МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ

УДК 621.791.92.04
DOI: 10.31471/1993-9965-2024-2(57)-7-14

РОЗРОБЛЕННЯ НОВИХ АРМІВНИХ ФАЗ СИСТЕМИ $MO_2FE_{1-X}CR_XB_2$ ДЛЯ ЗМІЦНЕННЯ РОБОЧИХ ПОВЕРХОНЬ НАФТОГАЗОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Ю. В. Медвідь, В. С. Витвицький, В. І. Гавкалюк, П. М. Присяжнюк*

ІФНТУНГ; 76019, Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15; тел. +380984272629;
e-mail: pavlo.prysiazhniuk@nung.edu.ua

Забезпечення довговічності робочих поверхонь, нафтогазового обладнання, яке експлуатується за умов абразивного зношування, потребує застосування нових матеріалів, які поєднують високу твердість та тріщиностійкість. Найбільш виразно така комбінація властивостей проявляється для тугоплавких сполук перехідних металів, зокрема боридів. У роботі проведено першопринципні розрахунки в рамках теорії функціоналу електронної густини (DFT) властивостей комплексних боридів формульного складу $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$ в рамках теорії функціоналу електронної густини. Для моделювання твердих розчинів було застосовано підхід віртуального кристалічного наближення, де модель твердого розчину забезпечувалась шляхом "змішування" псевдопотенціалів компонентів. Таким чином, було визначено модулі пружності, твердість, тріщиностійкість та температуру Дебая. Крім цього, було проведено оцінку особливостей електронної будови твердих розчинів шляхом визначення густини електронних станів та функції локалізації електронів. Аналіз отриманих даних показує, що у системі Mo_2FeB_2 –Mo_2CrB_2 має місце формування ряду неперервних твердих розчинів, які характеризуються нелійнійною зміною параметрів граток та, відповідно, ступенем тетрагональності. При цьому, пружні модулі Юнга та зсуву твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$ зменшуються в інтервалі $0<x<0.4$ та збільшуються в інтервалі $0.4<x<0.9$, тоді як модуль всебічного стиску залишається на рівні ~ 300 ГПа. Концентраційна залежність твердості, розрахованої за усередненою моделлю, змінюється також нелінійно, зокрема, спостерігається мінімум твердості (~14 ГПа) для розчину $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ та максимум (~26 ГПа) – для розчину $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$. Слід зазначити, що для розчинів із твердістю понад 20 ГПа значення розрахованої тріщиностійкості перевищують 3.8 МПа·м$^{1/2}$, тоді як для розчинів із низькою твердістю тріщиностійкість також є низькою. За результатами порівняльного аналізу було встановлено, що найбільш оптимальним поєднанням властивостей характеризується розчин складу $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$. На основі аналізу особливостей електронної будови було встановлено, що високий рівень властивостей забезпечується зниженням внеску антизв'язуючих станів вище рівня Фермі та, водночас, збільшення внеску pd-гібридизованих орбіталей, що формуються у парах «метал – бор».

Ключові слова: зносотривкість, тугоплавкі бориди, твердість, тріщиностійкість, тверді розчини заміщення, першопринципні розрахунки.

Ensuring the durability of working surfaces in oil and gas equipment operating under abrasive wear conditions requires the use of new materials that combine high hardness and fracture toughness. This combination of properties is most pronounced in refractory compounds of transition metals, particularly borides. In this work, first-principles calculations within the framework of density functional theory (DFT) were performed to study the properties of complex borides with the formula $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$. To model solid solutions, the virtual crystal approximation approach was applied, where the solid solution model was achieved by "mixing" the pseudopotentials of the components. As a result, the elastic moduli, hardness, fracture toughness, and Debye temperature were determined. Additionally, an evaluation of the electronic structure characteristics of the solid solutions was carried out by determining the density of electronic states and the electron localization function. The analysis of the obtained data shows that in the Mo_2FeB_2 – Mo_2CrB_2 system, a series of continuous solid solutions is formed, which are characterized by nonlinear changes in lattice parameters and the corresponding degree of tetragonality.

Meanwhile, the Young's and shear moduli of the $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$ solid solutions decrease in the range of $0<x<0.4$ and increase in the range of $0.4<x<0.9$, while the bulk modulus remains at around ~300 GPa. The concentration dependence of hardness, calculated using an averaged model, also changes nonlinearly, with a minimum hardness (~14 GPa) observed for the solution $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ and a maximum (~26 GPa) for the solution $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$. It should be noted that for solutions with hardness above 20 GPa, the calculated fracture toughness exceeds 3.8 MPa·m$^{1/2}$, while for solutions with lower hardness, fracture toughness is also low. Based on a comparative analysis, it was established that the most optimal combination of properties is exhibited by the solution $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$. The analysis of the electronic structure revealed that the high level of properties is provided by a reduction in the contribution of anti-bonding states above the Fermi level and, simultaneously, an increase in the contribution of pd-hybridized orbitals formed in metal-boron pairs.

