

О. О. Матвійчук^{1,*}, П. М. Присяжнюк²,
В. О. Коцюбинський³, В. В. Татарин³,
Л. Я. Роп'як², І. В. Савчук¹, В. З. Туркевич¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

²Івано-Франківський національний технічний
університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна

³Карпатський національний університет ім. В. Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна

*o.o.matviichuk@gmail.com

Дослідження механічних властивостей твердих розчинів (Ti,W)C з перших принципів

Досліджено фазову стабільність, механічні властивості та електронну структуру твердих розчинів (Ti,W)C за допомогою обчислювальних методів – теорії функціонала густини та метода розширення кластерів, вивчено варіацій складу та вплив на їхні властивості. Показано, що $Ti_{0,5}W_{0,5}C$ демонструє вищу термодинамічну стабільність, тоді як проміжні склади, такі як $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, досягають пікової (~ 33 ГПа) твердості завдяки синергетичному ефекту ковалентних зв'язків Ti–C та металічних зв'язків W–C. Аналіз електронної структури виявив гібридизований характер зв'язків, що надає механічну стійкість і термічну стабільність матеріалу. Введення вольфраму демонструє помітний вплив на пружні та коливальні властивості, підвищує модуль об'ємної пружності та забезпечує можливість цілеспрямованого керування властивостями матеріалу. Отримані результати надають важливі наукові підґрунтя для розроблення високоефективних матеріалів, призначених для застосування в обробці різанням, зносостійких покриттях і конструкційних елементах.

Ключові слова: карбід титану; карбід вольфраму; тверді розчини; фазова стабільність; механічні властивості; електронна структура; розширення кластерів.

ВСТУП

Карбід титану (TiC) та карбід вольфраму (WC) відомі своїми високими значеннями твердості, зносостійкості, термічною стабільністю, що робить їх критично важливими матеріалами в інженерії. Ці властивості роблять їх незамінними для застосування у металообробці в різальних інструментах, зносостійких покриття та конструкційних елементах, що працюють в екстремальних умовах. TiC особливо цінують за високу твердість та термостійкість, тоді як WC відомий своєю відмінною в'язкістю та теплопровідністю. Утворення твердих розчинів (Ti, W)C, що поєднує унікальні переваги цих сполук, відкриває потенціал для досягнення підвищеної в'язкості, регульованих механічних властивостей та значно покращеної твердості [1–4]. Систему (Ti, W)C можна розглядати як базову для одержання матеріалів з добавками, наприклад, TaC, NbC, а також з добавками кобальту [4], і тому розрахунок з

перших принципів структурних та електронних особливостей цієї системи є важливим для подальших теоретичних досліджень більш складних композицій.

Для синтезу твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ використовують кілька передових методів, що забезпечують оптимізовані властивості та мікроструктуру. Самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС) використовує екзотермічні реакції для отримання щільних та бездефектних матеріалів зі швидкою обробкою та контрольованим розміром зерна [5, 6]. Цей метод довів свою ефективність у виробництві композитів TiC-WC з чудовими механічними властивостями. Плазмово-дугове наплавлення (ПДН) є ще однією поширеною технологією, що дозволяє створювати покриття з рівномірним розподілом карбідів, відмінною адгезією та підвищеною зносостійкістю [7]. Технології гарячого пресування дозволяють виготовляти щільні матеріали з дрібним розміром зерна та покращеною однорідністю, а додавання 5 % (за об'ємом) WC підвищує твердість з 21,5 до 23,5 ГПа та міцність на вигин з 410 до 491 МПа, водночас структура характеризується єдиною фазою типу NaCl, що свідчить про утворення стабільного твердого розчину [8].

Унікальні властивості $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ зумовлені заміщенням атомів титану атомами вольфраму в ґратці TiC. Таке заміщення призводить до зменшення параметра ґратки внаслідок меншого атомного радіуса W, що підвищує щільність атомного пакування та твердість матеріалу [9, 10]. Експериментальні дослідження показують зменшення параметра ґратки з 4,32 Å для чистого TiC до приблизно 4,27 Å для еквіатомного $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ [11]. Вакансії вуглецю, особливо в композиціях із високим вмістом вольфраму, додатково стабілізують ґратку завдяки зниженню внутрішніх напружень і поліпшення теплопровідності. Ці вакансії також покращують електронні властивості, сприяють формуванню міцніших ковалентних зв'язків і підвищенню механічних характеристик матеріалу [12, 13].

Хоча існує прогрес у дослідженні твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$, наявні дані часто зосереджені на окремих складах і не враховують конфігураційних варіацій. Експериментальні підходи обмежені вивченням явищ на атомному рівні, таких як роль вакансій та взаємодій зв'язків [14, 15]. Передові обчислювальні методи, такі як метод розширення кластерів (РК) [16], інтегрований у рамках теорії функціонала густини (ТФГ) [17], є надійними інструментами для моделювання твердих розчинів. Метод РК відмінно справляється з визначенням структур основного стану за допомогою систематичної оцінки конфігураційних енергій, що дає явну перевагу над традиційними підходами з використанням суперкомірок [18], які часто мають труднощі з конфігураційним семплінгом у складних системах. Метод РК також надає цінні відомості про фазову стабільність, механічні властивості та електронні структури і дозволяє досліджувати широкий діапазон складів з безпрецедентною точністю.

У даному дослідженні було використано обчислювальні методи комп'ютерного матеріалознавства для визначення фазової стабільності та механічних властивостей твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$. За допомогою визначення ролі варіацій складу системи TiC-WC це дослідження заповнює наявні прогалини в уявленнях та надає інформацію для розробки високоефективних матеріалів для застосування у механічній обробці, зносостійких покриттях та передових конструкційних елементах.

ДЕТАЛІ ОБЧИСЛЕНЬ

Структурні та механічні властивості твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{C}$ досліджували за допомогою ТФГ, реалізованої в пакеті VASP [19]. Обмінно-кореляційний функціонал r2SCAN мета-GGA був обраний через його точність у моделю-

ванні карбідів перехідних металів, що дозволяє отримувати точні прогнози повної енергії та електронної структури [20]. Тверді розчини заміщення моделювали за допомогою методу структурної інверсії (MCI) в рамках Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) [21, 22]. Вихідною структурою було вибрано TiC (просторова група $Fm\bar{3}m$), атоми вольфраму заміщували в підґратці титану в діапазоні складу $0 \leq x \leq 1$ для дослідження залежності механічних та електронних властивостей від складу. Фаза β -WC (просторова група $Fm\bar{3}m$) була обрана як кінцевий член WC.

Зону Бріллюена семплювали за схемою Монкхорста–Пака з густиною к-точок 1000 точок на обернений атом, що забезпечувало високу роздільну здатність розрахунків електронної структури. Енергія відсікання плоских хвиль була встановлена на рівні 520 еВ для збалансування обчислювальної ефективності та точності, а критерій збіжності для ітерацій самоузгодженого поля був встановлений на рівні 10^{-8} еВ. Ці параметри були оптимізовані для врахування складної електронної структури карбідів перехідних металів.

Електронну структуру, зокрема густину станів (ГС) та проєктовану густину станів (ПГС), аналізували для дослідження основних електронних взаємодій у твердих розчинах. Для розрахунків ГС застосовували гауссове розмиття з шириною 0,05 еВ, а значення енергії семплювали в діапазоні від -20 еВ до 20 еВ з використанням 2000 точок. Розрахунки ПГС включали орбітальні проєкції до $l = 2$ (s , p , d орбіталі) для отримання детальних внесків кутового моменту. Для глибшого розуміння характеристик хімічних зв'язків, поля функції локалізації електронів (ФЛЕ) [23], деформаційної густини (ДГ) та зведеного градієнта густини (ЗГГ) розраховували з використанням SSSP-прецизійних псевдопотенціалів [24] у коді Quantum ESPRESSO [25], інтегрованому в Amsterdam Modeling Suite. Ці розрахунки проводили для TiC, WC та кластерів, що демонструють покращені механічні властивості, зокрема в кристалічних площинах, що містять зв'язки M–C.

