



$Ta_{1-x}Hf_xC$ 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

张硕鑫 刘士余 严达利 余浅 任海涛 于彬 李德军

First-principles study of structural stability and mechanical properties of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ solid solutions

Zhang Shuo-Xin Liu Shi-Yu Yan Da-Li Yu Qian Ren Hai-Tao Yu Bin Li De-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 117102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210191

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Re对 Ni_3Al 微观结构及力学性质影响的第一原理研究

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of Ni_3Al intermetallics

物理学报. 2020, 69(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200097>

第一性原理下铟锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱

First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In: Mn: LiNbO₃ crystals

物理学报. 2017, 66(2): 024208 <https://doi.org/10.7498/aps.66.024208>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO₃ crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>

$Ga_{1-x}Cr_xSb$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principles calculations of magnetic and optical properties of $Ga_{1-x}Cr_xSb$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$)

物理学报. 2019, 68(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305>

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*

张硕鑫¹⁾ 刘士余^{1)2)†} 严达利¹⁾ 余浅¹⁾ 任海涛¹⁾ 于彬¹⁾ 李德军¹⁾

1) (天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387)

2) (南开大学, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2021 年 1 月 26 日收到; 2021 年 3 月 1 日收到修改稿)

随着航空航天领域的飞速发展, 极端的环境要求超高温陶瓷材料具有更好的力学性能和超高熔点. 目前, 单金属碳化物的超高温陶瓷材料承受的压力日渐增大. 为了解决过渡金属单碳化物性能不足的问题, 我们基于密度泛函理论系统地研究了 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体的物理性质. 通过调节 Hf 和 Zr 的浓度来研究它们的结构稳定性、晶格参数、力学性能、熔点和电子结构. 我们的计算结果表明碳化物固溶体的稳定性随 Hf/Zr 含量的增加而增加, 并且当 Hf/Zr 含量相同时, Ta_{1-x}Zr_xC 比 Ta_{1-x}Hf_xC 的结构更稳定. 我们还发现随着 Hf/Zr 含量的增加, 固溶体的晶格常数和体积会膨胀. Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的体积模量随着 Hf/Zr 含量的增加而减小, 而固溶体的熔点、杨氏模量、剪切模量、维氏硬度和断裂韧性在掺杂含量 $x = 0.2$ 处会出现峰值. 而且, 添加 Hf 和 Zr 可以提高 TaC 的耐磨性. 电子态密度结果显示随着 Hf/Zr 含量的增加, 固溶体费米能级处的态密度值逐渐降低, 这表明固溶体的结构稳定性逐渐增强.

关键词: 金属碳化物, 第一性原理, 力学性质, 电子结构

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Lp

DOI: 10.7498/aps.70.20210191

1 引言

过渡金属碳化物 TaC, HfC 和 ZrC 是应用于航空航天工业的最有前途的超高温陶瓷 (UHTC) 候选材料, 它们具有强的共价键和低的自扩散系数, 具有超高的熔融温度、高硬度、高模量, 高断裂韧性、高电导率、良好的耐腐蚀性和出色的化学稳定性^[1-7]. 然而, 随着社会日新月异的发展, 单碳化物承受着越来越大的压力, 要求它们在更苛刻的环境条件下使用, 应具有更好的抗氧化性、熔点、硬度和断裂韧性^[8]. 优异性能的结合很大程度上取决于化学成分和微观结构状态^[9]. 为了解决过渡金属单碳化物的性能不足, 研究者已经采用了各种技

术. 除了纯金属碳化物外, 金属碳化物形成的固溶体具有潜在的应用价值, 因为可以通过改变二元或更多元体系中的成分和含量来优化其性能^[10].

最近, Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体引起了人们的关注, 因为它们的熔点超过 TaC, HfC 和 ZrC, 并且固溶体的形成可以有效改善材料的性能^[11,12]. 但是, 研究主要集中在富 Ta 的 TaC-HfC 和 TaC-ZrC 固溶体上, 尤其是 Ta_{0.8}Hf_{0.2}C 和 Ta_{0.8}Zr_{0.2}C 固溶体^[4,13]. TaC-HfC 和 TaC-ZrC 陶瓷具有超高的熔化温度, 分别约为 4213 K 和 4170 K^[13]. Barraza 等^[14] 使用微米级碳化物粉末的混合物通过放电等离子烧结合成了 TaC-HfC 陶瓷. Smith 等^[15] 通过 X 射线衍射 (XRD) 和电子衍射证实 Hf_xTa_{1-x}C 化合物为岩盐构型 B1 结构, 研究了 Ta

* 国家自然科学基金 (批准号: 61601327, 51772209, 11604244) 和天津市自然科学基金 (批准号: 17JCQNJC01000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: buaasyliu@sohu.com

含量对 $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}$ 化合物硬度的影响并探究了其原因. Gladyshevsky 等 [16] 和 Avgustinik 等 [17] 以及 Rudy [18] 研究都表明, 在 TaC 和 ZrC 碳化物之间存在连续的固溶陶瓷. 最近, Yate 等 [19] 采用磁控溅射法制备了二元和三元 Ta-Hf-C 薄膜, 并研究了力学性能和磨损性能, 结果表明三元 Ta-Hf-C 具有更高的硬度和优异的磨损性能.

尽管已经合成了 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体, 并进行了大量的实验研究, 但仍缺乏相关的理论研究. 考虑到 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的许多优点吸引了研究者的广泛关注, 我们使用超胞 (SC) 方法和虚晶近似 (VCA) 方法对这些固溶体进行了第一性原理计算, 确定了固溶体的各种性能, 包括杂质形成能, 晶格常数、体积、弹性常数、弹性模量、维氏硬度、断裂韧性、耐磨性、熔点和电子态密度等.