Keywords: wear resistance, refractory borides, hardness, fracture toughness, substitutional solid solutions, first-principles calculations.

Вступ

У нафтогазовій галузі на даний час з метою зміцнення та відновлення найбільш широко використовуються матеріали на основі карбідів вольфраму. Однак, враховуючи тенденцію до росту цін на вольфрамову сировину на світовому ринку [1], постає гостра необхідність у пошуку альтернативних матеріалів із співмірним рівнем твердості та зносотривкості. При цьому важливо концентрувати основні ресурси вольфрамових матеріалів у тих галузях, де їх використання є фактично безальтернативними, зокрема у металообробці та оснащенні бурового інструменту. Серед таких матеріалів перспективними є, зокрема, карбіди хрому [2]. Основним недоліком даних матеріалів є те, що вони характеризуються вкрай низькою тріщиностійкістю (менше 2 МПа·м$^{1/2}$) [3]. Таким чином, хром більш раціонально застосовувати, як складову інших тугоплавких сполук із високим рівнем тріщиностійкості. До таких сполук, зокрема, належать складні потрійні бориди просторової групи P4/mbm за участю заліза формульного складу Mo_2MB_2, де M – метал групи заліза [4].

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій

На даний час найбільш вивченим є потрійний борид Mo_2FeB_2. Його використовують для виготовлення керметів методом спікання. Автори [5] проводили дослідження керметів на основі Mo_2FeB_2 із зв'язкою на основі заліза, легованого Ni та Cr. Результати показали, що збільшення вмісту хрому у системі від 2.5 до 12.5 мас. % призводить до суттєвого підвищення твердості від 84 до 90 HRA, однак це супроводжується значним зниженням міцності на згин (від 1800 до 1200 МПа) та тріщиностійкості (від 25 до 12 МПа·м$^{1/2}$). У роботі [6] також було виявлено розчинність Cr у Mo_2FeB_2. При цьому було встановлено, що атоми Cr утворюють розчини за рахунок переважного розчинення у підгратці заліза.

Дослідження, присвячені наноіндентуванню керметів на основі Mo_2FeB_2 із різним вмістом Cr, описано у роботі [7]. Результати показали, що збільшення вмісту Cr у системі від 0 до 12 мас. % призводить до лінійного зростання нанотвердості від 23 до 26 ГПа, що пояснено формуванням твердого розчину $Mo_2(Fe,Cr)B_2$. Підвищений рівень мікротвердості сполук типу Mo_2MB_2 (понад 22 ГПа) було виявлено авторами [8], що дозволило запропонувати мікроскопічну теорію твердості, призначену для її аналітичного розрахунку. Важлива перевага фаз типу Mo_2MB_2 над карбідами хрому та вольфраму полягає у тому, що вони є стабільними під час електродугового наплавлення [9]. Це суттєво розширює область їх практичного застосування.

Таким чином, узагальнення даних літературних джерел показує, що розчинення Cr відбувається переважно у підгратці заліза Mo_2FeB_2 та призводить до росту пружних констант та мікро- та нанотвердості.

Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблеми

На даний час у науковій періодиці практично не наведено теоретичних та експериментальних даних щодо можливості формування твердих розчинів Cr у фазах Mo_2MB_2 у всьому концентраційному діапазоні тож, відповідно, властивості таких розчинів є невідомими. Враховуючи, що при взаємодії Cr із бором формуються стабільні бориди із твердістю понад 20 ГПа, такі як CrB_2, то оцінка властивостей твердих розчинів Cr у боридах просторової групи P4/mbm має теоретичне та практичне значення. Експериментальна оцінка можливості формування таких фаз та твердих розчинів на їх основі пов'язана із трудомісткими технологічними операціями порошкової металургії, тому для такого аналізу раціонально застосовувати підходи дизайну сплавів за методами аналізу в рамках теорії функціоналу електронної густини (DFT).

Формулювання цілей

Метою роботи було забезпечення довговічності робочих поверхонь нафтогазового обладнання, яке експлуатується за умов абразивного зношування, шляхом використання нових матеріалів на основі потрійних боридів та твердих розчинів на їх основі та надання практичних рекомендацій щодо оптимального компонентного складу таких твердих розчинів.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні завдання:

– розробити модель кристалічної структури твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$;

– розрахувати фізико-механічні властивості твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$, важливі із позиції забезпечення зносотривкості;

– проаналізувати особливості електронної будови та встановити її взаємозв'язок із фізико-механічними характеристиками.