Механічні властивості визначали через розрахунок компонентів тензора жорсткості за допомогою методу напруження–деформації, який пов'язує прикладену деформацію з реакцією на напруження. Цей підхід був обраний через його пряму можливість застосування до матеріалів зі складним середовищем зв'язків. Модулі пружності були отримані за допомогою наближення Фойгта–Ройсса–Хілла (BPRX) [26], яке усереднює пружні сталі і припускає наявність рівномірних умов напруження та деформації, що забезпечує надійні прогнози для полікристалічних матеріалів. Твердість за Віккерсом (HV) визначали як середнє значення прогнозів п'яти теоретичних моделей [27–31], що забезпечує надійні та точні оцінки опору матеріалу локальній деформації [32].

Коливальні властивості оцінювали через розрахунок температури Дебая, що дає важливі відомості про динаміку ґратки, теплопровідність та стабільність твердих розчинів. Цей параметр було отримано з пружних сталей і додатково проаналізовано за допомогою методологій, інтегрованих у код VASPKit [33], що дає всебічне розуміння теплової та механічної поведінки твердих розчинів $Ti_{1-x}W_xC$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз фазової стабільності

Результати розрахунку за допомогою РК для системи TiC–WC, зображені на рис. 1, ілюструють псевдобінарний енергетичний ландшафт і надають важливі відомості про термодинамічну стабільність твердих розчинів заміщення. Опукла оболонка, отримана з розрахунків РК, визначає склади, які є термо-

динамічно стабільними, що відповідає тим, які мінімізують енергію системи для конкретних мольних часток карбіду вольфраму (x_W). Ключові проміжні склади, такі як $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, $Ti_{0,5}W_{0,5}C$ та $Ti_{0,33}W_{0,67}C$, лежать на опуклій оболонці, що підтверджує їхню стабільність і вказує на їхній потенціал як перспективних кандидатів для застосувань у передових матеріалах.

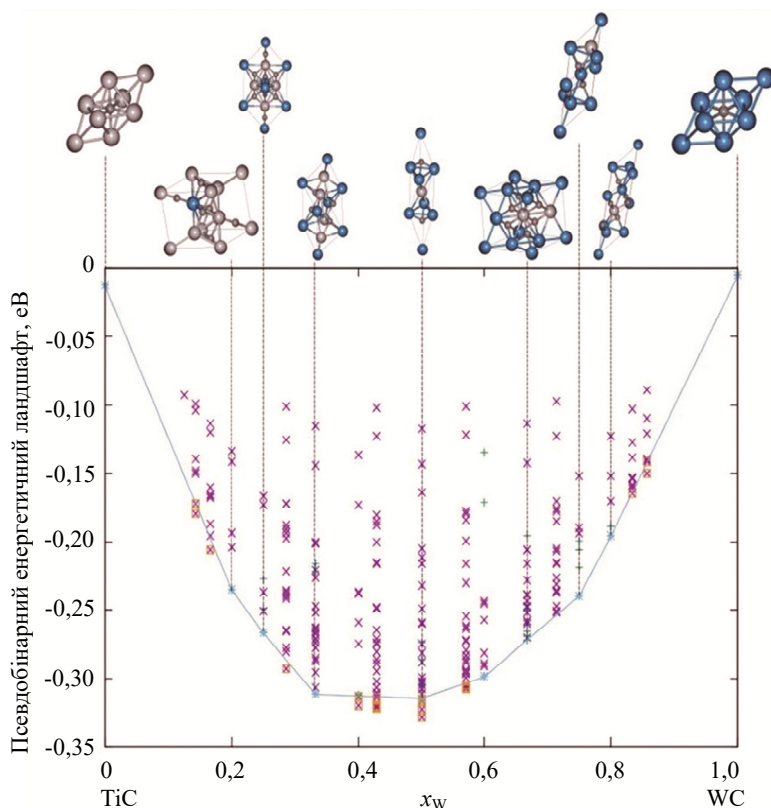


Рис. 1. Псевдобінарний енергетичний ландшафт для системи TiC–WC: прогнозовані структури (фіолетові хрестики), відомі структури (зелені хрестики), відомі основні стани (блакитні зірочки), прогнозовані основні стани (помаранчеві квадрати).

Стабільність цих фаз пояснюється взаємодією сильних ковалентних зв'язків між перехідними металами та атомами вуглецю, а також зменшенням напруження в ґратці, що виникає внаслідок оптимального атомного розташування. Серед них $Ti_{0,5}W_{0,5}C$ має найнижчу енергію вздовж опуклої оболонки, що свідчить про його виняткову термодинамічну стабільність. Цей склад виграв від добре збалансованої взаємодії між атомами Ti, W та C, що мінімізує загальну енергію системи. Окрім стабільних фаз, результати РК виявляють метастабільні конфігурації, що лежать над опуклою оболонкою.

Механічні властивості

Модулі пружності твердих розчинів $(Ti,W)C$, змодельовані за допомогою РК як функція мольної частки карбіду вольфраму (x_W), дають уявлення про їхні механічні властивості. Як показано на рис. 2, об'ємний модуль пружності (B) стабільно зростає з x_W , варіюючись від 255 ГПа для чистого TiC ($x_W = 0$) до 390 ГПа для чистого WC ($x_W = 1$). Це монотонне зростання відображає заміщення слабших зв'язків Ti–C на сильніші зв'язки W–C, які відомі своєю вищою жорсткістю зв'язку та міцністю на стиск. Аналогічно, модуль зсуву

(G) та модуль Юнга (E) послідовно зростають з x_W , що відображає вплив карбіду вольфраму на жорсткість твердих розчинів. Проміжні склади, такі як $x_W = 0,5$ та $0,66$, демонструють об'ємні модулі 318 та 346 ГПа відповідно, що вказує на те, що легування TiC вольфрамом призводить до значного зміцнення. Спостережувані пружні тенденції узгоджуються з попередніми дослідженнями. В [11] повідомлено, що додавання TiC до вольфрамових композитів підвищує жорсткість, причому модулі пружності зростають лінійно як функція вмісту TiC. Цей ефект зміцнення пояснюється високою жорсткістю та міцністю зв'язку TiC. Автори [34] підтвердили отримані раніше пружні властивості TiC та WC через виявлення їхньої залежності від міцності зв'язку та спотворення ґратки.

Тенденції зміни коефіцієнта Пуассона (ν) та середньої твердості за Вікерсом (HV) як функції мольної частки карбіду вольфраму (x_W) у твердих розчинах (Ti,W)C ілюструє рис. 3. Коефіцієнт Пуассона демонструє незначне зростання зі збільшенням x_W , і досягає піку 0,281 за $x_W = 1$ для чистого WC. Ця тенденція відображає композиційні зміни в характері зв'язку від переважно зв'язків Ti–C до W–C, що сприяє збільшенню ізотропної стисливості. Навпаки, середнє значення HV демонструє нелінійну реакцію і досягає піку за $x_W = 0,33$ зі значенням ~ 33 ГПа, після чого знижується до 24 ГПа за $x_W = 1$. Це свідчить про те, що хоча проміжні склади виграють від твердорозчинного зміцнення, домінування зв'язків W–C у чистому WC зменшує твердість через пов'язану з цим збільшену пластичність.