2 计算方法和模型

2.1 第一性原理计算

基于密度泛函理论 (DFT) 框架下的 SC 方法和 VCA 方法, 我们使用 Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) 软件对 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体进行了第一性原理计算 [20,21]. 交换关联势采用了广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 泛函来处理 [22–24]. 模守恒势用于描述核心电子与原子核之间的相互作用 [25]. 在波函数的平面波扩展中使用了 660 eV 的截止能量, 并使用 Monkhorst-Pack $20 \times 20 \times 20$ k 点的超胞和虚晶近似模型对布里渊区进行了积分. 图 1 显示了 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的

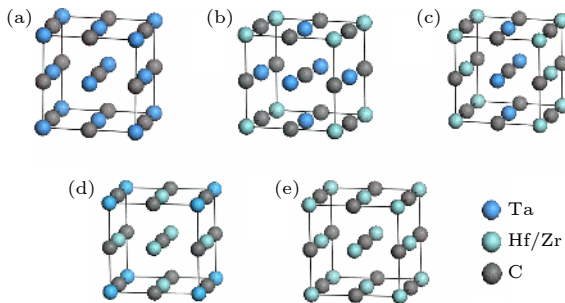


图 1 (a) 纯 TaC 的晶体结构; 掺杂含量 x 为 (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, (e) 1 的 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}/\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 的晶体结构

Fig. 1. (a) The crystal structure of pure TaC; and the crystal structure $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ or $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ with doping content x of (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, (e) 1.

SC 模型. 对于虚晶近似 (VCA) 方法, 立方 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体中的 Ta 原子和 Hf 或 Zr 原子占据相同的位置并且原子混合比例设置为 $1-x:x$ [26–33]. 这些模型使得可以在整个掺杂含量 ($0 \leq x \leq 1$) 范围内对 Hf 和 Zr 掺杂的 TaC 进行计算.

2.2 形成能和混合能

为了分析立方 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体的结构稳定性, 我们计算了形成能 (E_{form}), 杂质形成能 (E_{imp}) 和混合能 (ΔE_{mix}), 公式如下 [34–36]:

$$E_{\text{form}} = [E_{\text{tot}}(\text{Ta}_m\text{RM}_n\text{C}_p) - mE_{\text{tot}}(\text{Ta}) - nE_{\text{tot}}(\text{RM}) - pE_{\text{tot}}(\text{C})]/(m+n+p), \quad (1)$$

$$E_{\text{imp}} = E_{\text{tot}}(\text{Ta}_{1-x}\text{RM}_xC) - E_{\text{tot}}(\text{TaC}) + xE_{\text{tot}}(\text{Ta}) - xE_{\text{tot}}(\text{RM}), \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{mix}} = E_{\text{tot}}(\text{Ta}_{1-x}\text{RM}_xC) - (1-x)E_{\text{tot}}(\text{TaC}) - xE_{\text{tot}}(\text{RMC}), \quad (3)$$

其中 RM 代表固溶金属 Hf 和 Zr; m , n 和 p 分别是超胞中 Ta, RM 和 C 原子的数目; $E_{\text{tot}}(\text{Ta})$, $E_{\text{tot}}(\text{Hf})$, $E_{\text{tot}}(\text{Zr})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{C})$ 分别是其固体状态下每个原子 (Ta, Hf, Zr 和 C) 的总能量; $E_{\text{tot}}(\text{Ta}_{1-x}\text{RM}_xC)$ 是掺杂 Hf/Zr 的 TaC 系统的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{TaC})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{RMC})$ 分别是 TaC 和 RMC 的总能量. 通常, 形成能越低固溶体越稳定. 杂质形成能越低越有助于掺杂工艺. 如果混合能为负 (正), 则由单金属碳化物形成二元金属碳化物是放热 (吸热) 过程.

2.3 力学性质

对于立方 $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ 和 $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 固溶体, 通过 CASTEP 计算了三个独立的弹性刚度常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} . 然后, 通过弹性常数用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似计算了体积模量 (B) 和剪切模量 (G), 公式如下 [37–39]:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (4)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (5)$$

其中,

$$G_V = \frac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5}, \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (7)$$

杨氏模量 (E), 泊松比 (ν), 维氏硬度 (H_V) 和断裂韧性 (K_{IC}) 可以根据体积模量和剪切模量确定, 计算公式如下^[40-42]:

$$E = \frac{9GB}{3B + G}, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (9)$$

$$H_V = 0.92k^{1.137}G^{0.708}, \quad (10)$$

$$K_{IC} = V_0^{1/6}G(B/G)^{1/2}, \quad (11)$$

其中, V_0 是每个原子的体积, k 是 G/B 比.

最后, 使用杨氏模量、泊松比和断裂韧性计算临界能量释放率 (G_{IC})^[43]:

$$G_{IC} = K_{IC}^2 \left(\frac{1 - \nu^2}{E} \right). \quad (12)$$

3 计算结果和分析

3.1 结构稳定性

图 2(a) 显示了 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的形成能和杂质形成能与 Hf/Zr 含量 (x) 的关系. 只要包含 Hf/Zr 掺杂剂 ($x > 0$), 计算得出的 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 的形成能和杂质形成能始终为负值, 这表明固溶体的形成在能量上是有利的. 而且, 随着 Hf/Zr 浓度的增加, 固溶体的形成能和杂质形成能变小 (更负), 使结构更加稳定. 因

此, 掺杂增强了固溶体的稳定性. 此外, 当掺杂的 Zr 和 Hf 具有相同的浓度时, $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的形成能和杂质形成能低于 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 固溶体, 这意味着 Zr 掺杂比 Hf 掺杂使结构更加稳定. 总体而言, 掺 Zr 的 TaC ($Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体) 比掺 Hf 的 TaC ($Ta_{1-x}Hf_xC$ 固溶体) 更稳定. 如图 2(b) 所示, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的混合能在整个浓度范围内均为负值, 表明由单一金属碳化物形成二元金属碳化物是放热过程. 混合能的负值还表明可以形成稳定的二元金属碳化物 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体.