Висвітлення основного матеріалу дослідження

Теоретичний аналіз було проведено із використанням *ab initio* коду VASP [10]. Генерацію вхідних файлів та постпроцесорну обробку було здійснено із використанням коду VASPKIT [11]. Для імітації твердих розчинів заміщення було застосовано підхід віртуального кристалічного наближення (VCA) [12], відповідно до якого атоми Cr належали підгратці заліза, а характер взаємодії електронів із ядром визначався усередненням псевдопотенціалів залежно від заданої ваги кожного із елементів. Схему кристалічної структури модельних твердих розчинів наведено на рис. 1.

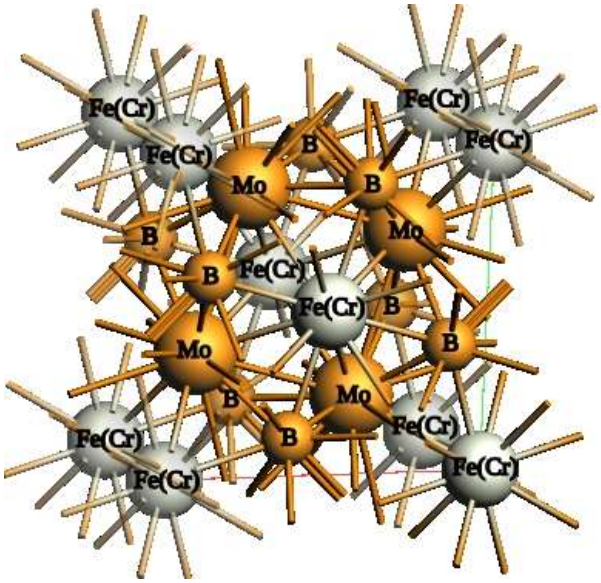


Рисунок 1 – Модельна кристалічна структура твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

Оптимізацію геометрії проводили методом узагальненого градієнтного наближення (GGA) [13] із використанням обмінно-кореляційного функціоналу Педью-Бурке-Ернзенгофа (PBE) [14]. Для інтеграції по першій зоні Бріллюена було проведено її розбиття на сітку 4×4×7 k точок за схемою Монхорста-Пека [15]. Механічні властивості було визначено на основі тензора пружності, розрахованого методом «напруження – деформація», який для тетрагональних боридів має вигляд:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

де C_{11} – пружні константи; при цьому $C_{11}=C_{12}, C_{12}=C_{21}, C_{13}=C_{31}=C_{32}, C_{44}=C_{55}$. Подальший розрахунок модулів пружності проводився із використанням усередненої моделі Фойгта–Ройса–Хілла [16], відповідно до якої модулі всебічного стиску, зсуву та Юнга визначались відповідно за формулами:

$$B=\frac{1}{9}\left(C_{11}+C_{22}+C_{33}\right)+\frac{2}{9}\left(C_{12}+C_{13}+C_{23}\right), \quad (2)$$

$$G=\frac{1}{15}\left(C_{11}+C_{22}+C_{33}-C_{12}-C_{13}-C_{23}\right)+ \\ +\frac{1}{5}\left(C_{44}+C_{55}+C_{66}\right), \quad (3)$$

$$E=\frac{9GB}{G+3B}. \quad (4)$$

Твердість розраховували, як усереднене значення величин, отриманих за п'ятьма методиками [17], [18], [19], [20], [21], а тріщиностійкість – за методикою [18]:

$$K_{IC}=f_{EN}\alpha_o^{\frac{-1}{2}}V_o^{\frac{1}{6}}\left[\zeta(\nu)E\right]^{\frac{3}{2}}, \quad (5)$$

де f_{EN} – емпіричний параметр, який залежить від електронегативності,

α_o – константа, що залежить від типу хімічного зв'язку,

V_o – об'єм, який припадає на 1 атом (Å^3),

$\zeta(\nu)$ – емпірична функція для апроксимації коефіцієнту Пуассона.

Аналіз розрахованих параметрів гратки (рис. 2) показує, що зі збільшенням вмісту Cr у модельному твердому розчині їх зміна є нелінійною, зокрема у діапазоні від 0 до 0.4 X(Cr)