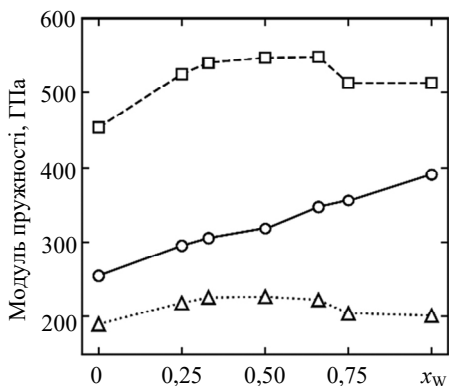


Рис. 2. Концентраційна залежність модулів пружності B (○), E (□), G (Δ) твердих розчинів $Ti_{1-x}W_xC$, розрахована за наближенням ВРХ.

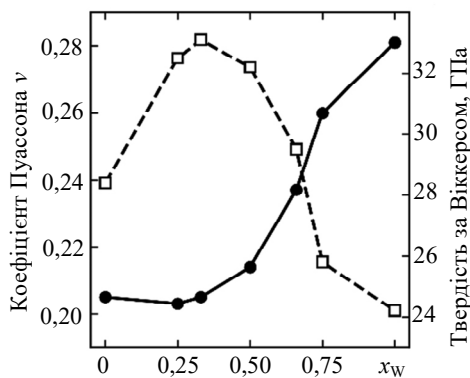


Рис. 3. Концентраційна залежність коефіцієнта Пуассона ν (●) та середньої твердості за Вікерсом HV (□) для твердих розчинів $Ti_{1-x}W_xC$.

Тенденції зміни твердості, які спостерігали, узгоджуються з літературними даними [35], де повідомляли про пікову твердість ~ 24 – 25 ГПа для щільної, беззв'язкової кераміки WC за звичайних умов, що пояснюється їхньою високою щільністю та обмеженим ростом зерен. Більше того, твердість чистої кераміки WC за підвищених температур також наближається до ~ 25 ГПа, тоді як твердість чистого TiC залишається нижчою (~ 19 ГПа) за аналогічних умов. Проміжні склади (Ti,W)C виграють як від дрібнозернистої мікроструктури, так і від синергетичного ефекту зв'язків Ti та W, що призводить до вищої твердості порівняно з окремими компонентами [36].

Зв'язок між тиском Коші (P_c) та параметром Клейнмана (ζ) як функція мольної частки карбіду вольфраму (x_W) розкриває критичні відомості про

природу зв'язку та механізми деформації в твердих розчинах (Ti,W)C. Ці параметри (рис. 4), демонструють контрастні тенденції, що відображають складну взаємодію ковалентних та металічних характеристик зв'язку у разі зміни x_W .

Тиск Коші P_c , демонструє немонотонну тенденцію зі збільшенням x_W . Зі значення $P_c = -58,4$ ГПа для чистого TiC ($x_W = 0$), P_c стає все більш негативним і досягає мінімуму ($-74,4$ ГПа) за $x_W = 0,33$. Це вказує на виражене домінування ковалентно-подібного зв'язку в проміжних складах, ймовірно, через синергетичне зміцнення зв'язків Ti–C та W–C. За межами $x_W = 0,33$, P_c починає зростати і переходять до позитивних значень за вищих x_W з $P_c = 37,8$ ГПа для чистого WC ($x_W = 1$). Позитивний P_c у цих складах відображає зсув у бік металічно-подібного зв'язку, типового для характеристик зв'язку WC. Ця еволюція P_c підкреслює можливість налаштування природи зв'язку твердих розчинів (Ti,W)C через зміну вмісту вольфраму. Параметр Клейнмана ζ , демонструє комплементарну тенденцію і надає подальше уявлення про механізми деформації. Спочатку $\zeta = 0,44$ за $x_W = 0$, що вказує на домінування деформації валентних кутів у чистому TiC. Зі збільшенням x_W , ζ зменшується до мінімуму (0,37) близько до $x_W = 0,5$, що додатково свідчить про структурну анізотропію, пов'язану з напрямленим ковалентним зв'язком. За цією точкою ζ зростає і досягає піку 0,53 за $x_W = 0,8$, перш ніж трохи зменшитися до 0,45 за $x_W = 1$. Зростання ζ за високих x_W вказує на перехід до домінування розтягування зв'язків, що узгоджується з більш ізотропною природою металічних зв'язків WC. Спостережувані тенденції в P_c та ζ підкреслюють подвійність механічних властивостей твердих розчинів (Ti,W)C. Сильно негативні значення P_c у проміжних складах у поєднанні з нижчим ζ свідчать про підвищену твердість та крихкість через перевагу ковалентного зв'язку. Навпаки, позитивний P_c та вищий ζ у багатих на WC складах відповідають покращеній пластичності, що робить ці матеріали більш придатними для застосувань, які вимагають в'язкості.

Зміна швидкості поздовжньої хвилі, швидкості поперечної хвилі та температури Дебая як функцій мольної частки вольфраму (x_W) у твердих розчинах (Ti, W)C представлена на рис. 5. Це дає уявлення про пружну та термодинамічну поведінку матеріалу і відображає вплив включення вольфраму на механічні та коливальні характеристики твердих розчинів.

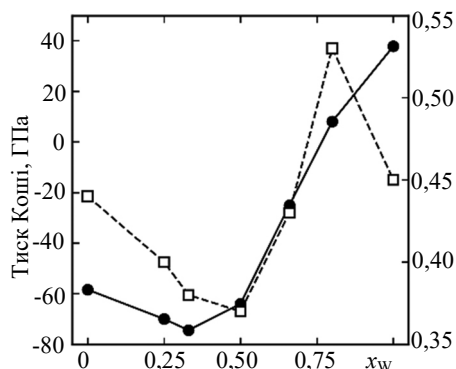


Рис. 4. Концентраційна залежність тиску Коші (●) та параметра Клейнмана (□) для твердих розчинів $Ti_{1-x}W_xC$.

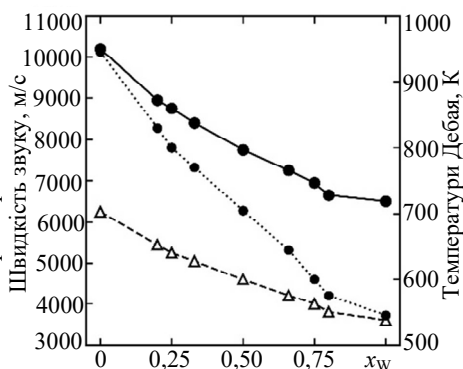


Рис. 5. Концентраційна залежність швидкості поздовжньої хвилі v_l (—●—), швидкості поперечної хвилі v_t (·····●·····) та температури Дебая (Θ_D) для твердих розчинів $Ti_{1-x}W_xC$.

Швидкість поздовжньої хвилі демонструє систематичне зниження з ~ 10200 м/с для чистого TiC ($x_W = 0$) до 6500 м/с для чистого WC ($x_W = 1$). Це монотонне зменшення свідчить про ослаблення жорсткості матеріалу в поздовжньому напрямку, що безпосередньо пов'язано із заміщенням легших атомів титану на важчі атоми вольфраму. Більша атомна маса вольфраму в поєднанні з пов'язаними змінами в жорсткості зв'язку сповільнює поширення пружних хвиль через матеріал. Подібну тенденцію спостерігають для швидкості поперечної хвилі, яка зменшується з 6200 м/с за $x_W = 0$ до 3500 м/с за $x_W = 1$. Поперечна швидкість відображає зсувну жорсткість матеріалу, яка зменшується зі збільшенням вмісту вольфраму. Це зниження корелює з модулями зсуву твердого розчину і підкреслює вплив атомної маси та міцності зв'язку на зсувну реакцію матеріалу.

