating on the surface of C/C composites and CVD-SiC coating. *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109819.
- [4] REN J, FENG E, ZHANG Y, *et al.* Influences of deposition temperature, gas flow rate and ZrC content on the microstructure and anti-ablation performance of CVD-HfC-ZrC coating. *Ceramics International*, 2021, **47**(1): 556.
- [5] ZHANG M, REN X, CHU H, *et al.* Oxidation inhibition behaviors of the $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ coating for carbon structural materials at 1700 °C. *Corrosion Science*, 2020, **177**: 108982.
- [6] REN X, CHU H, WU K, *et al.* Effect of the ZrB_2 content on the oxygen blocking ability of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating at 1973 K. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(2): 1059.
- [7] KE Y, CHEN Y I. Mechanical properties, bonding characteristics, and thermal stability of magnetron-sputtered HfN_x films. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **388**: 125575.
- [8] CEDILLOS-BARRAZA O, GRASSO S, AI N N, *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): 1539.
- [9] ANDRIEVSKII R A, STREL'NIKOVA N S, POLTORATSKII N I,

- et al.* Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1967, **6**: 65.
- [10] SMITH C J, YU X X, GUO Q, *et al.* Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf_xTa_{1-x}C. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 142.
- [11] ZHANG Y, LI S, LI N, *et al.* Experimental and theoretical study on electronic structure and mechanical property of Ta_xHf_{1-x}C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **884**: 161040.
- [12] KIM J, KIM M, ROH K M, *et al.* Bond characteristics, mechanical properties, and high-temperature thermal conductivity of (Hf_{1-x}Ta_x)C composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(10): 6298.
- [13] ZUNGER A, WEI S H, FERREIRA L G, *et al.* Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 1990, **65**(3): 353.
- [14] PENG J, TIKHONOV E. Improving the mechanical properties of HfC-based ceramics by exploring composition space of Hf_{1-x}Ta_xC and HfC_{1-x}N_x. *Computational Materials Science*, 2021, **195**: 110464.
- [15] HONG Q J, VAN D W A. Prediction of the material with highest known melting point from *ab initio* molecular dynamics calculations. *Physical Review B*, 2015, **92**(2): 020104.
- [16] AGTE C, ALTERTHUM H. Untersuchungen über systeme hochschmelzender carbide: nebst beiträgen zum problem der kohlenstoffschmelzung. *Z. Tech. Physik*, 1930, **11**: 182.
- [17] RUDY E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems: part V. *Compendium of phase diagram data*. USA: Air Force Materials Laboratory, 1969.
- [18] WANG Y N, WEN B, JIAO J J, *et al.* The highest melting point material: searched by Bayesian global optimization with deep potential molecular dynamics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(4): 803.
- [19] BELONOSHKO A B, SKORODUMOVA N V, ROSENGREN A, *et al.* Melting and critical superheating. *Physical Review B*, 2006, **73**(1): 012201.
- [20] BELONOSHKO A B, DAVIS S, SKORODUMOVA N V, *et al.* Properties of the fcc Lennard-Jones crystal model at the limit of superheating. *Physical Review B*, 2007, **76**(6): 064121.
- [21] GONZÁLEZ-CATALDO F, CORVACHO F, GUTIÉRREZ G. Melting curve of Si by means of the Z-method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, **1043**(1): 012038.
- [22] FOMIN Y D. Melting line and thermodynamic properties of a supeionic compound SrCl₂ by molecular dynamics simulation. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2022, **60**(1): 59.
- [23] CUI C, XIAN J, LIU H, *et al.* Melting curve of magnesium up to 460 GPa from *ab initio* molecular dynamics simulations. *Journal of Applied Physics*, 2022, **131**(19): 195901.
- [24] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15.
- [25] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [26] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758.
- [27] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50**(24): 17953.
- [28] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865.
- [29] 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.
- [30] TIAN L Y, HU Q M, YANG R, *et al.* Elastic constants of random solid solutions by SQS and CPA approaches: the case of fcc Ti-Al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, **27**(31): 315702.
- [31] VOIGT W. *Lehrbuch der kristallphysik*. Leipzig: BG Teubner, 1928.
- [32] REUSS A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929, **9**: 49.
- [33] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, **65**(5): 349.
- [34] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954, **45**(367): 823.
- [35] CHEN X Q, NIU H, LI D, *et al.* Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2011, **19**(9): 1275.
- [36] DRONSKOWSKI R, BLÖCHL P E. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(33): 8617.
- [37] JHI S H, IHM J, LOUIE S G, *et al.* Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. *Nature*, 1999, **399**(6732): 132.
- [38] FINE M E, BROWN L D, MARCUS H L. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica*, 1984, **18**(9): 951.
- [39] WANG S L, PAN Y. Insight into the structures, melting points, and mechanical properties of NbSi₂ from first-principles calculations. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(8): 4822.
- [40] LIU S Y, ZHANG S, LIU S, *et al.* Phase stability, mechanical properties and melting points of high-entropy quaternary metal carbides from first-principles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(13): 6267.
- [41] 张硕鑫, 刘士余, 严达利, 等. Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究. *物理学报*, 2021, **70**(11): 308.