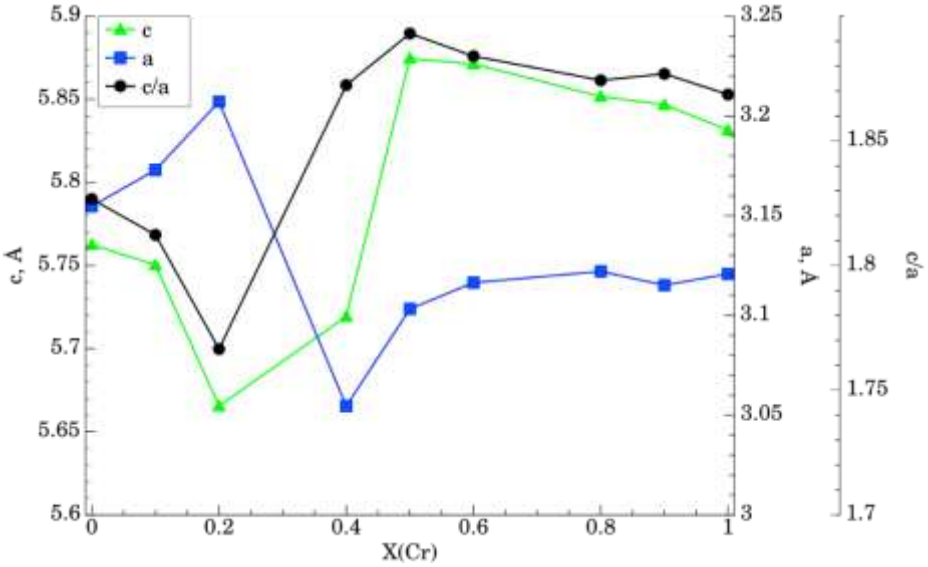


Рисунок 2 – Концентраційна залежність параметрів гратки та тетрагональності у твердих розчинах $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

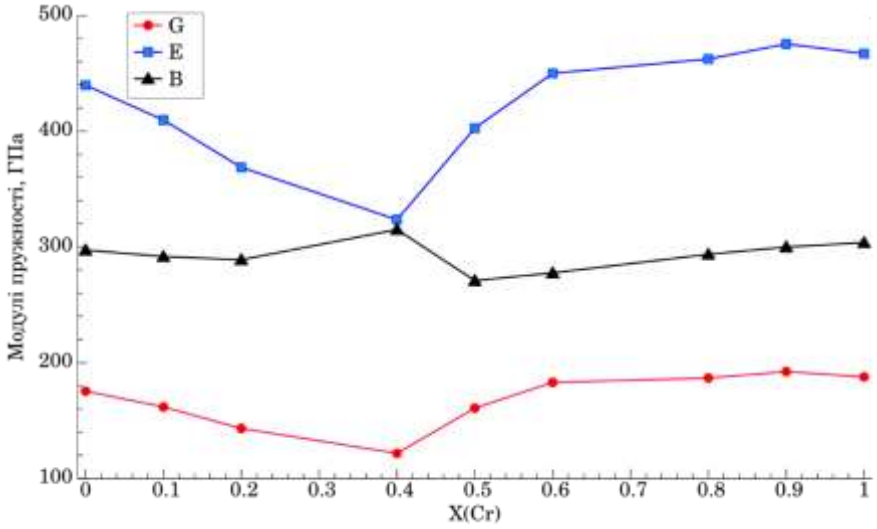


Рисунок 3 – Концентраційна залежність модулів пружності у твердих розчинах $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

спостерігається зменшення параметру *c* та збільшення параметру *a*. Це призводить до зменшення ступеня тетрагональності від 1.8 до 1.75. Такий характер зміни параметрів ґратки у даному діапазоні відбивається на зміні пружних модулів. Так, значення модулів G та E демонструють тенденцію до суттєвого, практично лінійного зниження від ~180 до ~120 ГПа та від ~440 до ~320 ГПа відповідно. Водночас значення модуля B незначно зростають від ~300 до ~320 ГПа. Твердість у даному діапазоні концентрацій також показує тенденцію до суттєвого зниження – від 22 до 14 ГПа, що корелює зі зменшенням температури Дебая від 690 до 550 K, а розчини із концентрацією X(Cr) від 0.1 до 0.4 можна розглядати відповідно до критерію B/G як пластичні матеріали [22]. Підвищення вмісту Cr понад 0.4 призводить до різкого збільшення ступеня тетрагональності (у діапазоні 0.4 – 0.6) та подальшої стабілізації його значень для вмісту 0.6 – 1.0. Параметри c та a при цьому змінюються у вузьких межах 3.10 – 3.12 та 5.70 – 5.72 Å відповідно.

