



مقاله کامل پژوهشی

بررسی خواص حرارتی کاربید تیتانیم و کاربید زیرکونیم به عنوان تابعی از دما و فشار با استفاده از نظریه تابعی چگالی

مریم خانزاده^۱، حسن علی پور^۱، علی همدانی^۲، قاسم الهیاری زاده^۳، مهدی آقایی مغاللو^۴^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۲ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران^۴ استادیار، گروه چرخه سوخت، دانشکده مهندسی هسته‌ای دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۲/۱۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۰۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۴/۱۲

انتشار: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸

کلیدواژه‌ها:

کاربید تیتانیم،

کاربید زیرکونیم،

نظریه تابعی چگالی،

دما و فشار بالا،

خواص مکانیکی و ترمودینامیکی

چکیده کاربید تیتانیم (TiC) و کاربید زیرکونیم (ZrC)، به عنوان نمونه‌هایی از سرامیک‌های کاربردی فلزات واسطه با ویژگی‌های عالی، از قبیل دمای ذوب بالا، استحکام و مقاومت فوق‌العاده زیاد تا دماهای بالا، چگالی کم، مقاومت در برابر اکسایش مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی خوب، پایداری شیمیایی و عدم تغییر فاز تا فشارهای بالا، همواره مورد توجه بوده‌اند. این ویژگی‌های منحصر به فرد و کارآمد، در کنار هم، موجب استفاده گسترده این ترکیبات در ابزارهای برش، فناوری ذخیره‌سازی اطلاعات، پوشش‌های سخت و نازک حفاظت‌کننده از سطوح الکترونیکی و دستگاه‌های اپتوالکترونیکی شده است. در این پژوهش، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی و مدل شبه‌هارمونیک دبی، ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی دو ترکیب TiC و ZrC، به صورت تابعی از دما و فشار، بررسی شدند. نتایج ساختاری حاصل از به کارگیری معادلات حالت مختلف نشان داد که پارامترهای ساختاری با نتایج تجربی موجود مطابقت دارند. بررسی تأثیر دما و فشار بر مدول حجمی نشان داد که ZrC در برابر افزایش دما و TiC در برابر اعمال فشار، مقاومت خوبی دارند. همچنین، نتایج حاصل از بررسی کمیت‌هایی مانند انرژی آزاد گیبس، بیانگر ثبات بیشتر ZrC در برابر افزایش دما و توجه‌کننده دمای ذوب بالای آن در مقایسه با TiC است. محاسبات انجام شده در خصوص ویژگی‌های ترمودینامیکی، نظیر دمای دبی، ظرفیت گرمایی ویژه در حجم و فشار ثابت و ضریب انبساط حرارتی نیز گواه عملکرد خوب ترکیبات ZrC و TiC در برابر دما و فشار است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>URL: https://www.jamt.ir/article_151774.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 115-126

Investigation of Thermal Properties of Titanium Carbide and Zirconium Carbide as a Function of Temperature and Pressure Using Density Functional Theory

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مهندسی هسته‌ای، تلفن: ۰۲۱-۲۹۹۰۴۲۲۳، دورنگار: ۰۲۱-۲۹۹۰۴۲۲۳

پایم‌نگار: g_alahyarizadeh@yahoo.com

Please cite this article as: Khanzadeh, M., Alipour, H., Hamedani, A., Alahyarizadeh, Gh., Aghaei, M., "Investigation of thermal properties of titanium carbide and zirconium carbide as a function of temperature and pressure using density functional theory", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 115-126. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Maryam Khanzadeh ¹, Hassan Alipour ¹, Ali Hamedani ², Ghasem Alahyarizadeh ^{3*}, Mahdi Aghaei Moghanloo ⁴¹ M. Sc., Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran² Ph. D. Student, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran³ Associate Professor, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran⁴ Assistant Professor, Department of Fuel Cycle, Faculty of Nuclear Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Tehran, Iran**Paper History:**

Received: 2021-05-06

Revised in revised form: 2021-06-25

Scientific Accepted: 2021-07-03

Published: 2022-06-18

Keywords:Titanium Carbide,
Zirconium Carbide,
Density Functional Theory,
High Temperature and Pressure,
Mechanical and Thermodynamic
Properties**Abstract**

Titanium carbide (TiC) and zirconium carbide (ZrC) are among well-known transition-metal carbide ceramics which have received great attention in the past decades. This comes from their excellent properties including high melting temperature, extraordinary strength at high temperatures, chemical and mechanical stability, low density and, good resistance to corrosion and oxidation. All these unique and extraordinary features lead to the widespread applications of these compounds, including in cutting tools, information storage technology, hard and thin coatings as protectors of electronic surfaces protector, and optoelectronic devices. In this paper, the structural and thermodynamic properties of titanium carbide and zirconium carbide as a function of temperature and pressure were investigated, by using the density functional theory method and quasi-harmonic Debye model. The obtained structural results by using different equations of state showed that the structural parameters are in good agreement with the experimental results. The investigation of temperature and pressure effects on the bulk modulus indicated that zirconium carbide and titanium carbide have good strength at high temperatures and pressure, respectively. Also, the Gibbs free energy result showed that zirconium carbide remained stable up to high temperatures and this justifies its high melting temperature. Calculations of thermodynamic properties such as Debye temperature, specific heat capacity at constant volume and pressure, and thermal expansion coefficient also represent the good performance of zirconium carbide and titanium carbide compounds at high temperatures and pressures.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.283883.1169>
[URL: https://www.jamt.ir/article_151774.html](https://www.jamt.ir/article_151774.html)
۱- مقدمه

سرامیک‌های کاربیدی، به دلیل ویژگی‌های عالی و منحصر به فرد خود، در بسیاری از کاربردهایی که نیازمند مقاومت و استحکام بالاست، استفاده می‌شوند. به طور کلی، این مواد، به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی گسترده و متنوع، اهمیت فراوانی در کاربردهای صنعتی و فناوریانه^۱ مختلف دارند. در سال‌های اخیر، کاربردهای فلزات واسطه، به دلیل ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای نظیر سختی و استحکام بالا، دمای ذوب بالا در محدوده ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ سلسیوس و همچنین پایداری شیمیایی، در بررسی‌های علمی و فناوریانه، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیب‌ها شامل دو فاز سرامیکی و فلزی هستند که بخش سرامیکی دارای ویژگی‌های فیزیکی مشابه سرامیک‌ها، یعنی سختی و پایداری بالاست و بخش فلزی شامل مشخصات الکترونی و مغناطیسی مشابه فلزات، یعنی رسانایی الکتریکی خوب، قابلیت تغییر شکل و جذب انرژی است [۵-۱].

کاربید تیتانیم^۲ (TiC) و کاربید زیرکونیم^۳ (ZrC)،

نمونه‌ای از این ترکیبات هستند که ویژگی‌های عالی و گسترده‌ای دارند. این دو ترکیب با دمای ذوب بالا، استحکام و مقاومت فوق‌العاده تا دماهای بالا، چگالی کم، مقاومت در برابر اکسایش مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی خوب، پایداری

شیمیایی و عدم تغییر فاز تا فشارهای بالا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. تمامی این ویژگی‌های منحصر به فرد و فوق‌العاده، در کنار هم، موجب استفاده گسترده این ترکیبات در ابزارهای برش، فناوری ذخیره‌سازی اطلاعات، پوشش‌های سخت و نازک حفاظت‌کننده از سطوح الکترونیکی، دستگاه‌های اپتو-الکترونیکی^۴ و صنایع فضایی به عنوان اجزای فضاپیماها شده است [۱-۳، ۶ و ۷].