Температура Дебая стабільно знижується з 942 K для чистого TiC до 544 K для чистого WC. Ця властивість, нерозривно пов'язана зі швидкостями пружних хвиль та атомними масами, характеризує коливальні характеристики ґратки. Введення вольфраму з його вищою атомною масою пом'якшує коливальні моди матеріалу, що призводить до нижчої температури Дебая. Ця тенденція означає знижену здатність матеріалу проводити тепло за допомогою фононів зі збільшенням вмісту вольфраму. Спостережувані тенденції у швидкостях поздовжніх та поперечних хвиль та температурі Дебая в сукупності підкреслюють вплив включення вольфраму на механічні та теплові властивості твердого розчину (Ti,W)C. Одночасне зниження цих властивостей відображає зменшення жорсткості ґратки та збільшення атомної маси, що в сукупності впливає як на пружну, так і на коливальну поведінку.

Електронні властивості

Аналіз густини станів (ГС) та парціальної густини станів (ПГС) для TiC, WC та кластера $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, що представляє твердий розчин з найвищою твердістю (рис. 6), розкриває складну взаємодію між ковалентним та металічним зв'язком, яка визначає їхні механічні властивості.

ГС (див. рис. 6, а) TiC характеризується гострими піками поблизу рівня Фермі, де переважно домінують орбіталі $d(Ti)$ та $p(C)$. Сильна гібридизація між цими станами, що спостерігають в енергетичному діапазоні від -6 до 0 еВ, підкреслює міцний ковалентний зв'язок між атомами Ti та C. Цей зв'язок призводить до високої жорсткості та значної твердості, оскільки електронна густина локалізована у зв'язуючих орбіталях, що протидіють деформації. Однак домінування ковалентних взаємодій обмежує пластичність і робить TiC крихким. Локалізований характер станів $p(C)$ додатково посилює жорсткість зв'язку і сприяють стійкості TiC до стиснення та зносу.

Електронна структура WC має ширший розподіл станів (див. рис. 6, б), де орбіталі $d(W)$ роблять значний внесок у всьому енергетичному спектрі, особливо навколо рівня Фермі. На відміну від TiC, металічна природа зв'язку WC очевидна з його делокалізованих електронних станів, що забезпечують кращу пластичність та в'язкість. Перекриття між орбіталями $d(W)$ та $p(C)$ охоплює діапазон від -8 до 2 еВ, що вказує на слабший ковалентний зв'язок порівняно з TiC. Це призводить до нижчої твердості, але більшої в'язкості та теплопровідності, що робить WC придатним для застосувань, які вимагають стійкості до механічної та термічної втоми.

Кластер $Ti_{0,67}W_{0,33}C$ демонструє унікальний профіль ГС (див. рис. 6, в), який поєднує риси як TiC, так і WC. Орбіталі $d(Ti)$ та $d(W)$ мають значну гібридизацію, особливо поблизу рівня Фермі, що зміцнює ковалентний зв'язок у ґратці. Ця гібридизація зменшує напруження в ґратці та підвищує

твердість, до рівня, що перевищує твердість WC, але зберігає водночас ступінь в'язкості, недосяжний у чистому TiC. Широкий діапазон ГС (від -8 до 2 еВ) демонструє внески як ковалентного, так і металічного зв'язку, і створює збалансовані механічні властивості. Стани $p(C)$, зберігають свою локалізацію та ефективно взаємодіють з d -станами Ti та W.

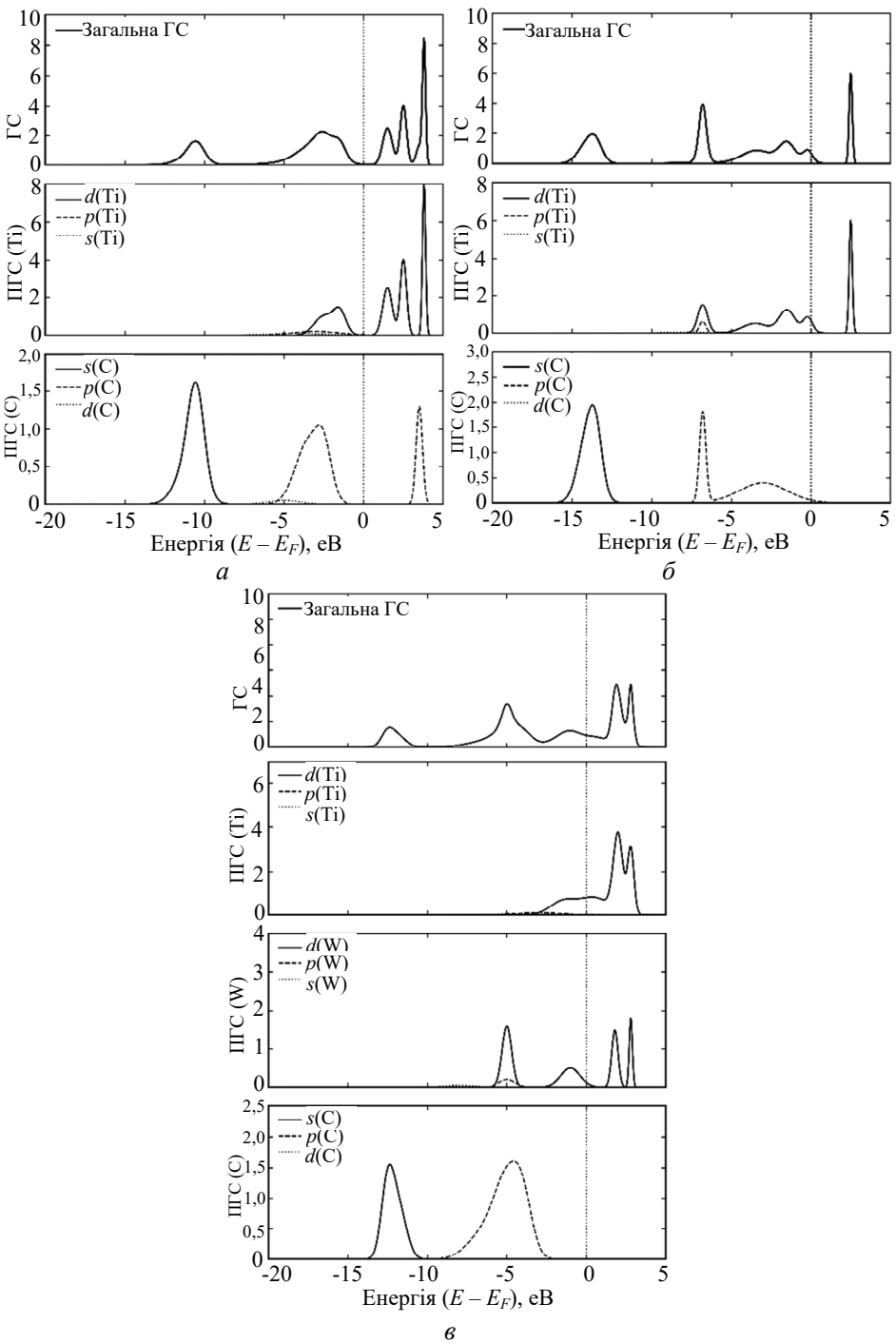


Рис. 6. ГС та ПГС: TiC (а), WC (б), кластер Ti_{0,67}W_{0,33}C (в).