Загалом підвищення вмісту розчиненого Cr понад 0.4 забезпечує суттєве зростання усіх механічних властивостей, окрім модуля B. При цьому пружні модулі G та E характеризуються локальними максимумами ~ 190 та ~ 480 ГПа, відповідно, що припадає на вміст X(Cr)=0.9 (рис. 3). За даної концентрації також спостерігається максимум твердості за Віккерсом на рівні ~ 26 ГПа. Важливо зазначити, що для модельних твердих розчинів даної системи відносно високі значення тріщиностійкості, розрахо-

ISSN 1993–9965 print
ISSN 2415–3524 online
Науковий вісник ІФНТУНГ
2024. № 2(57)

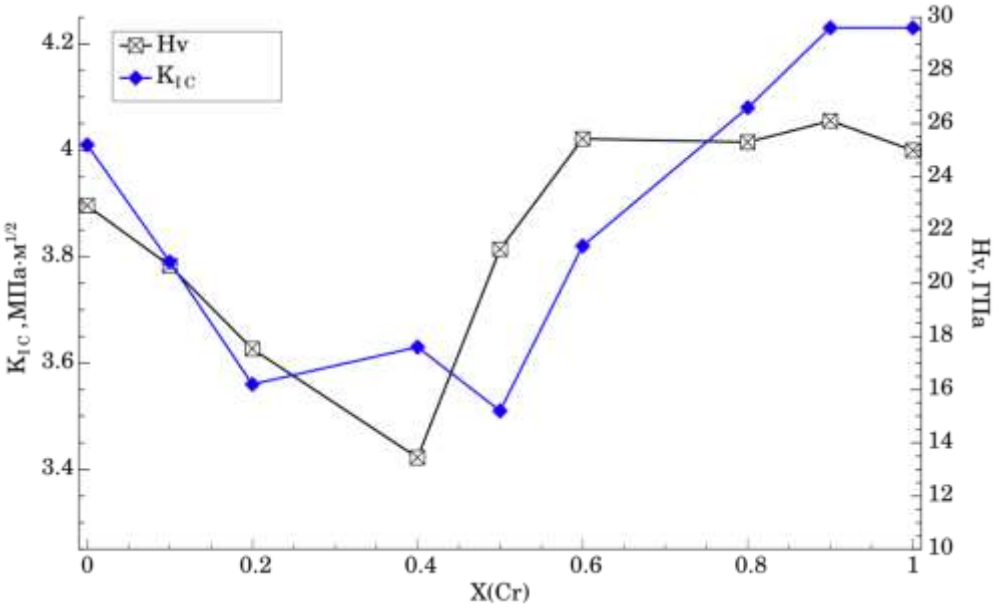


Рисунок 4 – Концентраційна залежність твердості за Віккерсом та тріщиностійкості для твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

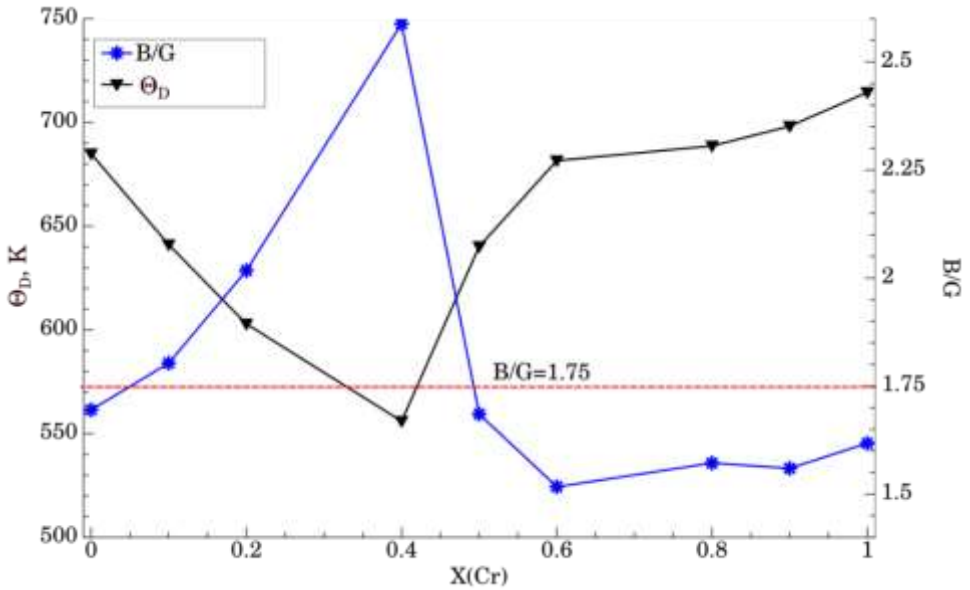


Рисунок 5 – Концентраційна залежність критерію П'ю та температури Дебая у твердих розчинах $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

вані за параметром K_{IC}, спостерігаються для твердих розчинів із високим рівнем механічних властивостей, який характерний для твердих розчинів $Mo_2Fe_{0.4}Cr_{0.6}B_2$ – Mo_2CrB_2 (рис. 4).