با توجه به اهمیت ویژه ZrC و TiC، تاکنون، پژوهش‌های بسیاری در خصوص خواص مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی این مواد در شرایط عادی و حاد عملیاتی انجام شده است. از جمله پژوهش‌های جامع انجام شده در این حوزه می‌توان به پژوهش چاهان^۵ و گوپتا^۶ [۸] درباره ZrC، TiC و کاربید هافنیم^۷ (HfC) اشاره کرد. آن‌ها، به وسیله دو روش شبه پتانسیل^۸ و پتانسیل کامل^۹، ویژگی‌های ساختاری، الکترونیکی، مکانیکی و فیزیک گرمایی^{۱۰} هر دو فاز B1 و B2 این ترکیبات را به دست آوردند و به این نتیجه رسیدند که مقادیر محاسبه شده به روش پتانسیل کامل، در مقایسه با مقادیر روش شبه پتانسیل، مطابقت بیشتری با مقادیر تجربی دارد. علاوه بر این، طی تجزیه و تحلیل ساختار الکترونیکی این کاربردهای

⁴ Optoelectronic⁵ Chauhan⁶ Gupta⁷ Hafnium Carbide⁸ Pseudo-Potential (PP)⁹ Full-Potential (FP)¹⁰ Thermophysics¹ Technologic² Titanium Carbide³ Zirconium Carbide

فلزات واسطه دریافتند در ساختار NaCl، ماهیت کووالانسی و در فاز CsCl، پیوندهای یونی غالب هستند. ورشنی و شریا^۱ [۱]، با استفاده از روش محاسباتی مکانیک کوانتومی، کاربردهای فلزات واسطه گروه چهار و پنج را بررسی کردند. آن‌ها، در گام نخست، با استفاده از روش تغییرات اسلاتر-کرکود^۲، ضریب واندروالس را تخمین زدند و سپس، تغییرات ضرایب الاستیک مرتبه دوم و سوم را محاسبه کردند. بدین ترتیب، با استفاده از نتایج به دست آمده، وابستگی دما و فشار خواص مکانیکی کاربردهای فلزات واسطه (ZrC، TiC، NbC، HfC و TaC) را بررسی کردند. راتود^۳ [۹] و همکارانش، از طریق محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و با استفاده از ابینیت^۴، درباره ویژگی‌های ساختاری، الاستیکی و ارتعاشی دو فاز NaCl و CsCl از ZrC تحقیق کردند. آن‌ها، با دو روش محاسباتی پویا و ساکن^۵، فشار انتقال فاز از NaCl به CsCl را به ترتیب، ۲۶۰ گیگاپاسکال و ۳۰۸ گیگاپاسکال به دست آوردند. ایواشچنکو^۶ [۱۰] و همکارانش، به کمک روش شبه پتانسیل اصول اولیه و با به کارگیری کد «کوانتوم اسپرسو»، فازهای مختلف و انتقال فاز انجام شده تحت فشار کاربردها و نیتريد‌های زیرکونیم و تیتانیم را بررسی کردند.

اکثر آزمایش‌های انجام شده روی مواد مذکور، یک یا چند پارامتر محدود، مانند هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار یا دمای مشخص را بر اساس رویکرد شبه پتانسیل بررسی می‌کنند. بنابراین، بررسی جامعی در خصوص همه پارامترهای حرارتی در فشار و دمای بالا، با رویکرد پتانسیل کامل، به ویژه بررسی معادلات حالت مختلف برای دو ترکیب وجود ندارد. از این رو، در این مقاله، با به کارگیری محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های ترمودینامیکی دو ترکیب TiC و ZrC در دما و فشارهای مختلف بررسی شدند.

۲- روش شناسی

در این پژوهش، محاسبات نظریه تابعی چگالی^۷ (DFT)، در چارچوب روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل^۸ (FP-LAPW) و با اجرا در کد محاسباتی Wein2k نسخه ۱۸/۲ انجام شد [۱۱ و ۱۲]. همچنین، از تابع تبدیلی-همبستگی تقریب گرادیان تعمیم یافته GGA، با رویکرد (PBE)^۹، در تمامی شبیه سازی‌ها استفاده شد [۱۳ و ۱۴]. ترکیبات ZrC و TiC، در حالت پایه، دارای شبکه بلوری مشابه NaCl (B1) هستند. مقدار ثابت شبکه مورد استفاده در این پژوهش، برای ساختار B1 دو ترکیب TiC و ZrC، به ترتیب، ۴/۳۳۲۴ و ۴/۷۰۷۷ آنگستروم است. در محاسبات انجام شده برای جداسازی حالات هسته از حالات ظرفیتی از انرژی بهینه شده، مقدار انرژی قطع، روی ۶ ریدبرگ^{۱۰} تنظیم شد. ماکزیمم عدد کوانتومی ($I_{\max}$)، برای توابع موج اتمی درون کره‌های اتمی، برابر ۱۰ بوده و پارامتر بهینه شده $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ ، به منظور کنترل هم گرایی مجموعه پایه، ۷ تعیین شد. همچنین، محاسبات خودسازگار، هنگامی که انرژی کل سیستم در ریدبرگ پایدار است، هم گرا در نظر گرفته شد. شرط هم گرایی محاسبات خودسازگار بر مبنای انرژی کل سیستم و برابر با 10^{-4} ریدبرگ در نظر گرفته شد و تعداد نقاط k برابر با $20 \times 20 \times 20$ ، به منظور نمونه برداری از اولین ناحیه بریلیون، معادل با ۸۰۰۰ انتخاب شد [۱۲].

به منظور بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی ترکیبات TiC و ZrC تحت فشار و دما، برخی از پارامترهای ترمومکانیکی استخراج و رفتار آن‌ها در این شرایط تحلیل و بررسی شد. این پارامترها عبارت‌اند از انرژی آزاد گیبس^{۱۱}، دمای دمای^{۱۲}، ظرفیت گرمایی ویژه^{۱۳} در حجم و فشار ثابت، پارامتر گرونایزن^{۱۴} و ضریب انبساط حرارتی^{۱۵} که در ادامه روابط حاکم بر آن‌ها شرح داده و بررسی می‌شود. برای محاسبه ویژگی‌های حرارتی مواد در دمای بالا، از مدل شبه هارمونیک دبای استفاده شد که در آن، تابع انرژی آزاد گیبس غیرتعدالی

⁷ Density Functional Theory

⁸ Full-Potential Linearized Augmented-Plane Wave

⁹ Perdew-Burke-Ernzerhof

¹⁰ Rydberg

¹¹ Gibbs Free Energy

¹² Debye Temperature

¹³ Specific Heat Capacity

¹⁴ Grüneisen Parameter

¹⁵ Thermal Expansion Coefficient

¹ Varshney & Shriya

² Slater-Kirkwood Variational Method

³ Rathod

⁴ ABINIT

⁵ Static and Dynamic Calculation

⁶ Ivashchenko

با حل معادله فوق، می توان معادله حرارتی حالت (V, P) را به دست آورد. در نتیجه، مدول حجمی همدمای به صورت زیر محاسبه می شود [۱۵ و ۱۸]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad (۷)$$

همچنین، با حل معادله (۶)، ویژگی های ترمودینامیکی ظرفیت حرارتی در حجم ثابت (C_V) ، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت (C_P) و ضریب انبساط حرارتی (α) با استفاده از روابط زیر محاسبه می شوند [۱۸ و ۱۹]:

$$C_V = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (۸)$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (۹)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (۱۰)$$

در روابط فوق، γ ، پارامتر گرونایزن است و به صورت زیر توصیف می شود:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (۱۱)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی های ساختاری

کاربیدهای فلزات واسطه در شرایط محیطی دارای ساختار بلوری مکعبی مرکز وجوه و از نوع نمک طعام NaCl (B1) هستند. ترکیبات ZrC و TiC نیز از این قاعده مستثنی نبوده و در شرایط محیط دارای شبکه بلوری B1 مشابه با گروه فضایی $(Fm\bar{3}m)$ هستند. در یک سلول واحد بلور، ۸ اتم وجود دارد که در آن، اتم های کربن جایگاه های $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ و اتم های زیرکونیم یا تیتانیم جایگاه های $(0, 0, 0)$ را دارند [۲] و در این پژوهش، از طریق برازش داده های انرژی کل به صورت تابعی از حجم با معادله حالت مورنگان^۱، مقادیر ثابت شبکه تعادلی، حجم تعادلی و مدول حجم دو ترکیب محاسبه شدند [۲۰].