Тенденції, що спостерігають в ГС та ПГС, безпосередньо корелюють з механічними властивостями цих матеріалів. TiC, з вираженим ковалентним зв'язком, досягає вищої твердості, але за рахунок крихкості. WC, з його металічним зв'язком, має виняткову в'язкість та пластичність, що робить його ідеальним для динамічних середовищ. $Ti_{0,67}W_{0,33}C$ поєднує ці крайнощі і забезпечує синергетичну комбінацію твердості та в'язкості. Гібридизований зв'язок у твердому розчині також покращує термічну стабільність та електронну провідність, що робить його перспективним кандидатом для високопродуктивних різальних інструментів та зносостійких матеріалів.

Функція локалізації електронів (ФЛЕ) дає уявлення про природу зв'язку та її наслідки для механічних властивостей TiC, WC та кластера $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, як показано на рис. 7. Розподіли ФЛЕ підкреслюють взаємодію ковалентного та металічного зв'язку, що визначає унікальну механічну поведінку цих матеріалів.

У TiC (див. рис. 7, а) ФЛЕ виявляє високо локалізовану електронну густину між атомами Ti та C, зі значеннями, що наближаються до 1. Ця сильна локалізація відображає перевагу ковалентного зв'язку, який відповідає за високу твердість TiC, оскільки жорстка мережа зв'язків протистоїть деформації. Однак ця сильна ковалентна взаємодія також призводить до властивої крихкості, оскільки відсутність делокалізованих електронів зменшує здатність матеріалу розсіювати механічні напруження. Навпаки, ФЛЕ для WC (див. рис. 7, б) демонструє більш делокалізовану електронну густину зі значеннями в діапазоні від 0,550 до 0,775. Цей розподіл вказує на зсув у бік металічного зв'язку, де делокалізація електронів підвищує пластичність та в'язкість матеріалу. Зв'язки W–C менш локалізовані, ніж зв'язки Ti–C, що дозволяє WC витримувати більшу пластичну деформацію під механічним навантаженням. Ця властивість, що покращує в'язкість, зменшує твердість WC порівняно з TiC, оскільки делокалізовані електрони менш ефективні в опорі локалізованій деформації.

ФЛЕ для кластера, що представляє твердий розчин, $Ti_{0,67}W_{0,33}C$ (див. рис. 7, в), демонструє гібридизовану природу зв'язку та поєднує риси як TiC, так і WC. Зв'язки Ti–C демонструють значну локалізацію електронів, тоді як зв'язки W–C показують делокалізацію, подібну до WC. Це унікальне розташування зв'язків оптимально збалансовує твердість та в'язкість, де локалізовані зв'язки Ti–C сприяють структурній жорсткості, а делокалізовані зв'язки W–C покращують пластичність. Отримана синергія може мінімізувати напруження в ґратці та підвищити механічну універсальність $Ti_{0,67}W_{0,33}C$.

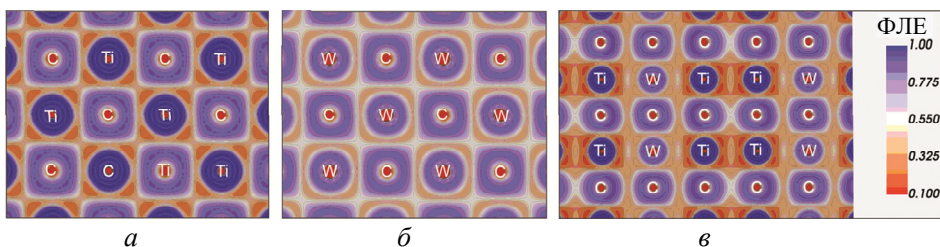


Рис. 7. ФЛЕ: TiC (а), WC (б), кластер $Ti_{0,67}W_{0,33}C$ (в).

Графіки деформаційної густини для TiC, WC та кластера $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, показані на рис. 8, надають важливі відомості про перерозподіл електронного заряду внаслідок хімічного зв'язку.

У TiC (див. рис. 8, а) деформаційна густина демонструє висококонцентрований перерозподіл електронного заряду між атомами Ti та C, з максимальними значеннями деформаційної густини, що перевищують $0,70 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Ця

висока локалізація заряду вказує на домінування ковалентного зв'язку, де електрони сильно спільні між Ti та C. Поляризований заряд навколо атомів C, спрямований до Ti, зміцнює зв'язки Ti–C, що призводить до високої (~ 24 ГПа) твердості. Однак ця сильна локалізація зменшує здатність матеріалу до пластичної деформації та сприяє властивій йому крихкості. Для WC (див. рис. 8, б) деформаційна густина показує ширший і менш інтенсивний перерозподіл заряду між атомами W та C, з піковими значеннями $0,40\text{--}0,50$ е/Å³. Ця зменшена локалізація відображає більший внесок металічного зв'язку, де електрони більш делокалізовані. Ці характеристики узгоджуються з його нижчою (~ 20 ГПа) твердістю порівняно з TiC. У кластері Ti_{0,67}W_{0,33}C (див. рис. 8, в) карта деформаційної густини поєднує риси як TiC, так і WC. Зв'язки Ti–C демонструють локалізований перерозподіл заряду з деформаційними густинами, що досягають $\sim 0,65$ е/Å³, та зберігає міцність ковалентного зв'язку. Одночасно зв'язки W–C демонструють більш делокалізований розподіл зі значеннями $\sim 0,45$ е/Å³, що додає металічну складову до зв'язку. Ця гібридизована природа зв'язку збалансовує механічні властивості.

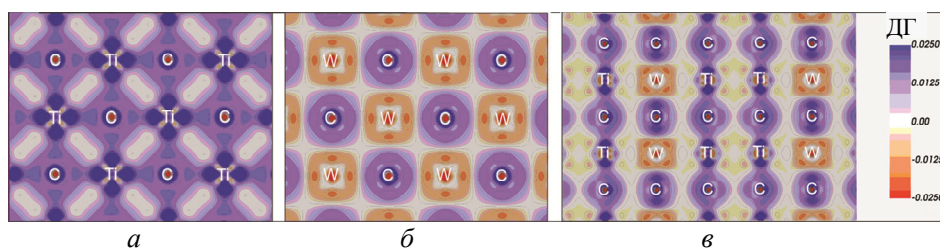


Рис. 8. Деформаційна густина: TiC (а), WC (б), кластер Ti_{0,67}W_{0,33}C (в).

Зведений градієнт густини (ЗГГ), показаний на рис. 9, дає уявлення про природу зв'язку та нековалентних взаємодій у цих матеріалах.

Для TiC (див. рис. 9, а) значення ЗГГ виділяють сильно локалізовані області зв'язку між атомами Ti та C, що характеризуються низькими значеннями ЗГГ. Ці області відповідають ковалентним взаємодіям, про що свідчить висока електронна густина та мінімальні градієнти густини. Ця локалізація спричиняє виникнення жорсткої мережі зв'язків, що сприяє структурній твердості TiC та його стійкості до деформації. Однак відсутність значних незв'язуючих областей у профілі ЗГГ корелює з обмеженою здатністю TiC розсіювати механічне напруження, що робить його крихким.

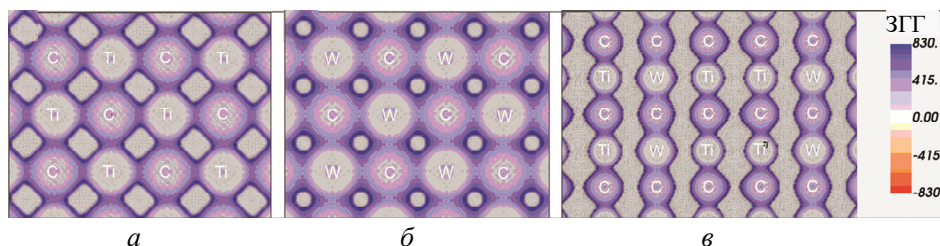


Рис. 9. ЗГГ: TiC (а), WC (б), кластер Ti_{0,67}W_{0,33}C (в).