Аналіз концентраційної залежності температури Дебая (рис. 5) у всьому діапазоні концентрацій, із урахуванням її взаємозв'язку із температурою плавлення [23], показує, що псевдобінарна система Mo_2FeB_2 – Mo_2CrB_2 належить до евтектичного або евтектоїдного типу із відповідною концентрацією, що становить X(Cr)=0.4. При цьому евтектика або евтектоїд у даній системі характеризується найнижчим рівнем механічних властивостей, в той час як тверді розчини із високим вмістом розчиненого Cr мають високий рівень значень пружних констант, твердості та тріщиностійкості.

З метою встановлення взаємозв'язку між механічними властивостями та особливостями електронної будови для твердих розчинів, що характеризуються мінімальним ($Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$) та максимальним ($Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$) рівнем механічних властивостей, та чистих Mo_2FeB_2 і Mo_2CrB_2 було проведено розрахунки функції локалізації електронів (ELF) у площині (001), а також повної (TDOS) та парціальну (pDOS) густину електронних станів (рис. 6). Враховуючи, що значення ELF

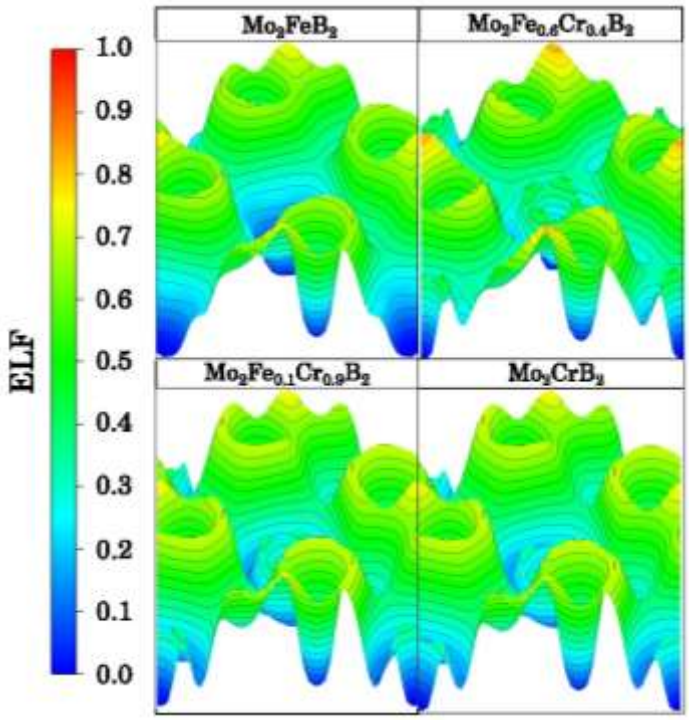


Рисунок 6 – Розподіл функції локалізації електронів у площині (001) для твердих розчинів $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