$G^*(V, P, T)$ به کار می رود [۱۵]. انرژی آزاد گیبس به صورت زیر تعریف می شود [۱]:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta(V); T) \quad (۱)$$

در این رابطه، $E(V)$ ، انرژی کل یک سلول واحد، PV ، شرایط فشار هیدرواستاتیک ثابت، $\theta(V)$ ، دمای دبای به صورت تابعی از حجم و A_{vib} ، انرژی آزاد هلمهولتز^۲ است که با استفاده از مدل دبای چگالی حالات فونونی به صورت زیر نوشته می شود:

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \{ 1 - e^{-\theta/T} \} - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (۲)$$

در اینجا، $D(\theta/T)$ ، انتگرال دبای و n ، تعداد اتم های موجود در یک سلول واحد است. دمای دبای توسط معادله (۳) محاسبه می شود [۱۵ و ۱۶].

$$\theta = \frac{h}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (۳)$$

در رابطه فوق، h ، ثابت پلانک، k_B ، ثابت بولتزمن^۳، M ، جرم مولکولی در یک سلول واحد و B_s ، مدول حجمی آدیاباتیک^۳ است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$B_s \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (۴)$$

$f(\sigma)$ ، نیز از طریق رابطه (۵) محاسبه می شود [۱۷]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} - 1 \right] \right\}^{1/3} \quad (۵)$$

در رابطه فوق، σ ، نسبت پواسون است. بنابراین، تابع گیبس غیرتعادلی $G(V, P, T)$ ، به عنوان تابعی از (V, P, T) ، می تواند با توجه به حجم V به حداقل برسد:

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (۶)$$

^۱ Helmholtz

^۲ Boltzmann Constant

^۳ Adiabatic Bulk Modulus

^۴ Isothermal Bulk Modulus

^۵ Murnaghan

جدول ۱. مقادیر ثابت شبکه تعادلی، حجم تعادلی و مدول حجمی حاصل از معادلات حالت مختلف دو ترکیب ZrC و TiC در شرایط محیطی

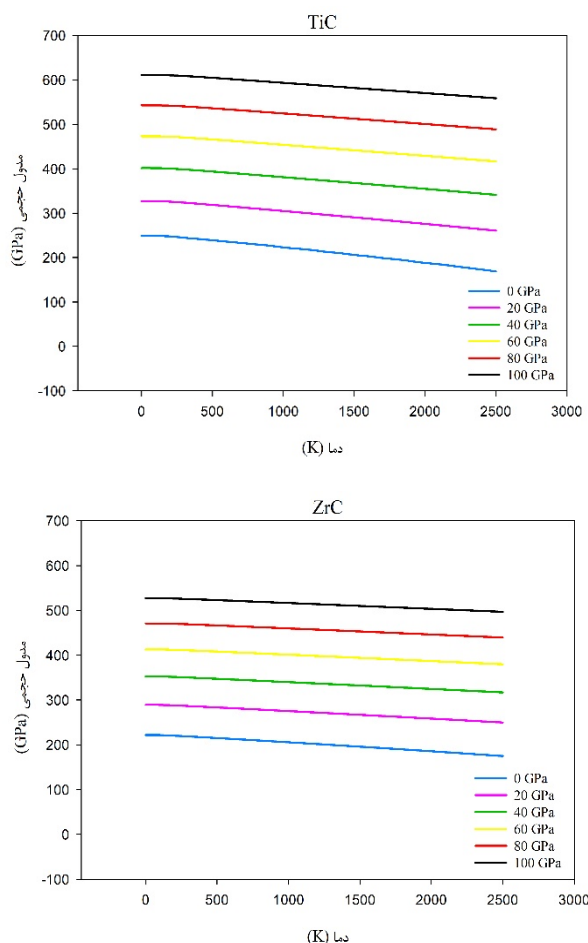
مقادیر حالت	ثابت شبکه $a(\text{\AA})$	حجم $(\text{\AA}^3)$	مدول حجمی (GPa)
TiC			
EOS	۳۴۴۳۸.۴	۹۹۴۴.۸۱	۵۷۰۶.۲۵۴
Murnaghan	۳۴۴۳۹.۴	۹۹۵۰.۸۱	۳۷۲۹.۲۵۴
Murnaghan-Birch	۳۴۴۳۸.۴	۹۹۴۴.۸۱	۵۵۴۴.۲۵۴
Vinet-Rose	۳۴۴۳۷۸.۴	۹۹۴۲.۸۱	۶۳۰۰.۲۵۴
Poirier-Tarantola	۳۴۴۳۷۵.۴	۹۹۳۹.۸۱	۷۰۵۸.۲۵۴
Exp [21, 22]	۳۲.۴	^a ۶۲۱۶.۸۰	۲۴۲
ZrC			
EOS	۷۱۶۱۲۶.۴	۳۹۵۳.۱۰۴	۰۹۳۷.۲۲۴
Murnaghan	۷۱۶۱۵۶.۴	۸۹۷۴.۱۰۴	۷۴۳۷.۲۲۳
Birch-Murnaghan	۷۱۶۱۲۹.۴	۸۹۵۶.۱۰۴	۱۹۶۷.۲۲۴
Vinet-Rose	۷۱۶۱۱۶.۴	۸۹۴۷.۱۰۴	۲۶۰۰.۲۲۴
Poirier-Tarantola	۷۱۶۱۰۴.۴	۸۹۳۹.۱۰۴	۳۰۶۵.۲۲۴
Exp [23, 24]	۶۸.۴	۵۰۳۲.۱۰۲	۲۰۸
	۷۰.۴	۸۲۳.۱۰۳	

در جدول (۱)، مقادیر محاسبه شده برای ثابت شبکه، حجم تعادلی و مدول حجمی ZrC و TiC با استفاده از معادلات حالت مختلف آورده شده و با مقادیر تجربی آن ها مقایسه شده است. همان طور که مشاهده می شود، نتایج حاصل خطای کمتری از نتایج تجربی دارد. پس از بهینه سازی پارامترهای ساختاری از قبیل ثابت شبکه، ساختارهای تحت مطالعه بر اساس ثوابت بهینه ساخته و ویژگی های حرارتی آن ها بررسی می شوند.

با بهینه سازی ساختارهای مختلف در فشار و دمای محیط، ساختارها در فشار و دمای مختلف نیز بهینه شدند (تحت تنش خارجی مثبت یا منفی قرار داده شدند)، به طوری که ثابت شبکه و حجم بلور تحت مطالعه، در فشار و دمای مورد بررسی، متناسب با آن فشار یا دما به دست آمد. سپس، از ساختار به دست آمده برای محاسبه پارامترهای حرارتی و ساختاری استفاده شد.