补充材料:

$\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 体系力学性能及熔化曲线的第一性原理研究

吴玉豪, 彭仁赐, 程春玉, 杨 丽, 周益春

(西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院, 陕西省空天高电子轨道材料与防护技术重点实验室, 西安 710126)

表 S1 HfC 、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 、 TaC 的晶格常数、内聚能(E_{coh})和混合能(E_{mix})

Table S1 Lattice constants, cohesive enthalpy (E_{coh}), and mixing enthalpy (E_{mix}) of HfC , $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ and TaC

Compound	Lattice constant/ \AA	$E_{\text{coh}}/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$	$E_{\text{mix}}/(\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1})$
HfC	$a=b=c=9.293$	-10.525	
$\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$	$a=9.197, b=9.197, c=9.198$	-10.696	-0.21
$\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$	$a=9.112, b=9.108, c=9.109$	-10.842	-0.22
$\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$	$a=9.034, b=9.034, c=9.023$	-10.977	-0.15
TaC	$a=b=c=8.957$	-11.102	

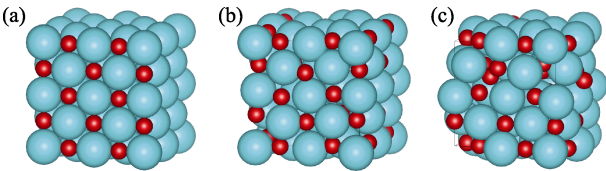


图 S1 HfC 的熔化过程示意图

Fig. S1 Schematic diagrams of the melting process of HfC

(a) Original stable crystal structure (0 ps); (b) Melting begins (0.1 ps); (c) Complete melting (2.5 ps)

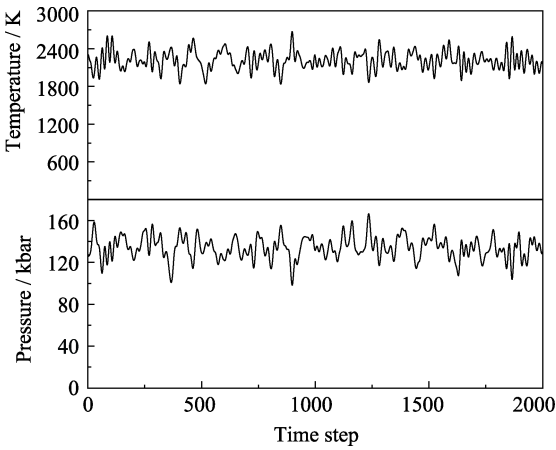


图 S2 2000 K 初始温度下 TaC 的温度、压力随时间的变化曲线

Fig. S2 Time dependent curves of TaC temperature and pressure at initial temperature of 2000 K