图 3 显示了通过 SC 和 VCA 方法得出的 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的晶格常数和体积与 Hf/Zr 含量的关系. 两种方法的计算结果几乎相同, 并且我们计算得到的晶格常数也与可用的实验和理论数据大体一致^[44,45], 这证实了 SC 和 VCA 方法均产生一致且可靠的结果. 我们观察到, 随着 Hf/Zr 含量的增加, 晶格常数和固溶体体积增加, 这主要归因于 Hf (1.58 Å) 和 Zr (1.59 Å) 的原子半径比 Ta (1.45 Å) 大^[46]. 另外, 如图 3(a) 所示, 固溶体的晶格常数随掺杂含量的变化比实验结果^[47,48] 稍大, 误差在 1.5% 左右, 这归因于 GGA-PBE 交换相关泛函通常会稍微高估晶格常数.

3.2 力学性质

对于立方晶体, 力学稳定性的标准为: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ 和 $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ^[49]. 图 4(a) 显示了 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体弹性常数.

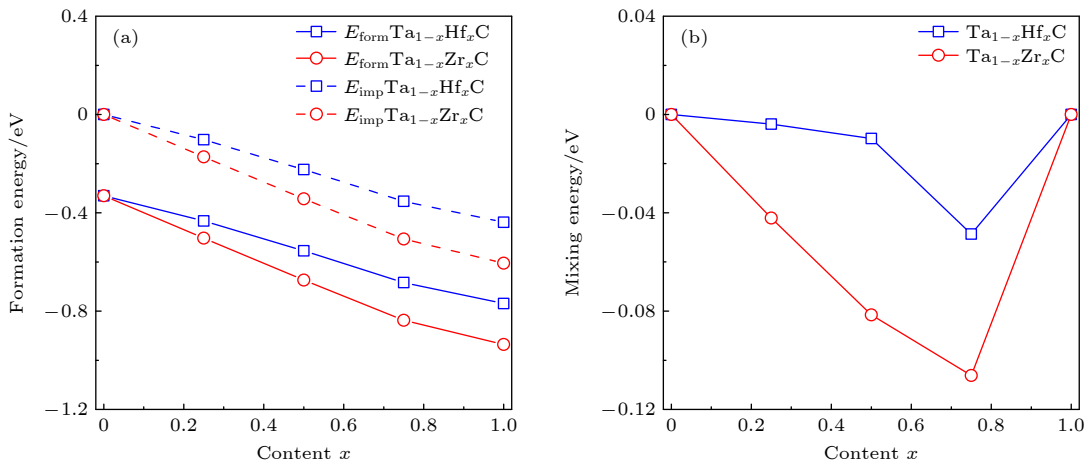


图 2 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的 (a) 形成能 (E_{form}) 和杂质形成能 (E_{imp}) 及 (b) 混合能 (ΔE_{mix}) 随着 Hf 或 Zr 含量 x 的变化图
Fig. 2. (a) The formation energy (E_{form}) and impurity formation energy (E_{imp}), and (b) mixing energy (ΔE_{mix}) of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ solid solutions as a function of Hf or Zr content x .

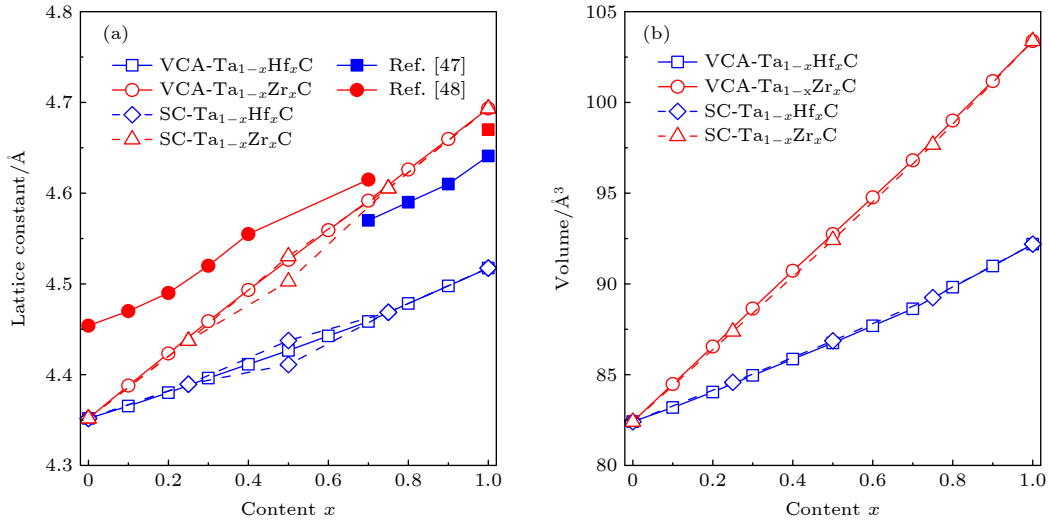


图 3 通过超胞 (SC) 方法和虚晶近似 (VCA) 方法比较 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的 (a) 晶格常数和 (b) 体积随着 Hf 或 Zr 含量 x 的变化图

Fig. 3. Comparison of the (a) lattice constants and (b) volumes of the Ta_{1-x}Hf_xC and Ta_{1-x}Zr_xC solid solutions as a function of the Hf/Zr content by the supercell (SC) and virtual crystal approximation (VCA) methods.