شکل (۱)، مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه ساختار بلوری ترکیبات ZrC و TiC را به صورت تابعی از دما، در

فشارهای مختلف نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه هر دو ترکیب، با افزایش دما و فشار، به ترتیب، افزایش و کاهش می یابد. افزایش دما به افزایش تغییرات حجم می انجامد که میزان این افزایش برای ZrC کمتر از TiC است. این امر می تواند ناشی از پیوندهای کوالانسی و یونی قوی تر در ZrC باشد که همین موضوع بالاتر بودن نقطه ذوب ZrC از نقطه ذوب TiC را توجیه می کند [۲۵]. اما در قبال اعمال فشار، وضعیت به گونه ای دیگر است. افزایش فشار، به کاهش تغییرات حجم به حجم اولیه منجر می شود که این امر می تواند با طول پیوندها ارتباط داشته باشد؛ زیرا با افزایش فشار، طول پیوندهای موجود در ساختار کاهش می یابد و ساختار متراکم تر می شود. از این رو، ثابت شبکه و حجم سلول واحد کاهش می یابد [۲۶]. نتایج نشان می دهد که روند کاهشی در ZrC بیشتر از روند کاهشی در TiC است؛ به این معنا که مقاومت TiC در برابر اعمال فشار بیشتر از مقاومت ZrC است. از آنجاکه مدول حجمی به صورت معیاری از مقاومت در برابر

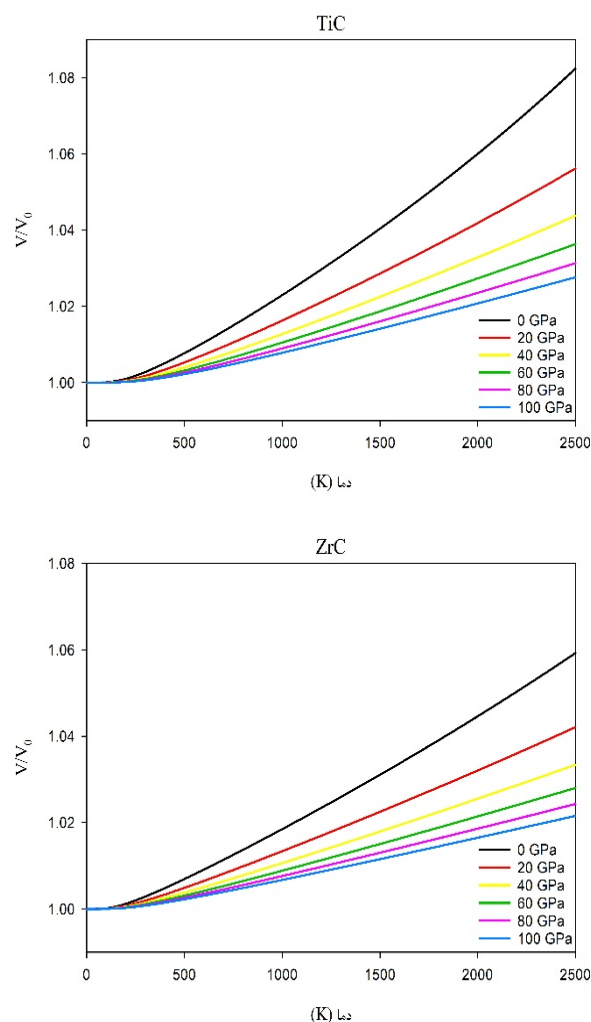


شکل ۲. مقادیر مدول حجمی بر حسب دما برای TiC و ZrC در فشارهای مختلف

۳-۲- دمای دبای

ارتعاشات اتم‌ها، در شبکه بلوری، در فرکانس‌های مختلف رخ می‌دهد. بالاترین فرکانس ارتعاشی اتم‌ها را که در آن، طول موج ارتعاشات با ثابت شبکه برابر است، «فرکانس دبای» و دمای مربوط به آن را «دمای دبای» می‌نامند [۲۹]. دمای دبای همچنین می‌تواند محدوده‌ای از پایداری شبکه را فراهم کند، به طوری که ارتعاشات اتمی، با فرکانس بیشتر از فرکانس دبای، به ناپایداری در شبکه منجر می‌شود [۳۰]. دمای دبای، پارامتری مهم است که تأثیر چشمگیری در بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی جامدات مانند ثابت‌های الاستیک، گرمای ویژه، انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی و دمای ذوب دارد [۱، ۲۷ و ۳۱]. دمای دبای، میزان استحکام ماده و پایداری آن را نیز نشان می‌دهد [۷]. مقادیر بالای دمای دبای بیانگر پیوندهای بین اتمی قوی و در نتیجه، دمای ذوب و سختی بالاست. در شکل (۳)، مقادیر دمای دبای محاسبه شده توسط رابطه (۳)، برای دو ترکیب TiC و ZrC، در فشار و دماهای مختلف، نشان داده

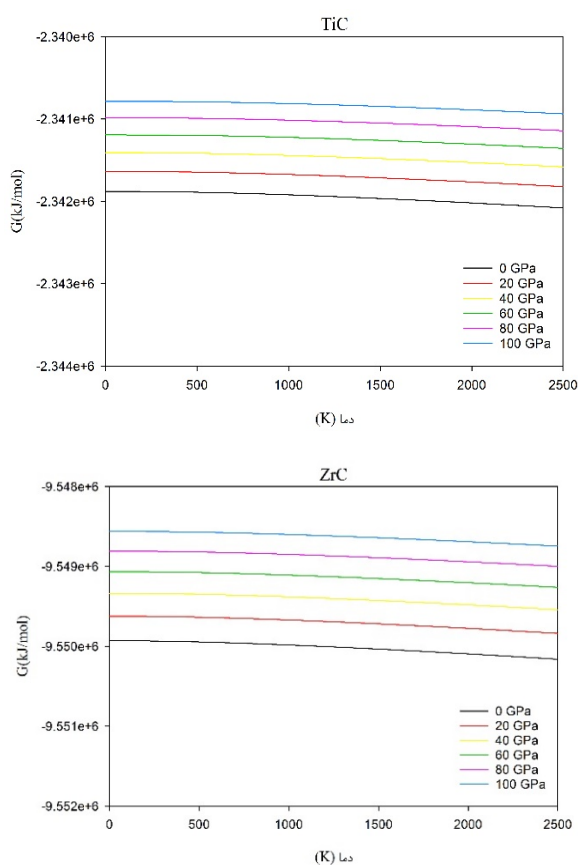
تغییر حجم ساختار تعریف می‌شود، کاهش حجم کمتر بیانگر مدول حجمی بیشتر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مدول حجمی TiC بزرگ‌تر از مدول حجمی ZrC است.



شکل ۳. مقادیر تغییرات حجم به حجم اولیه (V/V_0) به عنوان تابعی از دما برای TiC و ZrC در فشارهای مختلف

در شکل (۲)، مقادیر محاسبه شده برای مدول حجمی، به صورت تابعی از دما در فشارهای مختلف، نمایش داده شده است. به طور کلی، مدول حجمی به صورت مقاومت در برابر تغییر حجم تعریف می‌شود و میزان تراکم‌ناپذیری یک ماده را مشخص می‌کند [۲۷ و ۲۸]. مطابق شکل، با افزایش دما، مدول حجمی هر دو ترکیب کاهش می‌یابد. اما شیب این روند کاهشی در ZrC کمتر از شیب آن در TiC است که با نتایج قبلی هم‌خوانی دارد. با تحت فشار قرار دادن هر دو ترکیب، شاهد افزایش مدول حجمی با فشار هستیم که نشان می‌دهد افزایش فشار در مقاومت در برابر تغییر حجم و شکست تأثیر می‌گذارد [۱۹].

دما و سپس کاهش دمای دمای، انرژی آزاد گیس کاهش می‌یابد. مطابق رابطه (۲)، کاهش دمای دمای به کاهش انرژی آزاد هلمهولتز^۱ و در نتیجه کاهش انرژی آزاد گیس منجر می‌شود. همچنین، افزایش فشار نیز به افزایش فرکانس ارتعاشات اتمی می‌انجامد و انرژی آزاد گیس، با افزایش فشار، روندی صعودی را طی می‌کند. از طرفی، شاهدیم که مقادیر انرژی آزاد گیس، برای ZrC، به مراتب کمتر از TiC است که نشانگر پایداری بیشتر آن در برابر افزایش دما و در نتیجه، بالاتر بودن دمای ذوب آن از TiC است [۲۵].