У WC (див. рис. 9, б) графік ЗГГ виявляє ширші та менш локалізовані області зв'язку з відносно високими значеннями ЗГГ. Ці вищі значення ЗГГ вказують на суміш ковалентного та металічного зв'язку, де делокалізовані електрони сприяють в'язкості та пластичності WC. Крім того, наявність помірних незв'язуючих областей взаємодії на карті ЗГГ відповідає здатності матеріалу

ефективніше поглинати напруження, навіть у динамічних умовах. Це пояснює знижену твердість WC порівняно з TiC, але значно покращену стійкість до руйнування. Для кластера $Ti_{0,67}W_{0,33}C$ (див. рис. 9, в) графік ЗГГ поєднує риси як TiC, так і WC. Зв'язки Ti–C демонструють низькі значення ЗГГ, що узгоджується з сильним ковалентним зв'язком, тоді як області W–C показують дещо вищі значення ЗГГ, що свідчить про делокалізовані металічні взаємодії. Крім того, твердий розчин демонструє більш виражені області нековалентних взаємодій навколо атомів W та збільшує гнучкість ґратки та розсіювання напружень. Ця гібридна природа зв'язку мінімізує напруження в ґратці, збалансовує жорсткість та пластичність і сприяє механічній універсальності матеріалу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для експериментальної перевірки результатів обчислення твердості твердого розчину залежно від вмісту карбіду вольфраму в карбіді титану було виготовлено твердий розчин з номінальним складом, що відповідає складу $Ti_{0,6}W_{0,4}C$. Вибір даного складу зумовлений результатами розрахунків методом РК та ТФГ, які передбачають максимум твердості для проміжних складів у діапазоні мольної частки вольфраму $x_W \approx 0,33-0,4$.

Виготовлення твердого розчину

Вихідний порошок складного титановольфрамового карбіду (Ti,W)C для виготовлення великих полікристалів (Ti,W)C було синтезовано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України газозфазним методом у метановодневому середовищі за технологією, наведеною у [37]. Вміст зв'язаного та вільного вуглецю в порошку карбіду визначали газоабсорбційним методом, який становив 10,4 % (за масою) зв'язаного вуглецю та не більше 0,05 % (за масою) вільного вуглецю, у разі теоретично розрахованого зв'язаного вуглецю 10,5 % (за масою). Спінання полікристалів проводили вільним спіканням за температури 2200 °C.

Рентгенофазовий аналіз

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) спеченого твердого розчину, було проведено із використанням дифрактометру Shimadzu XRD-7000 у фільтрованому $CuK\alpha$ випромінюванні із подальшим обробкою дифрактограм методом Рітвельда інтегрованого у програмне забезпечення Match. Дослідження проводили на базі Центру колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія нанотехнологій для матеріалознавства, енергетики та медицини” (Карпатський національний університет ім. Василя Стефаника).

Результати РФА твердого розчину (Ti,W)C представлено на рис. 10. На дифрактограмі спостерігали набір вузьких та інтенсивних дифракційних максимумів, що свідчить про високий ступінь кристалічності матеріалу. Всі зафіксовані рефлекси були однозначно проіндексовані у ґранецентрованої кубічній (ГЦК) ґратці, що відповідає структурі типу NaCl (просторова група $Fm \bar{3} m$).

Основний, найінтенсивніший пік, розташований при куті $2\theta \approx 36^\circ$, відповідає відбиттю від кристалографічної площини (111). Інші значущі рефлекси при $2\theta \approx 42^\circ$, 61° , 73° та 77° були ідентифіковані як відбиття від площин (200), (220), (311) та (222) відповідно. Наявність лише рефлексів, характерних для ГЦК-структури, та відсутність піків, що могли б належати вихідним компонентам чи іншим фазам (наприклад, гексагональному WC), підтверджує формування однофазного твердого розчину.

На основі положення рефлексу (111) було розраховано параметр елементарної комірки, який склав $a \approx 4,31 \text{ \AA}$. Отримане значення є проміжним між параметрами ґратки чистого TiC ($a \approx 4,328 \text{ \AA}$) та високотемпературної кубічної модифікації WC ($a \approx 4,22 \text{ \AA}$), що узгоджується з правилом Вегарда і додатково підтверджує утворення твердого розчину заміщення (Ti, W)C. Висока інтенсивність та мала ширина піків вказують на великий середній розмір кристалітів та низький рівень мікрореформацій у структурі.

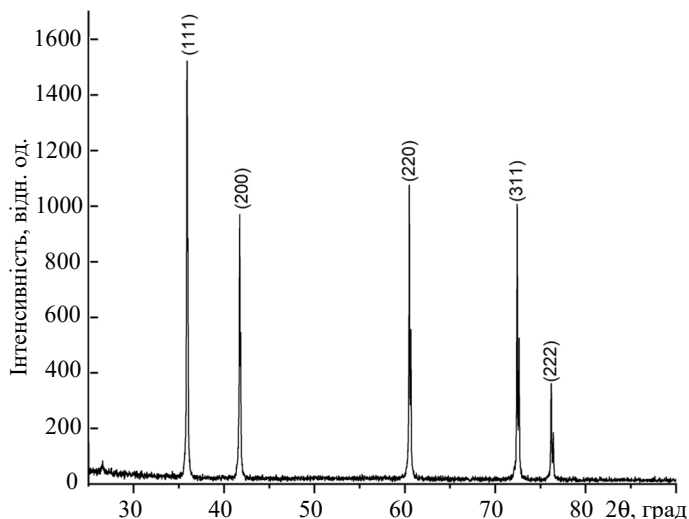


Рис. 10. Дифрактограма полікристалів синтезованого твердого розчину $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$.

Отже, результати РФА переконливо демонструють успішний синтез однофазного, високотемпературного твердого розчину (Ti,W)C з кубічною структурою типу NaCl.

Мікроструктурні дослідження

Мікроструктуру твердого розчину $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$ досліджували з використанням методів оптичної та/або сканувальної електронної мікроскопії. Аналіз мікроструктурних зображень показав однорідну мікроструктуру без ознак макроскопічної фазової сегрегації або видимих включень вторинних фаз.

Зерна характеризуються відносно рівномірним розподілом по об'єму матеріалу, що свідчить про ефективне формування твердого розчину та відсутність локальних зон збагачення окремими компонентами. Така мікроструктура є сприятливою для реалізації механізмів твердорозчинного зміцнення та забезпечує коректність інтерпретації результатів вимірювання механічних властивостей.

Визначення мікротвердості

Механічні властивості отриманого матеріалу оцінювали за допомогою вимірювання мікротвердості за Віккерсом. Вимірювання мікротвердості здійснювали на синтезованих гранулах (рис. 11), що були закріплені в нікелевій зв'язці насиченої по 12,2 % (ат.) вольфрамом та вуглецем (рис. 12, а). Зразки шліфували та полірували загальноприйнятими методами. Випробування проводили за фіксованого навантаження 150 г з використанням серії відбитків, рівномірно розподілених по поверхні гранули (Ti, W)C. Значення мікротвердості визначали як середнє арифметичне за результатами декількох вимірювань.