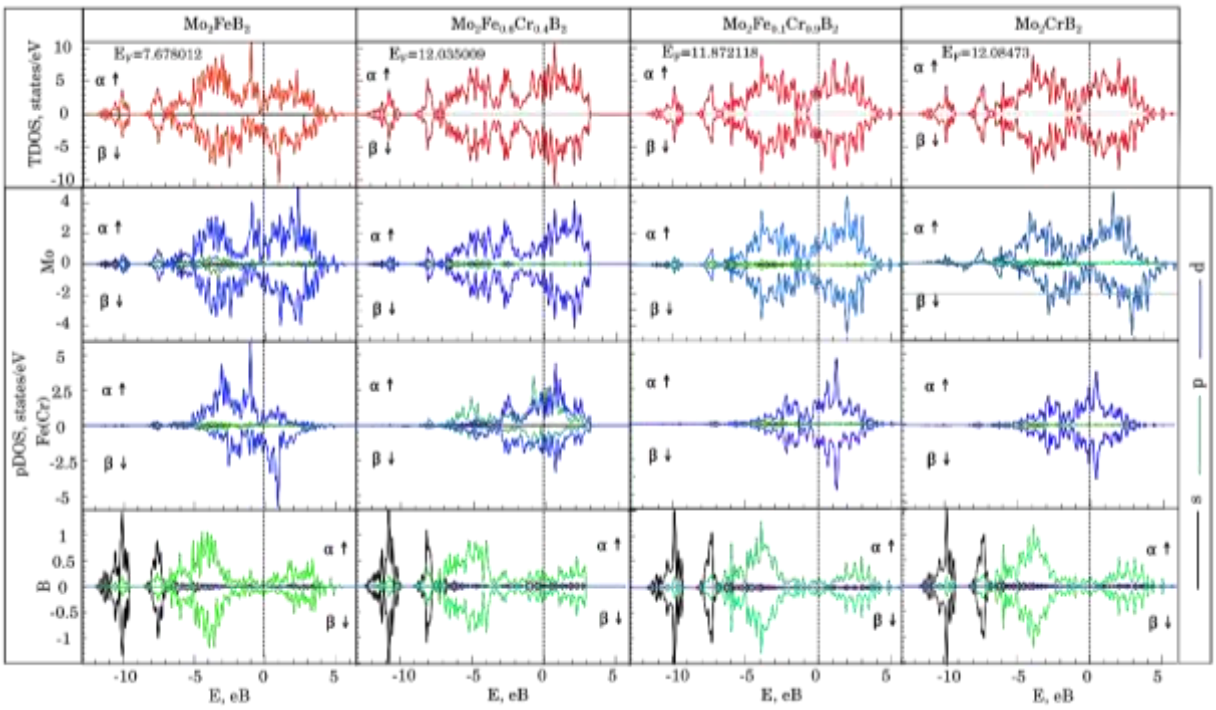


Рисунок 7 – Повна та парціальна густина електронних станів у твердих розчинах $Mo_2Fe_{1-x}Cr_xB_2$

для ковалентного типу знаходиться в межах 0.6 – 1.0, а для металевого ~ 0.5. Як видно із розподілу ELF, найбільш виразними у всіх випадках є області, що відповідають ковалентним гомеполярним зв'язкам B – B, які відповідають sp гібридизованим орбіталям в області енергій від -6 до -12 еВ (рис. 7). Інша область підвищених значень ELF належить простору, що відповідає гетерополярним зв'язкам «метал – бор», що відповідають діапазону енергій від 0 до –6 еВ, де спостерігається одночасно внесок p-орбіталей бору та d-орбіталей металевих компонентів (Fe, Cr та Mo). Для Mo_2FeB_2 та $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ має місце виразна асиметрія

ISSN 1993–9965 print
ISSN 2415–3524 online
Науковий вісник ІФНТУНГ
2024. № 2(57)

pDOS для d-орбіталей енергетичних діапазонів, які відповідають Fe(Cr), що є свідченням суттєвої спінової поляризації. Слід зазначити, що для $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$ та Mo_2CrB_2 така асиметрія не спостерігається, натомість має місце більш виразний внесок d-орбіталей атомів Mo та, відповідно, вищим рівнем pd гібридизації, який визначає міцність ковалентного зв'язку.

Аналіз TDOS вище та pDOS вище рівня Фермі показує, що їх найвищі значення спостерігаються для розчину складу $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ та формуються, головним чином, за рахунок внеску d-орбіталей металевих атомів, які є причиною виникнення антизв'язуючих станів та є причиною зниження загальної міцності міжатомних зв'язків. Важливо зазначити, що для розглянутих модельних твердих розчинів на спостерігається зазору поблизу рівня Фермі, що є свідченням прояву металевих властивостей у всіх випадках. За зростанням значення TDOS їх можна розташувати у ряд $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2^{1.438}\rightarrow Mo_2FeB_2^{2.265}\rightarrow Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2^{2.285}\rightarrow Mo_2CrB_2^{3.245}$. Даний ряд досить тісно корелює із температурою Дебая відповідних фаз та опосередковано свідчить про жорсткість міжатомних зв'язків та, відповідно, рівень механічних характеристик.

Висновки

Запропоновано модель кристалічної структури гіпотетичних твердих розчинів, що формуються у системі Mo_2FeB_2–Mo_2CrB_2 у вигляді тетрагональної структури просторової групи P4/mbm із атомами Fe та Cr, розміщеними в ідентичних вузлах кристалічної гратки із різним внеском кожного із них. Це було здійснено шляхом усереднення значень псевдопотенціалів відповідно до методики VCA. Розрахунки фізико-механічних характеристик даних модельних твердих розчинів показали, що має місце нелінійна зміна властивостей, що характеризується наявністю глобальних та локальних екстремумів. Зокрема, найнижчим рівнем властивостей, що визначають рівень зносотривкості (пружні константи, твердість та температура Дебая), характеризується твердий розчин $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$, в той час як найвищий рівень таких властивостей характерний для розчину $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$. Крім цього, для твердого розчину $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ має місце найвище значення коефіцієнту пластичності B/G – 2.27. Встановлено, що фізико-механічні властивості знаходяться у кореляції із особливостями електронної структури, зокрема для твердого розчину $Mo_2Fe_{0.6}Cr_{0.4}B_2$ спостерігається відносно високий внесок антизв'язуючих станів вище рівня Фермі та низькі значення ELF в областях, які відповідають гетерополярним зв'язкам B – метал, тоді як для розчину $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$ значення ELF у даних областях є та густина станів, що відповідає енергетичним областям pd гібридизації зв'язків B – метал є вищою. Таким чином, для практичного застосування найбільш раціонально використовувати тверді розчини складу $Mo_2Fe_{0.1}Cr_{0.9}B_2$.