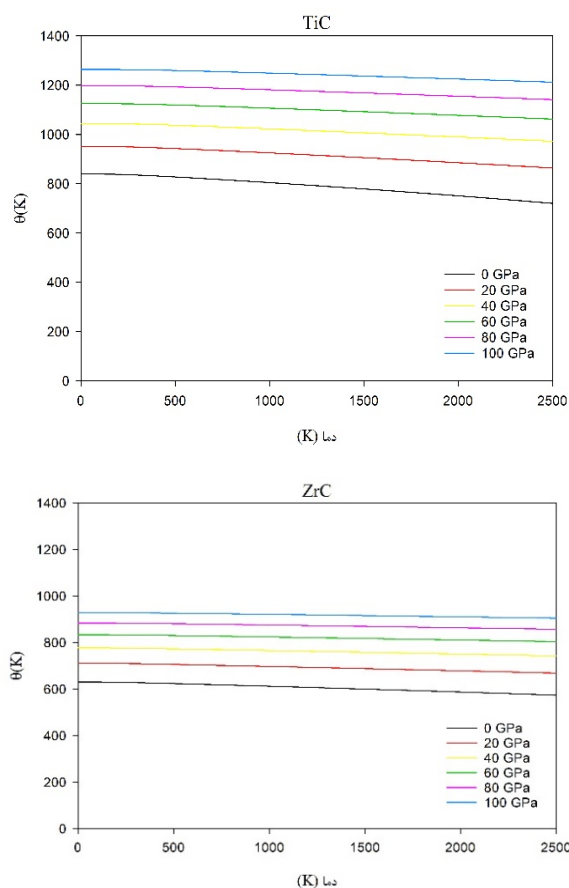


شکل ۴. مقادیر انرژی آزاد گیس بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

۳-۳- ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت

اتم‌های یک جامد بلوری، در فاصله تعادلی خود، نوسان می‌کنند. توزیع یا شدت این نوسانات را می‌توان، با استفاده از ارتعاشات فونونی، کمی‌سازی کرد. دامنه ارتعاشات با جذب انرژی حرارتی افزایش می‌یابد و موجب پراکندگی بیشتر فونون‌ها می‌شود [۳۳]. انرژی لازم برای تغییر دمای ماده به اندازه یک درجه که «ظرفیت گرمایی» نامیده می‌شود، اهمیت

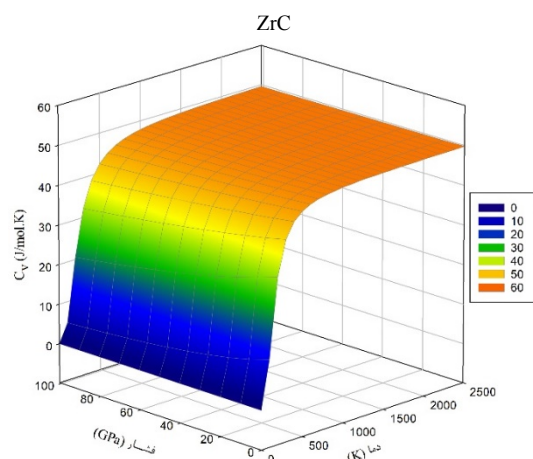
شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص شده است، دمای دمای با افزایش دما کاهش می‌یابد که شیب این روند نزولی برای ZrC ملایم‌تر از شیب TiC است. این امر نشان می‌دهد که ZrC، در دماهای بالا، عملکرد بهتری دارد و پایدارتر است و در نتیجه، دمای ذوب بالاتری نیز از TiC دارد. همچنین، مطابق شکل (۳)، با افزایش فشار، دمای دمای به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد؛ زیرا به واسطه کاهش طول پیوند و در نتیجه افزایش انرژی پیوندهای بین اتمی، ساختار مستحکم‌تر می‌شود. باید یادآوری کرد دمای دمای، با جرم مولکولی ماده رابطه عکس دارد؛ TiC با جرم اتمی کمتر، دمای دمای بیشتری از ZrC دارد.



شکل ۳. مقادیر دمای دمای بر حسب فشار و دما برای TiC و ZrC

در شکل (۴)، انرژی آزاد گیس، به صورت تابعی از دما، در فشارهای مختلف نمایش داده شده است. مطابق این شکل، با افزایش دما و فشار، مقادیر محاسبه‌شده G برای هر دو ترکیب، به ترتیب، کاهش و افزایش می‌یابند. این تغییر در انرژی آزاد گیس بیانگر تغییراتی در جزئیات ساختاری دو ماده است [۳۲]. با توجه به افزایش طول موج ارتعاشات شبکه با افزایش

^۱ Helmholtz Free Energy



شکل ۵. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برحسب فشار و دما برای TiC و ZrC

۳-۴- ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت

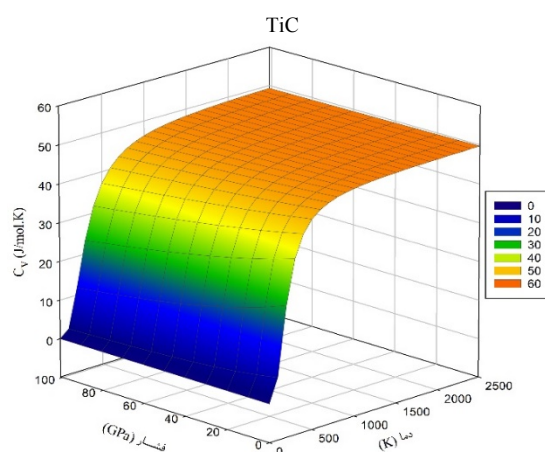
همان‌طور که در شکل (۶) ترسیم شده است، ظرفیت گرمایی ویژه، در فشار ثابت، تقریباً روندی مشابه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت دارد. اختلاف میان ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت که از طریق $C_p - C_v = \alpha_p^2(T)BTV$ به دست می‌آید، در دماهای پایین، به دلیل انبساط حرارتی ناشی از اثر غیرهارمونیک بوده و ناچیز و قابل چشم‌پوشی است [۳۶]. با افزایش دما، این اختلاف نیز افزایش می‌یابد؛ زیرا ضریب انبساط حرارتی با دما بیشتر می‌شود.

۳-۵- پارامتر گرونایزن

اثر غیرهارمونیک را می‌توان از طریق وابستگی حجم و پراکندگی فونونی مطرح و معرفی کرد. این کمیت را می‌توان برای هر فونون از طریق پارامتری به نام پارامتر «گرونایزن» تعیین کرد [۳۷]. درواقع، پارامتر گرونایزن که ارتباط میان فرکانس فونونی و حجم را توصیف می‌کند، به عنوان معیاری مناسب برای رفتار غیرهارمونیک بلور در نظر گرفته می‌شود. همچنین، می‌توان گفت گرونایزن، معیار کمی تأثیر تغییر دما بر اندازه یا پویایی^۳ شبکه بلور است که در توصیف ویژگی‌های ترمودینامیکی سودمند است. معادله حالت گرونایزن، یکی از ارزشمندترین معادلات حالت ترمودینامیکی به‌ویژه در فیزیک فشار بالاست؛ زیرا انرژی حرارتی ارتعاشات (فونون) را به