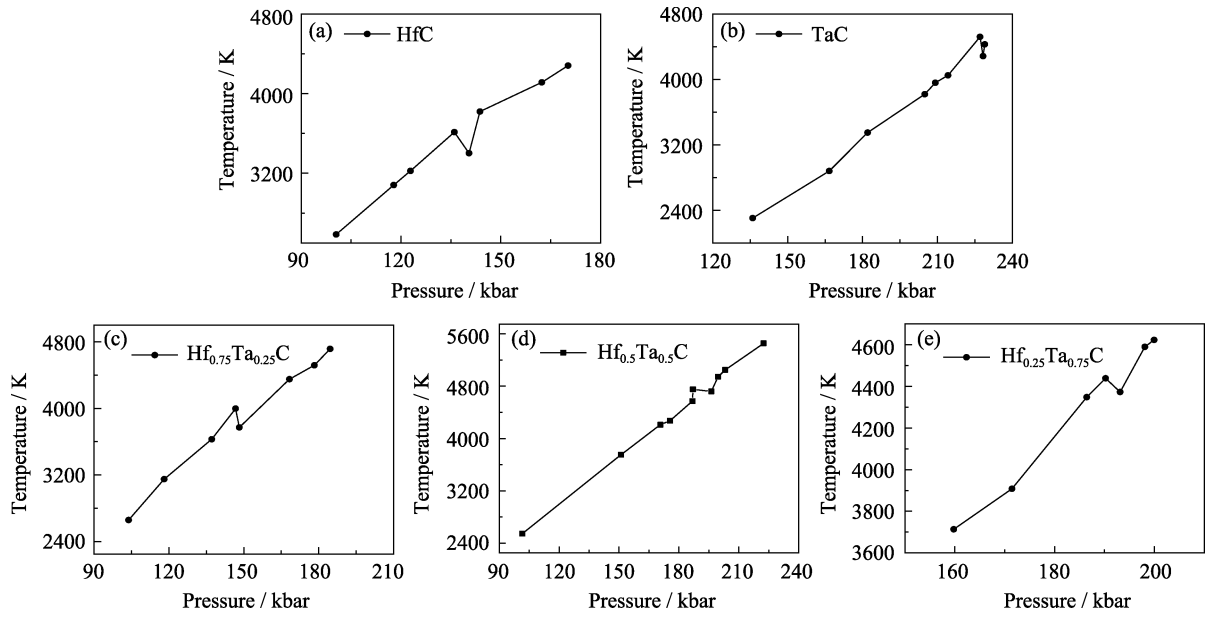


图 S3 熔化过程的压力-温度等容曲线

Fig. S3 Pressure-temperature isovolumetric curves during melting process

The highest melting point material searched by Bayesian global optimization with deep potential molecular dynamics

(a) TaC; (b) HfC; (c) $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$; (d) $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$; (e) $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$

表 S2 HfC、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$ 、 $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$ 和 TaC 的熔化温度及对应的压力Table S2 Melting temperatures and corresponding pressures of HfC, $\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$, $\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$, and TaC

Compound	Pressure/GPa	Melting temperature/K
HfC	14.05	3402.1
$\text{Hf}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}\text{C}$	14.82	3771.8
$\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{C}$	19.62	4720.2
$\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{C}$	19.31	4373.0
TaC	22.83	4285.3

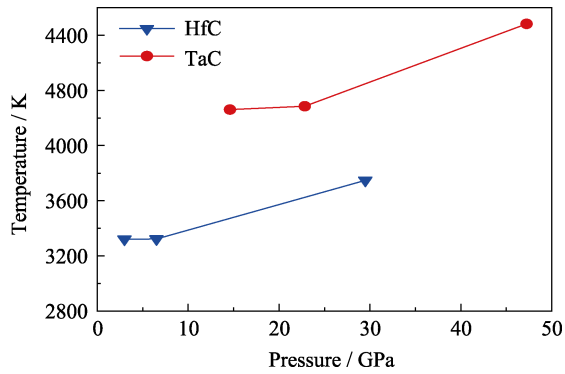
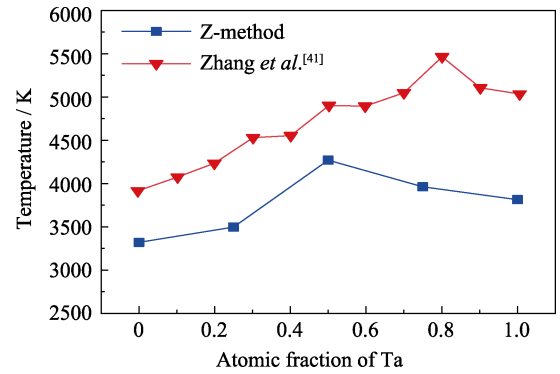


图 S4 HfC 和 TaC 的熔化温度-压力曲线

Fig. S4 Melting temperature-pressure curves of HfC and TaC

图 S5 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 的熔化温度随组分变化的规律Fig. S5 Melting temperature changed with composition for $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$