Подяка

Автори висловлюють щиру вдячність і повагу Збройним Силам України, які дозволили завершити підготовку статті до друку. Автори також вдячні Міністерству освіти і науки України за гранти на виконання проєктів 0123U101858 та 0124U000473.

Література / References

1. Tang L., Wang P., Ma Z., Pauliuk S., Chen W.-Q., Dai T., Lin Z.. Exploring the global trade networks of the tungsten supply chain: Insights into the physical and monetary mismatch among countries. *Journal of Industrial Ecology*. 2023. Vol. 27. No 1. P. 323–335. https://doi.org/10.1111/jiec.13333

2. Shlapak L., Shihab T., Prysyazhnyuk P., Yaremiy I. Structure formation of the chromium carbide-based cermet with copper-nickel-manganese binder. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2016. Vol. 38. No 7. P. 969–980.

3. Coronado J. J. Effect of $(Fe,Cr)_7C_3$ carbide orientation on abrasion wear resistance and fracture toughness. *Wear*. 2011. Vol. 270. No (3–4). P. 287–293. https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.10.070

4. Prysyazhnyuk P., Di Tommaso D. The thermodynamic and mechanical properties of Earth-abundant metal ternary boride Mo2(Fe,Mn)B2 solid solutions for impact-and wear-resistant alloys. *Materials Advances*. 2023. Vol. 4. No 17. P. 3822–3838. https://doi.org/10.1039/d3ma00313b

5. Li B., Zheng Y., Wang W., Wu H., Li Y., Lv J.. Strengthening mechanism of Cr doping in Mo_2FeB_2-based cermets and effects on biphase interface. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2024. Vol. 118. Art. No 106485. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106485

6. Cao Z., Jian Y., Zhao Z., Xiao P., Xu L., Huang Z. On the dissolution and enhancement mechanisms of Cr doping in Mo2FeB2-based cermets. *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. No 4. P. 6139–6148. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.007

7. Shen Y., Huang Z., Xiao P., Zhang L., Li K., Cao Z., Jian, Y. Sintering mechanism, microstructure evolution and nanomechanical properties of Cr-added Mo2FeB2 based cermets. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. No 10. Part A. P. 15482–15491. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.093

8. Shi Z., Yin H., Xu Z., Zhang T., Yang G., Zheng Q., Rao R. S., Yang J., Gao F., Wu M. Microscopic theory of hardness and optimized hardness model of MX1B and M2X2B2 (M= W, Mo; X1= Fe, Co, X2= Fe, Co, Ni) transition-metal ternary borides by the first-principles calculations and experimental verification. *Intermetallics*. 2019. Vol. 114. Art. No 106573.

9. Bembenek M., Prysyazhnyuk P., Shihab T., Machnik R., Ivanov O., Ropyak L. Microstructure and Wear Characterization of the Fe-Mo-B-C—Based Hardfacing Alloys Deposited by Flux-Cored Arc Welding. *Materials*. 2022. Vol. 15. Iss. 14. Art. No 5074. https://doi.org/10.3390/ma15145074

10. 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. In Properties of Complex Inorganic Solids (pp. 69–82). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5943-6_10

11. 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. *Computer Physics Communications*. 2021. Vol. 267, Art. No 108033. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033

12. Bellaiche L., Vanderbilt D. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review* B. 2000. Vol. 61, No 12. P. 7877–7882. https://doi.org/10.1103/physrevb.61.7877

13. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*. 1996. Vol. 77. No 18. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

14. Perdew J. P., Chevary J., Vosko S., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D., Fiolhais C. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfa-?es: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B.* 1993. Vol. 48. No7. 4978.

15. Monkhorst H. J., Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 1976. Vol. 13. No 12. Art. No 5188.

16. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society* A. 1952. Vol. 65. No 5. P. 349–354. https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307

17. 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

18. Mazhnik E., Oganov A. R. A model of hardness and fracture toughness of solids. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. No 12. Art. No 125109. https://doi.org/10.1063/1.5113622

19. Miao N., Sa B., Zhou J., Sun Z. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta3B4-type structure: A class of hard and refractory materials. *Computational Materials Science*. 2011. Vol. 50. No 4. P. 1559–1566. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.015

20. Teter, D. M. Computational alchemy: The search for new superhard materials. *MRS Bulletin*. 1998. Vol. 23, No 1, P. 22–27.

21. Tian Y., Xu B., Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 33. P. 93–106. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021

22. Pugh S. F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1954. Vol. 45. No 367. P. 823–843. https://doi.org/10.1080/14786440808520496

23. Grimvall G., Sjödin, S. Correlation of properties of materials to Debye and melting temperatures. *Physica Scripta*. 1974. Vol. 10. No 6. P. 340–352. https://doi.org/10.1088/0031-8949/10/6/011