فراوانی دارد. ظرفیت گرمایی، درواقع، انرژی لازم برای افزایش دمای یک مول از ماده، به اندازه یک درجه کلوین یا سلسیوس است. در شکل (۵)، روند تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت دو ساختار ZrC و TiC، برحسب دما و فشار، نمایش داده شده است. مطابق شکل فوق، می‌توان دید که ظرفیت گرمایی C_v دو ساختار در دماهایی کمتر از دمای دمای، به صورت نمایی، با افزایش دما، افزایش می‌یابد و پس از آن، هنگامی که دما بیشتر از دمای دمای است، متفاوت رفتار می‌کند. رفتار ظرفیت گرمایی ویژه در دمای بالاتر، از مدل دمای که ناشی از فونون‌های صوتی با طول موج بالاست، پیروی می‌کند. در دماهای بالاتر، اثر غیرهارمونیک^۱ بر C_v ، سرکوب و C_v به حد دولون-پتی^۲، یعنی به مرز مجانبی کلاسیکی $C_v = 49.9 \text{ J/mol.K}$ ، نزدیک می‌شود. حد دولون-پتی نشان می‌دهد که این موضوع در خصوص تمام جامدات در دمای بالا صدق می‌کند. درواقع، این منحنی‌ها نشان می‌دهند که C_v در دمای پایین، رفتار کوانتومی و در دمای بالا، رفتار کلاسیک دارد. در نتیجه، توان جذب و ذخیره حرارت در حجم ثابت TiC، در دماهای بالاتر و در مدت زمان یکسان، بیشتر از ZrC است. همچنین، نرخ افزایش دما را کندتر می‌کند و رسیدن به دماهای بالاتر را به تأخیر می‌اندازد [۳۴ و ۳۵].

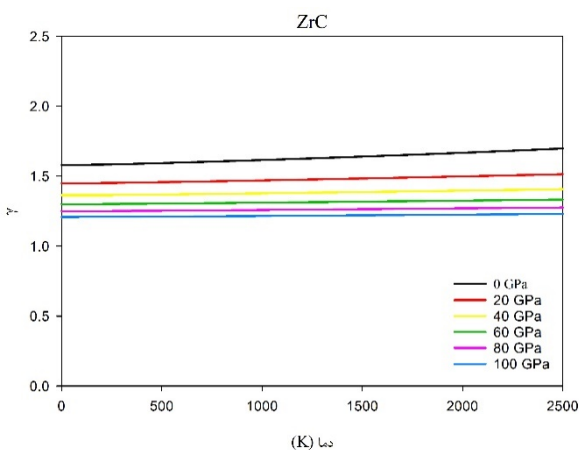
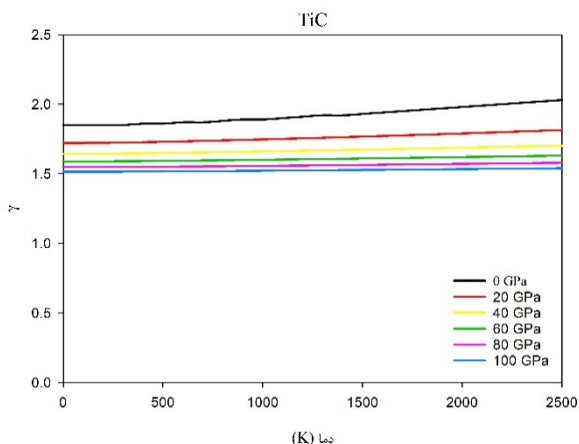
از طرفی، در شکل (۵)، می‌توان روند تغییرات ظرفیت گرمایی C_v با فشار را نیز مشاهده کرد. ظرفیت گرمایی C_v در دماهای مختلف، به صورت خطی، با فشار اعمال شده کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که تأثیر فشار بر ظرفیت گرمایی کمتر از تأثیر دما است.



¹ Non-Harmonic

² Dulong-Petit

³ Dynamic

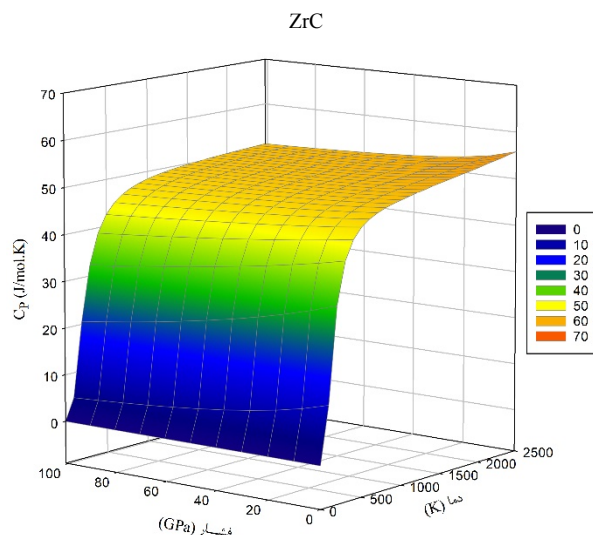
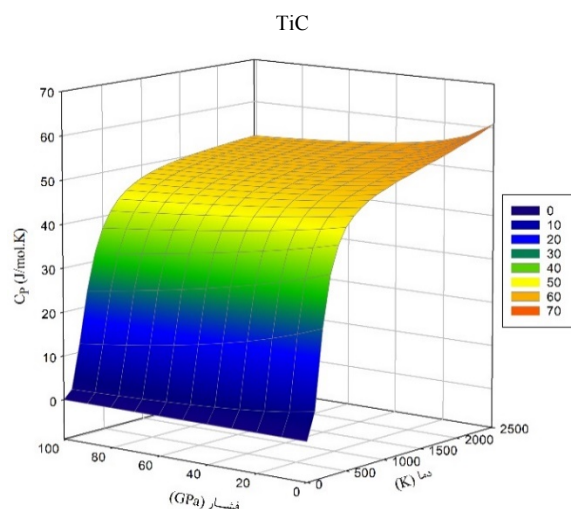


شکل ۷. مقادیر پارامتر گرونایزن بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

۳-۶- ضریب انبساط حرارتی

بیشتر مواد، خاصیت انبساط حرارتی دارند. از نظر میکروسکوپی^۱، نیروی تعاملی میان اتم‌ها، به‌طور متقارن، با افزایش دما تغییر می‌کند. با افزایش دما، حرکت ارتعاشی میان اتم‌ها موجب کشش پیوندها و افزایش فاصله بین‌اتمی می‌شود که از نظر ماکروسکوپی^۲، به‌شکل تغییرات ابعادی دیده می‌شود. میزان کشش به استحکام پیوندها بستگی دارد [۴۰]. به همین دلیل، انتظار می‌رود کاربیدهایی با پیوند کووالانسی قوی، انبساط‌های حرارتی کمتری داشته باشند. هرچه پیوند بین اتم‌ها در شبکه بلور قوی‌تر باشد (ترکیبات با دمای ذوب بالا)، میزان انبساط حرارتی شبکه بلوری کمتر است؛ زیرا اتم‌ها، در مقابل حرکت، مقاومت نشان می‌دهند. ضریب انبساط حرارتی، معیاری است که تغییرات ناشی از انبساط حرارتی در مواد و اثر دما بر طول بلور را نشان می‌دهد. از آنجایی که انبساط حرارتی

انرژی مکانیکی مرتبط می‌کند و بنابراین، در بررسی‌های دما و مسائل جفت‌شدگی فشار مواد سودمند است [۳۵ و ۳۸].