Відбитки мають чітко окреслену форму (див. рис. 12, б) з характерними радіальними тріщинами, що розходяться від його сторін та кутів. Така морфо-

логія є типовою для надтвердих керамічних матеріалів із крихким механізмом руйнування. Наявність прямих, добре виражених тріщин свідчить про високий рівень локальних напружень, які перевищують тріщиностійкість зерна під час індентування.

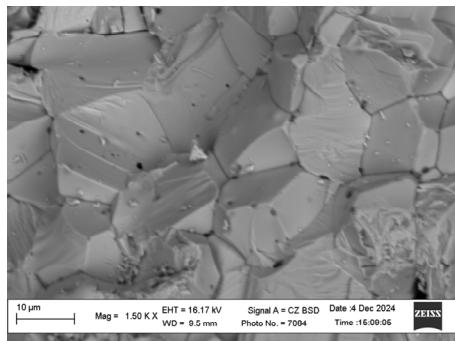
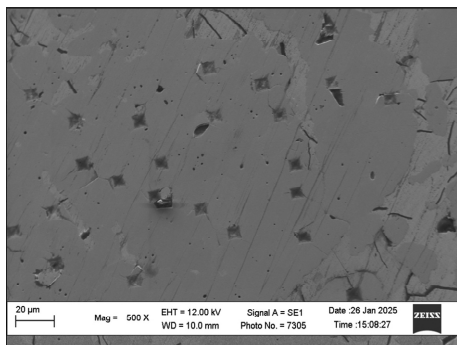
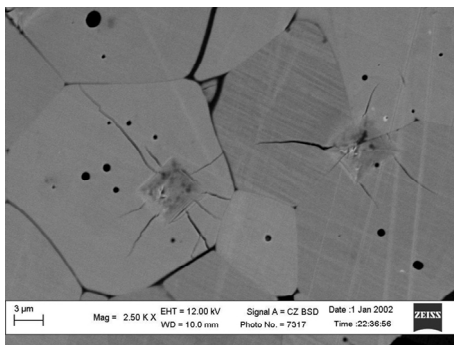


Рис. 11. Мікроструктура синтезованого твердого розчину $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$.



a



б

Рис. 12. Відбиток мікротвердості за Віккерсом на поверхні твердого розчину $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$ за різного збільшення.

Поверхня зерна навколо відбитка є відносно однорідною (див. рис. 12, б), без ознак пластичної течії, що підтверджує домінування пружно-крихкої деформації. У середині зерна відсутні міжзернові межі, тому зафіксовані тріщини мають внутрішньозерновий характер. Загалом спостережувані відбитки індентора відповідають високій мікротвердості $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ та його обмеженій здатності до релаксації напружень через пластичну деформацію.

Виміряне значення мікротвердості для складу $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$ відповідає 33 ГПа та добре узгоджується з теоретично прогнозованим максимумом твердості для проміжних складів $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ та підтверджує ефективність твердорозчинного зміцнення, передбаченого ТФГ- та РК-розрахунками.

ПОРІВНЯННЯ ТЕОРІЇ ТА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримані експериментальні результати добре узгоджуються з даними обчислювального дослідження, проведеного з використанням теорії функціонала густини та методу розширення кластерів. Зокрема, фазова стабільність твердого розчину $\text{Ti}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{C}$, підтверджена результатами рентгенофазового аналізу, відповідає прогнозам СЕ-моделювання, яке передбачає термодинамічну перевагу проміжних складів у системі TiC-WC .

Зміщення дифракційних максимумів у бік більших міжплощинних відстаней порівняно з TiC свідчить про ефективне заміщення атомів титану атомами вольфраму в ґратці типу NaCl, що відповідає обчислювально передбаченому механізму формування твердого розчину заміщення. Відсутність вторинних фаз експериментально підтверджує результати розрахунків, згідно з якими енергетично вигідним є формування однофазних (Ti,W)C твердих розчинів у розглянутому інтервалі складів.

Експериментально виміряна мікротвердість за Віккерсом для складу $Ti_{0,6}W_{0,4}C$ знаходиться у діапазоні, близькому до теоретично прогнозованих значень твердості для складів з мольним співвідношенням компонентів $x_W \approx 0,33-0,4$. Це підтверджує зроблений на основі аналізу електронної структури висновок про синергетичний внесок ковалентних зв'язків Ti–C та більш металічного характеру зв'язків W–C, що забезпечує ефективне твердорозчинне зміцнення без різкого зниження пластичності.

Отже, експериментальні дані підтверджують коректність використаного обчислювального підходу для прогнозування фазової стабільності та механічних властивостей твердих розчинів у системі TiC–WC. Поєднання ТФГ- та РК-моделювання з експериментальною верифікацією демонструє ефективну стратегію розробки нових карбідних матеріалів з керованими властивостями для інженерних застосувань.

ВИСНОВКИ

Продемонстровано потенціал твердих розчинів (Ti,W)C як передових інженерних матеріалів із заданими властивостями для відповідальних застосувань. Обчислювальне дослідження з використанням теорії функціонала густини та методу розширення кластерів надало важливі відомості про структурні, механічні та електронні властивості цих матеріалів.

Аналіз фазової стабільності $Ti_{0,5}W_{0,5}C$ виявив, що це найбільш стабільний склад, в якому відбувається оптимальна взаємодія атомів Ti, W і C. Механічні випробування показали, що проміжні склади, такі як $Ti_{0,67}W_{0,33}C$, досягають вищої (~ 33 ГПа) твердості завдяки синергетичному ефекту ковалентних зв'язків Ti–C та металічних зв'язків W–C та мають оптимальний баланс жорсткості та пластичності. Аналіз його електронної структури висвітлює гібридизовані характеристики зв'язків, що сприяють підвищенню механічній стійкості та термічній стабільності цих твердих розчинів. Крім того, тенденції зміни пружних та коливальних властивостей виявили вплив включень вольфраму на збільшення об'ємного модуля пружності, зменшення теплопровідності та можливість отримання необхідних властивостей.

Ці результати створюють основу для розробки високоефективних матеріалів для механічної обробки, зносостійких покриттів та конструкційних застосувань.

ФІНАНСУВАННЯ

Це дослідження було частково підтримано науково-дослідним проектом Міністерства освіти і науки України 0123U101858 “Розробка матеріалів для нанесення зносо- та ударостійких покриттів у системі “високомарганцева сталь–тугоплавкі сполуки” методом електродугового наплавлення”.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що Володимир Туркевич, співавтор цього рукопису, є головним редактором журналу “Journal of Superhard Materials”. Цей потен-

ційний конфлікт інтересів був розкритий редакції для забезпечення незалежного та неупередженого процесу рецензування.

ПОДЯКА

Автори вдячні Міністерству освіти і науки України за грант на реалізацію проєктів 0121U109591 та 0122U002082.

O. O. Matviichuk¹, P. M. Prysyazhnyuk², V. Kotsyubynsky³,
V. V. Tataryn³, L. Ya. Ropyak², I. V. Savchuk¹, V. Z. Turkevych¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,

Ivano-Frankivsk, Ukraine

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,

Ivano-Frankivsk, Ukraine

First-principles study of the mechanical properties of (Ti,W)C
solid solutions

Phase stability, mechanical properties, and electronic structure of (Ti,W)C solid solutions were systematically investigated using density functional theory and the cluster expansion method. Compositional variations and their impact on material performance were examined. The results reveal that $Ti_{0.5}W_{0.5}C$ exhibits superior thermodynamic stability, whereas intermediate compositions such as $Ti_{0.67}W_{0.33}C$ achieve peak hardness (~ 33 GPa) due to the synergistic interplay between Ti–C covalent bonds and W–C metallic bonds. Electronic structure analysis highlights the hybridized bonding character, which imparts mechanical resilience and thermal stability. Tungsten incorporation exerts a pronounced influence on elastic and vibrational properties, enhances the bulk modulus, and enables precise tailoring of material characteristics. These findings provide a robust scientific foundation for the design of high-performance materials intended for cutting tools, wear-resistant coatings, and structural applications.