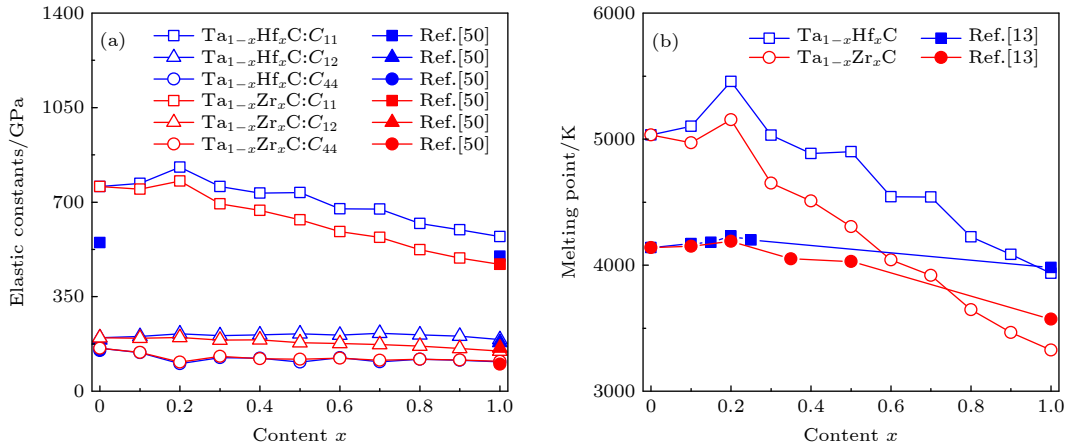


图 4 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的 (a) 弹性常数和 (b) 熔点随着 Hf 或 Zr 含量 x 的变化图

Fig. 4. (a) The elastic constants and (b) melting points for the Ta_{1-x}Hf_xC and Ta_{1-x}Zr_xC solid solutions as functions of the Hf or Zr content.

由于所有弹性常数的值均为正, 并且 C_{11} 始终大于 C_{12} , 显然满足上述标准, 因此固溶体具有力学稳定性. 对于 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 的端点一元碳化物 (即 TaC, HfC 和 ZrC), 发现计算出的弹性常数与实验数据和其他理论值趋势大体一致 [50–52]. 随着 Hf/Zr 掺杂含量的增加, Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的弹性常数 C_{11} 首先增大, 然后减小. 有趣的是, Ta_{1-x}Hf_xC 的 C_{11} 值在 $x = 0.2$ 的掺杂含量处有一个峰值, 这表明 Ta_{0.8}Hf_{0.2}C 在单轴应力下沿 x 和 z 轴具有最高的抗压强度. 当掺杂含量变化时, 弹性常数 C_{12} 和 C_{44} 会在 160 GPa 附近波动. 此外, 当 Hf 和 Zr 掺杂含量相同时, Ta_{1-x}Hf_xC 的 C_{12}

和 C_{44} 值大于 Ta_{1-x}Zr_xC 的相应值, 表明掺 Hf 的固溶体在单轴应力下沿 x 和 z 轴方向具有更大的抗压强度和剪切强度.

熔点 (T_m) 是超高温陶瓷 (UHTC) 的重要参数. 在这项工作中, 根据弹性常数 C_{11} 计算了 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 固溶体的熔点, 公式如下所示 [53,54]:

$$T_m = 553 \text{ K} + \left(\frac{5.91 \text{ K}}{\text{GPa}} \right) C_{11}, \quad (13)$$

其中, C_{11} 以 GPa 为单位, 标准误差约为 ± 300 K. 图 4(b) 给出了我们计算的 Ta_{1-x}Hf_xC 和 Ta_{1-x}Zr_xC 端点单碳化物的熔点理论值和可用的实验值 [55,56].

由于熔点 T_m 与弹性常数 C_{11} 成正比, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 和 $Ta_{0.8}Zr_{0.2}C$ 陶瓷具有最高的熔点 (如预期的那样), 也与实验整体趋势基本一致 [13].

Pugh [57] 根据材料的 B/G 值确定其脆性和延展性, 即当 B/G 小于 1.75 时, 该材料为脆性; 否则, 材料是易延展的. 图 5(a) 显示了 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的 B/G . 根据该准则, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体都是脆性材料. 我们计算出端点一元碳化物的 B/G 值与前人的计算结果 [58] 和实验测量结果 [59] 基本一致. 此外, 当 Hf 和 Zr 的掺杂含量相同时, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 的 B/G 值始终低于

$Ta_{1-x}Zr_xC$ 的 B/G 值, 这表明 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 更脆. 另外, 泊松比 (ν) 也可以作为延性和脆性的标准 [60], 也就是说, 如果 ν 小于 0.26, 则材料是脆性的; 否则, 材料显示延展性. 如图 5(b) 所示, 端点单碳化物的泊松比计算值与实验值 [61] 和先前的计算结果 [58] 基本一致. 显然, 图 5(b) 中给出的泊松比值表明 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体都是脆性材料, 这与 B/G 值的分析结果是一致的.