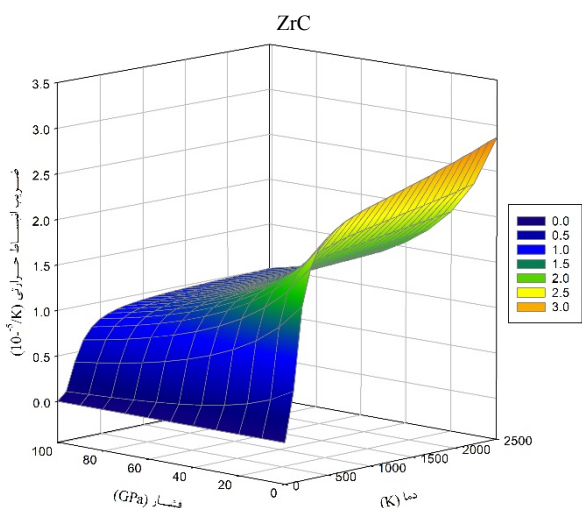


شکل ۶. مقادیر ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت بر حسب فشار و دما برای ZrC و TiC

همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، پارامتر گرونایزن با افزایش دما افزایش می‌یابد که بیانگر تغییر برهمکنش‌ها از پیوندهای قوی کووالانسی به ترکیبی از پیوندهای ضعیف است [۳۹]. مطابق شکل فوق، افزایش فشار، پارامتر گرونایزن را کاهش می‌دهد، به‌طوری که در فشارهای بالا، اختلاف میان مقادیر گرونایزن به سمت صفر پیش می‌رود و روندی ثابت می‌یابد. از طرفی، مقادیر محاسبه‌شده برای ZrC کمتر از مقادیر TiC است که نشان می‌دهد پیوندهای شیمیایی قوی در ساختار آن غالب‌اند و نتایج بخش‌های پیشین را تأیید می‌کند.

^۱ Microscopic

^۲ Macroscopic



شکل ۸. مقادیر ضریب انبساط حرارتی برحسب فشار و دما برای TiC و ZrC

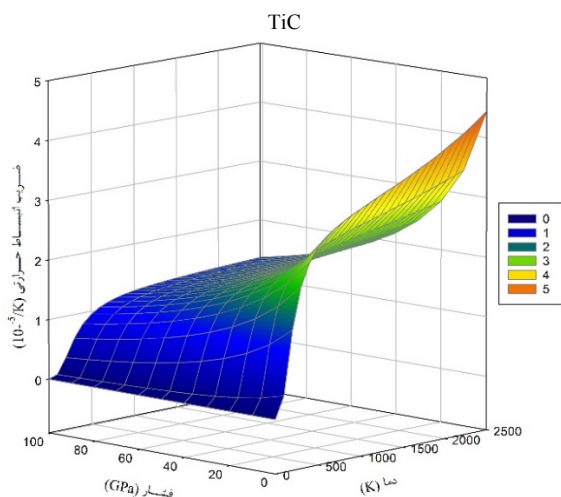
۴- نتیجه گیری

ویژگی های ترمودینامیکی دو ترکیب ZrC و TiC نظیر انرژی آزاد گیبس، دمای دمای، پارامتر گرونایزن، ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب انبساط حرارتی در محدوده دمایی صفر تا ۲۵۰۰ درجه کلوین و فشارهای ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال استخراج شد. ثابت شبکه، حجم و مدول حجمی به دست آمده از معادلات حالات مختلف، با نتایج تجربی مطابقت دارند. مقادیر ثابت شبکه برای ZrC و TiC، به ترتیب، ۴/۳۴ و ۴/۷۲ آنگستروم به دست آمد. همچنین، در شرایط دما و فشار صفر، مدول حجمی حاصل از معادله حالت مورنگان برای ZrC و TiC، به ترتیب، ۲۵۴/۳۷ و ۲۲۳/۷۴ گیگاپاسکال محاسبه شد. بر اساس بررسی های انجام شده، عملکرد TiC با ظرفیت گرمایی بالا، در ذخیره انرژی حرارتی و انتقال آن، بهتر از عملکرد ZrC است. در مقابل، ساختار بلوری ZrC، با ضریب انبساط حرارتی بزرگتر، در برابر انبساط های حرارتی، استحکام بیشتری دارد. به طور کلی، ZrC، به دلیل حضور پیوندهای کووالانسی قوی، در شرایط حاد دمایی، پایداری حرارتی بیشتری از TiC از خود نشان می دهد و همین امر توجیه کننده دمای ذوب بالای آن (تقریباً ۳۸۰۰ درجه کلوین) در مقایسه با TiC است. به طور کلی، محاسبات انجام شده، در زمینه ویژگی های ترمودینامیکی، نشانگر عملکرد خوب ترکیبات کاربیدهای تیتانیم و زیرکونیم در مقابل دما و فشار بالاست.

به نوع پیوند میان اتم ها بستگی دارد، ساختارهایی که پیوندهای بین اتمی قوی تر یا دمای ذوب بالاتری دارند، دارای ضریب انبساط حرارتی کمتری هستند [۴۱].

در شکل (۸)، مقادیر محاسبه شده ضریب انبساط حرارتی TiC و ZrC، در بازه دمایی صفر تا ۲۵۰۰ درجه کلوین و در فشارهای ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، در دماهای کمتر از دمای دمای، ضریب انبساط حرارتی α به صورت نمایی افزایش می یابد. در این مرحله، اثر غیروارمونیکی بسیار افزایش می یابد و در نتیجه، ضریب انبساط خطی ناگهان تغییر می کند و به افزایش دما واکنش نشان می دهد. همچنین، از شکل (۸) می توان نتیجه گرفت که در دماهای بالاتر از دمای دمای، ضریب انبساط حرارتی به صورت خطی افزایش می یابد. این رفتار با استفاده از انرژی ارتعاشات شبکه توجیه پذیر است. فواصل بین اتمی میان اتم های فلز و نافلز را می توان به صورت تابعی از دما تعریف کرد. در دماهای بالاتر از دمای دمای، تمامی فونون ها در حالت نرمال ارتعاشی خود قرار دارند و می توان انتظار داشت که در این محدوده، اثر هارمونیکی بر نوسانات حرارتی غالب و ماده رفتاری کلاسیکی داشته باشد [۳۴ و ۳۵]. از طرفی، می دانیم انبساط حرارتی با دانسیته و نوع پیوندهای موجود در ساختار ارتباط دارد. همان طور که مشاهده می شود ساختار ZrC کمترین مقدار را دارد که گواه حضور پیوندهای کووالانسی قوی در ساختار آن است [۲۵].

همچنین، در بررسی تغییرات ضریب انبساط حرارتی با فشار، می توان به این نتیجه رسید که افزایش فشار به کاهش ضریب انبساط حرارتی می انجامد.



۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های دانشگاه شهید بهشتی، در

پیشبرد این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Vol. 158, No. 1, (2004), 57-72.
<https://doi.org/10.1016/J.Comphy.2003.12.001>
16. Flórez, M., Recio, J., Francisco, E., Blanco, M., Pendás, A. M., "First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides", *Physical Review B*, Vol. 66, No. 14, (2002), 144112. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.66.144112>
17. Francisco, E., Blanco, M., Sanjurjo, G., "Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs", *Physical Review B*, Vol. 63, No. 9, (2001), 094107. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.63.094107>
18. Bidai, K., Ameri, M., Bensaid, D., Amel, S., Ameri, I., Al-Douri, Y., "FP-LAPW investigation of mechanical and thermodynamic properties of X₂O (X= Na and K) under pressure and temperature effects", *Optik*, Vol. 127, No. 12, (2016), 5155-5162. <https://doi.org/10.1016/J.Ijleo.2016.03.004>
19. Hao, A., Zhou, T., Zhu, Y., Zhang, X., Liu, R., "First-principles investigations on electronic, elastic and thermodynamic properties of ZrC and ZrN under high pressure", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 129, No. 1-2, (2011), 99-104. <https://doi.org/10.1016/J.Matchemphys.2011.03.060>
20. Murnaghan, F., "The compressibility of media under extreme pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 30, No. 9, (1944), 244. <https://dx.doi.org/10.1073%2Fpnas.30.9.244>
21. Gilman, J., Roberts, B., "Elastic constants of TiC and TiB₂", *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 7, (1961), 1405-1405. <https://doi.org/10.1063/1.1736249>
22. Razumovskiy, V., Popov, M., Ding, H., Odqvist, J., "Formation and interaction of point defects in group IVb transition metal carbides and nitrides", *Computational Materials Science*, Vol. 104, (2015), 147-154. <https://doi.org/10.1016/J.Commatsci.2015.03.042>
23. 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*, Vol. 45, No. 367, (1954), 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
24. Brown, H., Kempter, C., "Elastic properties of zirconium carbide", *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 18, No. 1, (1966), K21-K23. <https://doi.org/10.1002/Pssb.19660180150>
25. Pierson, H. O., *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*, (1996). https://books.google.Nl/Books?Id=K_K7q3jaqxec
26. Rahman, Md. A., Rahaman, Md. Z., Rahman, Md. A., "The structural, elastic, electronic and optical properties of MgCu under pressure: a first-principles study", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 30, No. 27, (2016), 1650199. <https://doi.org/10.1142/S021797921650199x>
27. Ali, M. L., Rahaman, Md. Z., "Investigation of different physical aspects such as structural, mechanical, optical properties and debye temperature of Fe₂ScM (M= P and As) semiconductors: A DFT-based first principles study", *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 32, No. 10, (2018), 1850121. <https://doi.org/10.1142/S0217979218501217>
28. Tian, Y., Xu, B., Zhao, Z., "Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, (2012), 93-106. <https://doi.org/10.1016/J.Ijrmhm.2012.02.021>
29. Garai, J., "Physics behind the debye temperature", *Arxiv Preprint Physics*, (2007). <https://arxiv.org/Abs/Physics/0703001>
30. Hossain, M. T., "First principles and experimental study on MoS₂-based nanocomposites for fuel cell application", Thesis, (2019). <http://lib.Buet.Ac.Bd:8080/Xmloi/Handle/123456789/5452>
31. Duan, Y., Sun, Y., Peng, M., Zhou, S., "Anisotropic elastic properties of the Ca-Pb compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 595, (2014), 14-21. <https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2014.01.108>
32. Li, X., Liu, Z., "First-principles investigations of structural and electronic properties of niobium nitrides under pressures", *Journal of Atomic and Molecular Sciences*, Vol. 3, No. 1, (2012), 78-88. <https://doi.org/10.4208/Jams.040911.050711a>
33. Tritt, T. M., *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, Springer, New York, (2004), 285. <https://doi.org/10.1007/b136496>
1. Varshney, D., Shriya, S., "Elastic, mechanical and thermodynamic properties at high pressures and temperatures of transition metal monocarbides", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 41, (2013), 375-401. <https://doi.org/10.1016/J.Ijrmhm.2013.05.013>
2. Li, H., Zhang, L., Zeng, Q., Guan, K., Li, K., Ren, H., Liu, Sh., Cheng, L., "Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides tmc (Tm= Ti, Zr, Hf and Ta) from first-principles calculations", *Solid State Communications*, Vol. 151, No. 8, (2011), 602-606. <https://doi.org/10.1016/J.Ssc.2011.02.005>
3. Singh, A., Aynyas, M., Sanyal, S. P., "High pressure behavior and structural properties of transition metal carbides", *Phase Transitions*, Vol. 82, No. 8, (2009), 576-586. <https://doi.org/10.1080/01411590903211309>
4. Rasei, F., Razavi, M., Mobasherpour, I., Rahimpour, M., "The effect of temperature on sintering behavior of Fe-TiC composite prepared from ilmenite by SPS method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 31-37. <https://doi.org/10.30501/jamt.2019.99498>
5. Rajabi, A., Ghazali, M. J., Daud, A., "Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet-A review", *Materials & Design*, Vol. 67, (2015), 95-106. <https://doi.org/10.1016/J.Matdes.2014.10.081>
6. Jiao, Z. Y., Ma, S. H., Zhang, X. Z., Huang, X. F., "Pressure-induced effects on elastic and mechanical properties of TiC and TiN: a DFT study", *Epl (Europhysics Letters)*, Vol. 101, No. 4, (2013), 46002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/101/46002>
7. Jing, Q., Wu, C. Y., Gong, H. R., "Phase transition, thermodynamic and elastic properties of ZrC", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 28, No. 12, (2018), 2520-2527. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64898-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64898-8)
8. Chauhan M., Gupta, D. C., "Electronic, mechanical, phase transition and thermo-physical properties of TiC, ZrC and HfC: high pressure computational study", *Diamond And Related Materials*, Vol. 40, (2013), 96-106. <https://doi.org/10.1016/J.Diamond.2013.10.011>
9. Rathod, N., Gupta, S. K., Jha, P. K., "Dynamical stability and phase transition of ZrC under pressure", *Phase Transitions*, Vol. 85, No. 12, (2012), 1060-1069. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.661862>
10. Ivashchenko, V. I., Turchi, P. E. A., Shevchenko, V., I., "Phase transformation B1 to B2 in TiC, TiN, ZrC and ZrN under pressure", *Arxiv Preprint Arxiv:1309.6210*, (2013). <https://doi.org/10.5488/Cmp.16.33602>
11. Gill, P. M., "Molecular integrals over gaussian basis functions", *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 25, (1994), 141-205. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60019-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60019-2)
12. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., Marks, L. D., "Wien2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating the properties of solids", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 7, (2020), 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
13. Perdew, J. P., Burke, K., Wang, Y., "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system", *Physical Review B*, Vol. 54, No. 23, (1996), 16533. <https://doi.org/10.1103/Physrevb.54.16533>
14. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 18, (1996), 3865. <https://doi.org/10.1103/Physrevlett.77.3865>
15. Blanco, M., Francisco, E., Luana, V., "Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model", *Computer Physics Communications*,

38. Zhang, X., Sun, S., Xu, T., Zhang, T., "Temperature dependent grüneisen parameter", *Science China Technological Sciences*, Vol. 62, No. 9, (2019), 1565-1576. <https://doi.org/10.1007/S11431-019-9526-3>
39. Sun, L., Gao, Y., Xiao, B., Li, Y., Wang, G., "Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 579, (2013), 457-467. <https://doi.org/10.1016/J.Jallcom.2013.06.119>
40. Cheng, T., Keiser, J. R., Brady, M. P., Terrani, K. A., Pint, B. A., "Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 427, No. 1-3, (2012), 396-400. <https://doi.org/10.1016/J.Jnucmat.2012.05.007>
41. Mayer, B., "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases", *Intermetallics*, Vol. 11, No. 1, (2003), 23-32. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00127-9)
34. Hou, H., Yang, J., Hu, F., Zhang, S., Yang, S., "Structural, elastic and thermodynamic properties of rock-salt structure cdse at high temperature and high pressure", *Chalcogenide Letters*, Vol. 11, No. 3, (2014), 121-128. https://chalcogen.Ro/121_Hou.Pdf
35. Li, Y. H., Wang, W. F., Zhu, B., Xu, M., Zhu, J., Hao, Y. J., Li, W. H., Long, X. J., "Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations", *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, Vol. 54, No. 1, (2011), 2196-2201. <https://doi.org/10.1007/S11433-011-4500-0>
36. Hasan, M. Z., Hossain, M. M., Islam, M. S., Parvin, F., Islam, A. K. M. A., "Elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of U₂Ti", *Computational Materials Science*, Vol. 63, No. 0, (2012), 256-260. <https://doi.org/10.1016/J.Commat.2012.06.019>
37. Chen, K., Zhao, L., "Elastic properties, thermal expansion coefficients and electronic structures of Ti_{0.75}X_{0.25}C Carbides", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, No. 9, (2007), 1805-1811. <https://doi.org/10.1016/J.Jpcs.2007.05.008>