Keywords: titanium carbide; tungsten carbide; solid solutions; phase stability; mechanical properties; electronic structure; cluster expansion.

1. Jonsson S. Assessment of the Ti–W–C System and Calculations in the Ti–W–C–N System. *Int. J. Mater. Res.* 1996. Vol. 87. P. 788–795. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-871009>
2. Sara R.V. Phase equilibria in the system tungsten-carbon. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. Vol. 48. P. 251–257. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14731.x>
3. Park S., Jung J., Kang S., Jeong B.W., Lee C.-K., Ihm J. The carbon nonstoichiometry and the lattice parameter of $(Ti_{1-x}W_x)C_{1-y}$. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 1519–1526. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.022>
4. Prokopiv M.M. Formation of inclusions of elongated shape of a new phase W 2.3 TiC 2.6 in the structure of the WC–(Ti,Ta,W)–Co group cemented carbide after its solid-state annealing. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 4. P. 40–48. DOI: 10.3103/S1063457622040074
5. Mas-Guindal M.J., Contreras L., Turrillas X., Vaughan G.B.M., Kvik Å., Rodríguez M.A. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC–WC composite materials. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 419. P. 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.079>
6. Lutsak D.L., Prysyazhnyuk P.M., Karpash M.O., Pylypiv V.M., Kotsyubynsky V.O. Formation of structure and properties of composite coatings TiB₂–TiC–Steel obtained by overlapping of electric-arc surfacing and self-propagating high-temperature synthesis. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2016. Vol. 38. P. 1265–1278. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1265>
7. Yuan Y., Wu H., You M., Li Z., Zhang Y. Improving wear resistance and friction stability of FeNi matrix coating by in-situ multi-carbide WC–TiC via PTA metallurgical reaction. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 378, art. 124957. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124957>
8. Foong L.K., Jume B.H., Xu C. Densification behavior and mechanical properties of hot-pressed TiC–WC ceramics. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 28316–28323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.335>

9. Chen K., Bielawski M. Ab initio study on fracture toughness of $\text{Ti}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{C}$ ceramics. *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 9713–9716. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1930-1>
10. Zhao X., Zhuo Y., Liu S., Zhou Y., Zhao C., Wang C., Yang Q. Investigation on WC/TiC interface relationship in wear-resistant coating by first-principles. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 305. P. 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.025>
11. Song G.-M., Wang Y.-J., Zhou Y. Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2003. Vol. 21. P. 1–12. [https://doi.org/10.1016/s0263-4368\(02\)00105-1](https://doi.org/10.1016/s0263-4368(02)00105-1)
12. Dang D.Y., Fan J.L., Gong H.R. Thermodynamic and mechanical properties of TiC from ab initio calculation. *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116. <https://doi.org/10.1063/1.4890307>
13. Filimonenko V., Pivovarov L. K. Tungsten carbide with an FCC lattice. *Metal Sci. Heat Treat.* 1968. Vol. 10. P. 732–732. DOI: 10.1007/BF00652854
14. Cao Z., Jin N., Ye J., Zhuang D., Liu Y. A first principles investigation on the solid solution behavior of transition metal elements (W, Mo, Ta, Cr) in $\text{Ti}(\text{C,N})$. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2021. Vol. 99, art. 105605. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105605>
15. Jang J.H., Lee C.-H., Heo Y.-U., Suh D.-W. Stability of (Ti, M)C (M=Nb,V, Mo and W) carbide in steels using first-principles calculations. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.09.051>
16. Connolly J.W.D., Williams A.R. Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 27. P. 5169–5172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5169>
17. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133
18. Prysyazhnyuk P., Shlapak Li., Semyanyk I., Kotsyubynsky V., Troshchuk L., Korniy S., Artym V. Analysis of the effects of alloying with Si and Cr on the properties of manganese austenite based on AB INITIO modelling. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2020. Vol. 6. P. 28–36. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217281>
19. Hafner J., Kresse G. The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dynamic, and Electronic Properties of Materials. *Properties of Complex Inorganic Solids*. Springer US, 1997. P. 69–82.
20. Furness J.W., Kaplan A.D., Ning J., Perdew J.P., Sun J. Accurate and numerically efficient r2SCAN meta-generalized gradient approximation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11. P. 8208–8215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02405>
21. Van de Walle A., Asta M., Ceder G. The alloy theoretic automated toolkit: A user guide. *Calphad.* 2002. Vol. 26. P. 539–553. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)80006-2)
22. Van de Walle A., Tiwary P., de Jong M., Olmsted D.L., Asta M., Dick A., Shin D., Wang Y., Chen L.-Q., Ceder G. Efficient Stochastic Generation of Special Quasirandom Structures. *Calphad.* 2013. Vol. 42. P. 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.06.006>
23. Savin A., Nesper R., Wengert S., Fässler T.F. ELF: The electron localization function. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997. Vol. 36. P. 1808–1832. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
24. Prandini G., Marrazzo A., Castelli I.E., Mounet N. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Comput. Mater.* 2018. Vol. 4. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>
25. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini L., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. Vol. 21, art. 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
26. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A.* 1952. Vol. 65. P. 349–354. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
27. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics.* 2011. Vol. 19, no. 9. P. 1275–1281. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>
28. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 33. P. 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>

29. Teter D.M. Computational alchemy: the search for new superhard materials. *MRS Bull.* 1998. Vol. 23. P. 22–27. <https://doi.org/10.1557>
30. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 126, art. 125109. <https://doi.org/10.1063/1.5113622>
31. Miao N., Tan X., Mao Z., Kuang X. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: a class of hard and refractory materials. *Comp. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50. P. 1559–1566. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.015>
32. Prysyazhnyuk P., Di Tommaso D. The thermodynamic and mechanical properties of earth-abundant metal ternary borides Mo₂(Fe, Mn)B₂ solid solutions for impact-and wear-resistant alloys. *Mater. Adv.* 2023. Vol. 4. P. 3822–3838. DOI: 10.1039/D3MA00313B
33. Wang V., Xu N., Liu J.-C., Tang G., Geng W.T. VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Comp. Phys. Commun.* 2021. Vol. 267. art. 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
34. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Shevchenko V.I., Sinelnichenko A.K., Gorb L., Leszczynski J. Stability and mechanical, thermodynamic and optical properties of WC polytypes and the TiC–WC solid solutions: a first-principles study. *J. Phys. Chem. Solids.* 2023. Vol. 183, art. 111652. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111652>
35. Nino A., Sato S., Sugiyama S., Taimatsu H. Effects of TaC and TiC addition on the microstructures and mechanical properties of binderless WC. *Int. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2019.04.012>
36. Miyoshi A., Hara A. High temperature hardness of WC, TiC, TaC, NbC and their mixed carbides. *J. Jap. Soc. Powder Powder Metall.* 1965. Vol. 12. P. 78–84. <https://doi.org/10.2497/jjspm.12.78>
37. Bondarenko V.P., Pavlotskaya E.G., Martynova L.M., Epik I.V. Advanced technologies of production of cemented carbides and composite materials based on them. *Proc. 15th Int. Plansee Seminar*. Reutte, Austria, 2001. P. 189–204.

Надійшла до редакції 04.03.26

Після доопрацювання 16.03.26

Прийнята до опублікування 18.03.26