类似地, 图 5(c)–(e) 显示了两端的单金属碳化物的杨氏模量、体积模量和剪切模量的计算结果, 这与实验数据和先前的计算结果整体趋势大致

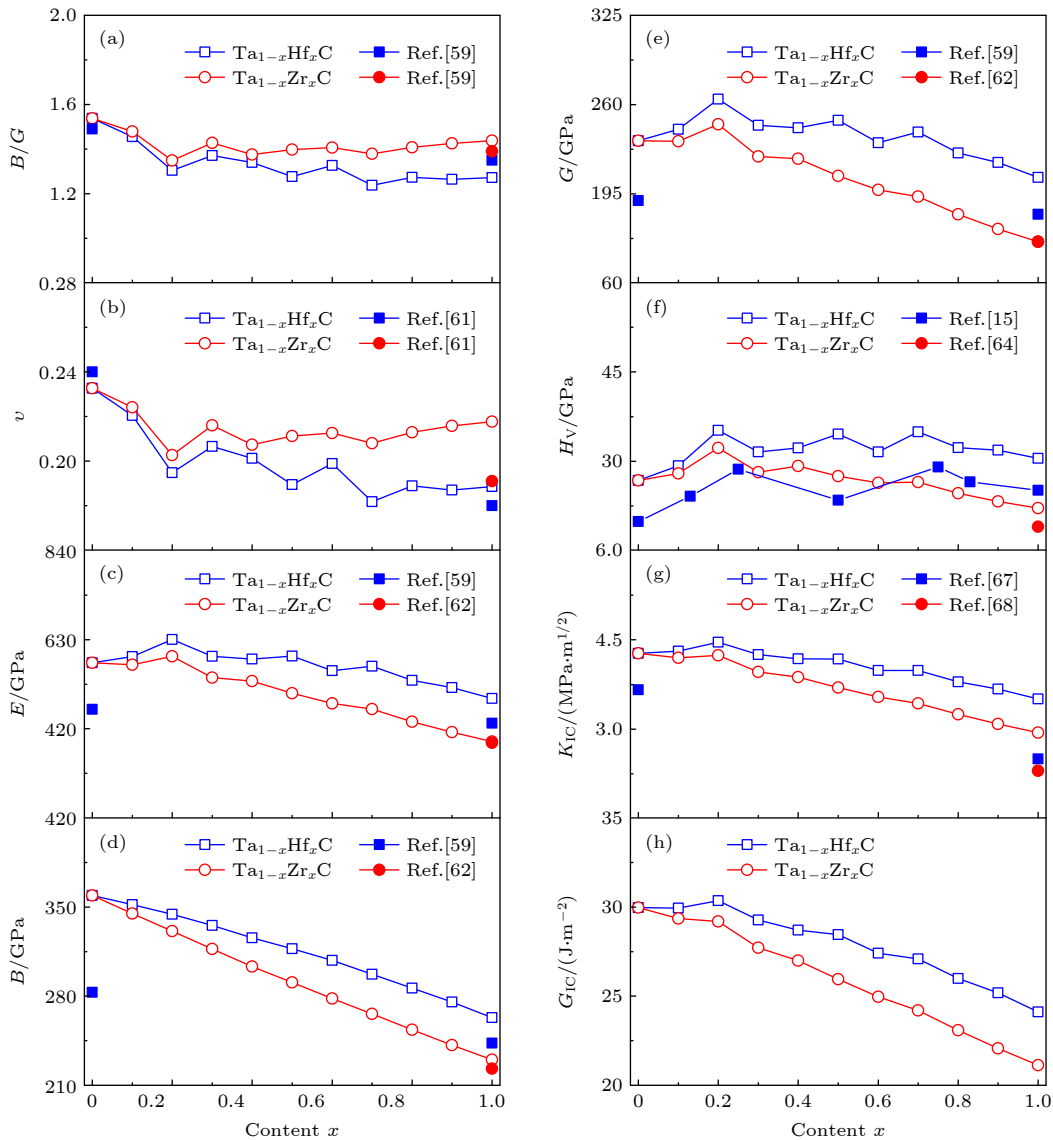


图 5 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的力学性质随 Hf 或 Zr 含量 x 的变化 (a) B/G 比; (b) 泊松比; (c) 杨氏模量; (d) 体积模量; (e) 剪切模量; (f) 维氏硬度; (g) 断裂韧性; (h) 临界能量释放率

Fig. 5. The mechanical properties of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ solid solutions as a function of the Hf/Zr content: (a) B/G ratio; (b) Poisson's ratio; (c) Young's modulus; (d) bulk modulus; (e) shear modulus; (f) Vickers hardness; (g) fracture toughness; (h) critical energy release rate.

相同 [59,62,63]. 杨氏模量主要反映材料的抗压强度. 从图 5(c) 中可以看出, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的杨氏模量有一个峰值 (最大值), 即 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最大的抗压强度. 图 5(d) 表明, 随着 Hf/Zr 含量的增加, 体积模量变小. 剪切模量可以衡量材料的剪切变形阻力. 图 5(e) 显示出 $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最大的剪切模量, 因此具有最强的剪切变形阻力. 图 5(f) 显示了 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的维氏硬度与 Hf/Zr 含量的关系. 同样, 端点单碳化物的计算值与实验和其他理论结果基本一致 [15,41,64]. 此外, 随着 Hf 含量的增加, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 固溶体的维氏硬度呈现出波峰和波谷的形状, 这也与现有的实验数据变化趋势基本一致 [15,19,65]. 特别地, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最高的维氏硬度.

断裂韧性 (K_{IC}) 用于描述材料对裂纹扩展的抵抗能力, 在超高温陶瓷材料的设计中起着重要作用 [43]. 图 5(g) 显示了我们计算的端点一元碳化物的断裂韧性理论值, 这与可用的实验数据基本一致 [64,66,67]. 再次发现, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最大的断裂韧性. 此外, 低浓度的 Hf/Zr 掺杂剂将增加陶瓷的断裂韧性, 而过量的掺杂剂浓度则显著降低断裂韧性. 与断裂韧性类似, 临界能量释放率 (G_{IC}) 用于估算在材料中传播裂纹所需的能量 [42]. 从图 5(h) 可以看出, 陶瓷的临界能量释放率在 $x = 0.2$ 处具有最大值, 这与断裂韧性具有相似的趋势.

耐磨性是极端环境下材料的重要指标. 根据 Leyland 和 Matthews 所提出的标准 [68], 我们通过计算弹性破坏应变 H_V/E 和塑性变形阻力 H_V^3/E^2 来确定 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 陶瓷的耐磨性. 如图 6 所示, 我们计算出的端点一元碳化物的 H_V/E

和 H_V^3/E^2 值与可用的实验数据基本一致 [15,64]. 此外, 随着 Hf/Zr 含量的增加, H_V/E 和 H_V^3/E^2 值的总体趋势将增加. 因此, 在固溶体中添加 Hf/Zr 提高了耐磨性.

3.3 电子态密度

为了分析 Hf 和 Zr 掺杂 TaC 的结构稳定性, 我们计算了它们的总电子态密度 (DOS), 结果如图 7 所示. 通常来说, 费米能级的位置和费米能级处电子态密度的数 $N(E_F)$ 决定着材料的结构稳定性, 对于金属体系而言, 费米能级处电子态密度的数 $N(E_F)$ 越低, 使得电子体系的能量有所降低, 因此材料结构越稳定 [69-71]. 从图 7(a) 可以看出, $Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$ 在费米能级 (E_F) 的总 DOS 值低于纯 TaC, 表明 $Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$ 比纯 TaC 的结构更稳定. 比较 $Ta_{0.75}Hf_{0.25}C$, $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$, $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C$ 和 HfC 的总态密度, 我们可以观察到, 随着 Hf 浓度的增加, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 固溶体的费米能级处的总态密度值变小, 这表明 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 固溶体的结构稳定性随 Hf 浓度的增加而增加. 类似地, 如图 7(b) 所示, 在费米能级处 $Ta_{0.75}Zr_{0.25}C$ 的 DOS 值低于纯 TaC 的 DOS 值, 这意味着 $Ta_{0.75}Zr_{0.25}C$ 的结构稳定性比 TaC 高. 图 7(b) 还显示了随着 Zr 含量的增加, $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的 DOS 值逐渐降低, 这表明 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的结构稳定性随 Zr 浓度的增加而增加. 因此, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 的稳定性都随着 Hf/Zr 含量的增加而增加, 这与形成能的结果一致. 另外, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的态密度与可用的实验测量值一致 [72].

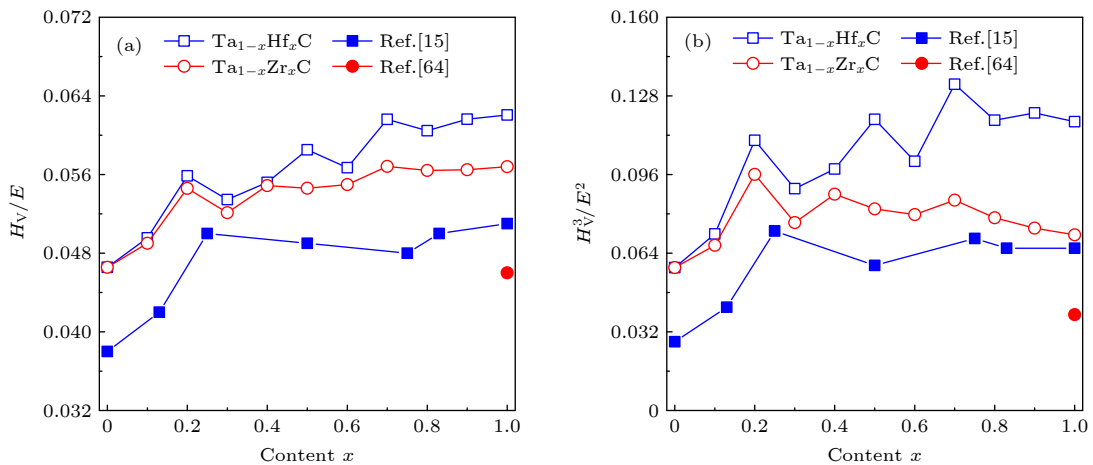


图 6 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体的耐磨性随 Hf 或 Zr 含量 x 的变化图: (a) H_V/E ; (b) H_V^3/E^2

Fig. 6. The wear resistance of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ solid solutions as a function of Hf or Zr content: (a) H_V/E ; (b) H_V^3/E^2 .

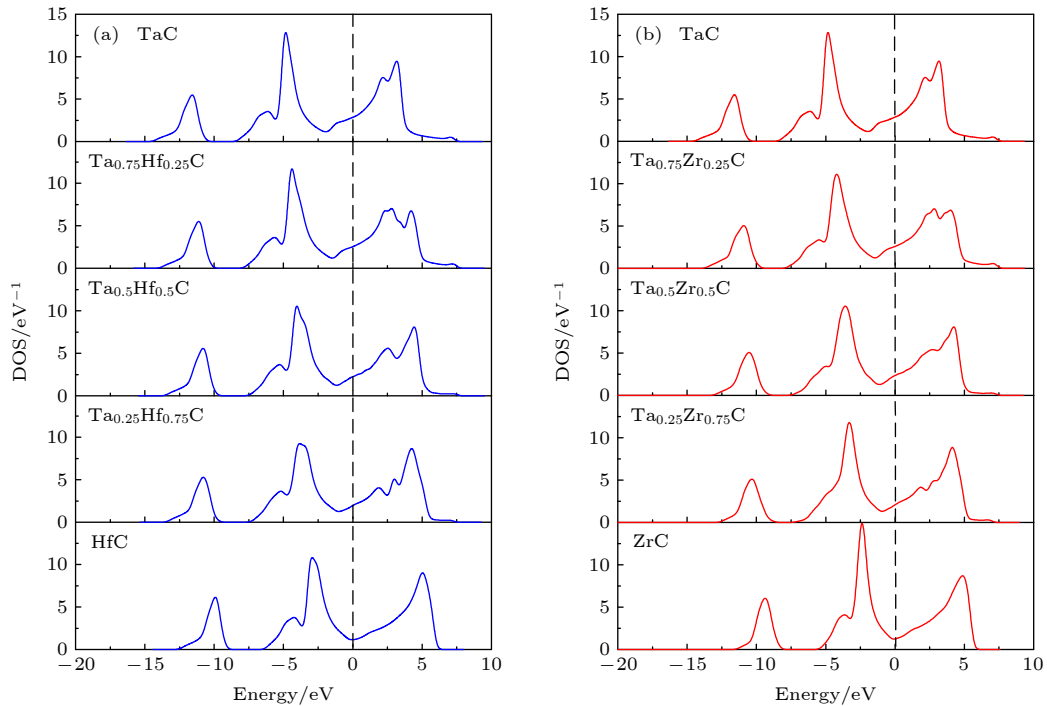


图 7 不同浓度的 (a) Hf 掺杂和 (b) Zr 掺杂 TaC 电子态密度 (DOS)

Fig. 7. The electronic density of states (DOS) of (a) Hf-doped and (b) Zr-doped TaC with various doping contents.

4 结论

总之, 本文通过第一性原理 SC 方法和 VCA 方法研究了 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体在整个掺杂浓度范围内的结构稳定性、力学性质、熔点和电子性质. 结果发现, 固溶体中的 Hf/Zr 浓度在结构稳定性、力学性质、熔点和电子性质中起着重要作用. 随着 Hf/Zr 浓度增加, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 固溶体结构变得更稳定, 并且晶格常数和体积变大. 当 Hf/Zr 掺杂剂浓度相同时, 发现 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 比 $Ta_{1-x}Hf_xC$ 更稳定. 我们的计算表明, $Ta_{1-x}Hf_xC$ 和 $Ta_{1-x}Zr_xC$ 在整个 Hf/Zr 浓度范围内均具有力学稳定性和脆性. Hf 和 Zr 掺杂可以增强 TaC 的耐磨性. 此外, $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最高的硬度、最大的断裂韧性和最高的熔融温度. $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ 具有最强的抗压缩性和抗剪切性. 最后, 这项工作可能为开发基于碳化物的超高温陶瓷提供有用的指导.

参考文献

[1] Kurbatkina V V, Patsrea E I, Vorotilo S A, Levashov E A, Timofeev A N 2016 *Ceram. Int.* **42** 16491
 [2] Liu J X, Huang X, Zhang G J 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 1751
 [3] Patsrea E I, Levashov E A, Kurbatkina V V, Kovalev D Y

2015 *Ceram. Int.* **41** 8885
 [4] Ghaffari S A, Faghihi-Sani M A, Golestani-Fard F, Mandal H 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1479
 [5] Hao W, Ni N, Guo F W, Cao F C, Jiang J, Zhao X F, Xiao P 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 997
 [6] Oyama S T 1996 *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Glasgow: Blackie Academic and Professional) pp1-27
 [7] Pierson H O 1996 *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (New Jersey: Noyes Publications) pp5-16
 [8] Sciti D, Silvestroni L, Guicciardi S, Fabbri D D, Bellosi A 2009 *J. Mater. Res.* **24** 2056
 [9] Jiang D Y, Wang Q L, Hu W, Wei Z Q, Tong J B, Wan H Q 2016 *J. Mater. Res.* **31** 3401
 [10] Adjaoud O, Steinle-Neumann G, Burton B P, Walle A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134112
 [11] Wang X G, Liu J X, Kan Y M, Zhang G J 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 1795
 [12] Simonenko E P, Ignatov N A, Simonenko N P, Ezhov Y S, Sevastyanov V G, Kuznetsov N T 2011 *Russ. J. Inorg. Chem.* **56** 1681
 [13] Agte C, Alterthum H 1930 *Z. Tech. Physik* **11** 182
 [14] Barraza O C, Grasso S, Nasiri N A, Jayaseelan D D, Reece M J, Lee W E 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 1539
 [15] Smith C J, Yu X, Guo Q, Weinberger C R 2018 *Acta. Mater.* **145** 142
 [16] Gladyshevsky E I, Fedorov T F, Gorshkova L V 1964 *Russ. J. Inorg. Chem.* **9** 639
 [17] Avgustinik A I, Ordan'yan S S 1966 *Zh. Prikl. Kim.* **39** 318
 [18] Rudy E 1969 *Techn. Rep. AFML-TR* **65** 334
 [19] Yate L, Coy L E, Aperature W 2017 *Sci. Rep.* **7** 3080
 [20] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
 [21] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C,

- Akhmatskaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [22] Li X, Chen X, Han L, Ruan C, Lu P, Guan P 2016 *J. Mater. Res.* **31** 2956
- [23] Sun S, Fu H, Lin J, Guo G, Lei Y, Wang R 2018 *J. Mater. Res.* **33** 495
- [24] Sun X W, Zhang X Y, Zhu Y Z, Zhang S H, Qin J Q, Ma M Z, Liu R P 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 7743
- [25] Hamann D R 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2980
- [26] Liu S Y, Liu S, Li D, Shen Y, Dang H, Liu Y, Xue W, Wang S 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 4019
- [27] Liu S Y, Zhang E, Liu S, Li D J, Li Y, Liu Y, Shen Y, Wang S 2016 *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 3336
- [28] Liu S Y, Meng Y, Liu S, Li D J, Li Y, Liu Y, Shen Y, Wang S 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 1221
- [29] Liu S Y, Meng Y, Liu S, Li D J, Li Y, Liu Y, Shen Y, Wang S 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 22190
- [30] Liu S Y, Chen Q Y, Liu S, Li D J, Li Y, Liu Y, Wang S 2018 *J. Alloys Compd.* **764** 869
- [31] Liu S Y, Yu D S, Lv Y K, Li D J, Li Y, Cao M S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017702
- [32] Shao Q S, Liu S Y, Zhao H, Yu D S, Cao M S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047103 (in Chinese) [邵庆生, 刘士余, 赵辉, 余大书, 曹茂盛 2012 物理学报 **61** 047103]
- [33] Liu S Y, Yu D S, Lv Y K, Li D J, Cao M S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 177102 (in Chinese) [刘士余, 余大书, 吕跃凯, 李德军, 曹茂盛 2013 物理学报 **62** 177102]
- [34] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Zhang Y 2009 *J. Phys. Condens. Matter.* **21** 225005
- [35] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香, 喻显扬 2008 物理学报 **57** 2380]
- [36] Shang J X, Yu X Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1179 (in Chinese) [尚家香, 于潭波 2009 物理学报 **58** 1179]
- [37] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallophysik Teuber-Leipzig* (New York: Macmillan Publishers)
- [38] Reuss A 1929 *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [39] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [40] Yang J, Gao F M 2012 *Physica B: Condens. Matter* **407** 3527
- [41] Tian Y J, Xu B, Zhao Z H 2012 *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater* **33** 93
- [42] Niu H Y, Niu S W, Oganov A R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 065105
- [43] Broek D 1982 *Elementary Engineering Fracture Mechanics* (3rd Ed.) (Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers)
- [44] Yan X L, Constantin L, Lu Y F, Silvain J F, Nastasi M, Cui B 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 4486
- [45] Yu X X, Thompson G B, Weinberger C R 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 95
- [46] Wehr M R, Richards J A, Adair T W 1978 *Physics of the Atom* (Boston: Addison-Wesley Publishing Company)
- [47] Ha D G, Kim J, Han J S, Kang S 2018 *Ceram. Int.* **44** 19247
- [48] Vorotilo S, Sidnov K, Mosyagin I Y, Khvan A V, Levashov E A, Patsera E I, Abrikosov I A 2019 *J. Alloys Compd.* **778** 480
- [49] Huang B, Duan Y H, Sun Y, Peng M J, Chen S 2015 *J. Alloys Compd.* **635** 213
- [50] Weber W 1973 *Phys. Rev. B* **8** 5082
- [51] Li H, Zhang L T, Zeng Q F, Guan K, Li K Y, Ren H T, Liu S H, Cheng L F 2011 *Solid State Commun.* **151** 602
- [52] Gautam G S, Hari Kumar K C 2014 *J. Alloys. Compd.* **587** 380
- [53] Fine M E, Brown L D, Marcus H L 1984 *Scr. Metall.* **18** 951
- [54] Huang H M, Jiang Z Y and Luo S J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 096301
- [55] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, Zaykoski J A 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 1347
- [56] Ionescu E I, Bernard S, Lucas R, Kroll P, Ushakov S, Navrotsky A, Riedel R 2019 *Adv. Eng. Mater.* **21** 1900269
- [57] Pugh S F 1954 *Philos. Mag. J. Sci.* **45** 823
- [58] Liu Y Z, Jiang Y H, Zhou R, Feng J 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 500
- [59] Jiang X, Zhao J J, Jiang X 2011 *Comput. Mater Sci.* **50** 2287
- [60] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A 1983 *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators* (Kiev: Naukova Dumka) pp60–180
- [61] Yadav D S, Verma J, Singh D P 2016 *J. Pure Appl. Ind. Phys.* **6** 212
- [62] Brown H L, Kempter C P 1966 *Phys. Stat. Sol.* **18** K21
- [63] Zhang J, McMahon J M 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 4266
- [64] Feng L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Watts J, Zhou Y 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5786
- [65] Valencica D P, Yate L, Aperador W, Li Y G, Coy E 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 25433
- [66] Silvestroni L, Pienti L, Guicciardi S, Sciti D 2015 *Compos. Part B Eng.* **72** 10
- [67] He L F, Bao Y W, Wang J Y, Li M S, Zhou Y C 2009 *Acta. Mater.* **57** 2765
- [68] Leyland A, Matthews A 2000 *Wear* **246** 1
- [69] Carlsson A E 1990 *Advances in Research and Applications* (New York: Academic Press)
- [70] Zhou J, Fu C L, Yoo M H, 1995 *Phil. Mag. Lett.* **71** 45
- [71] Li R, Luo X L, Liang G M, Fu W S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117105 (in Chinese) [李荣, 罗小玲, 梁国明, 付文升 2011 物理学报 **60** 117105]
- [72] Laverntyev A A, Gabrelian B V, Vorzhev V B, Nikiforov I Y, Klyzhun O Y, Rehr J J 2008 *J. Alloys Compd.* **462** 4

First-principles study of structural stability and mechanical properties of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions*

Zhang Shuo-Xin¹⁾ Liu Shi-Yu^{1)2)†} Yan Da-Li¹⁾ Yu Qian¹⁾
Ren Hai-Tao¹⁾ Yu Bin¹⁾ Li De-Jun¹⁾

1) (*College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China*)

2) (*Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China*)

(Received 26 January 2021; revised manuscript received 1 March 2021)

Abstract

With the rapid development of the aerospace field, the harsh environment requires ultra-high temperature ceramic materials with better mechanical properties and ultra-high melting points. At present, the ultra-high temperature ceramic materials of single metal carbides are required more and more urgently. In order to solve the problem about the insufficient performance of transition metal single carbides, we systematically study the various physical properties of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions in an entire content range ($0 \leq x \leq 1$) based on density functional theory, including the formation energy, impurity formation energy, mixing energy, lattice parameters, elastic constants, elastic modulus, Vickers hardness, fracture toughness, wear resistance, melting point and electronic density of states. The results of formation energy show that with the increase of Hf and Zr doping concentration, the structural stability of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions gradually increase. And the structure of $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solution is more stable than that of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ solid solution when the doping content of Hf and Zr are the same. The results of mixing energy indicate that the formation of binary metal carbides from single metal carbides is an exothermic process. Furthermore, we also find that with the increase of Hf and Zr doping content, the lattice constant and volume of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions can expand, which is mainly attributed to the atomic radii of Hf and Zr being larger than the radius of Ta. The results of mechanical properties show that the $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solution are brittle materials in the entire Hf/Zr content range and have mechanical stability. The bulk modulus of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions decrease with the increase of Hf and Zr content, while the melting point, Young's modulus, shear modulus, Vickers hardness and fracture toughness of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions have peaks with the doping content $x = 0.2$. Moreover, the addition of Hf/Zr can enhance the wear resistance of TaC. The results of the electronic density of states show that as the doping content increases, the density of states at the Fermi level of $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ and $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ solid solutions decrease, which also indicates that the solid solution structure becomes more and more stable.

Keywords: metal carbides, first-principles, mechanical properties, electronic structure

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Lp

DOI: 10.7498/aps.70.20210191

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61601327, 51772209, 11604244) and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 17JCQNJC01000).

† Corresponding author. E-mail: buaasyliu@sohu.com