

В.Л. Бекенъов, Н.М. Роженко, В.В. Каргузов

***Ab-initio* дослідження стабільності та механічних властивостей високоентропійних керамік на основі тугоплавких металів**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ, Україна,
n.rozhenko@ipms.kyiv.ua

На основі методу функціоналу густини (DFT) теоретично досліджено карбідну (TiZrHfV)C, нітридну (TiZrHfV)N і карбонітридну (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} кераміки з еквімолярним вмістом тугоплавких перехідних металів. Застосовано критерії можливості формування розглянутих керамік за середньоквадратичним відхиленням параметрів ґраток складових та за ентальпією змішування. Термодинамічний аналіз показав, що дані сполуки стабілізуються за рахунок вкладу конфігураційної ентропії, при цьому оціночна температура стабілізації дорівнює 1716 К для (TiZrHfV)C, 684 К для (TiZrHfV)N, 166 К для (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}. Встановлено, що розглянуті кераміки є механічно стабільними. Представлено результати *ab-initio* розрахунків їх механічних властивостей (модуля Юнга, об'ємного та зсувного модулів, твердості, тріщиностійкості).

Ключові слова: високоентропійні карбіди, нітриди, карбонітриди, механічні властивості, теорія функціоналу густини.

Подано до редакції 01.05.2025 р.; прийнято до друку 21.09.2026 р.; опубліковано 30.09.2026 р.

Вступ

З часу синтезу високоентропійних сплавів (HEA) на початку 2000-х років [1], [2] високоентропійні матеріали привертають до себе особливу увагу. Невдовзі до HEA додався новий клас високоентропійних систем, а саме високоентропійна кераміка (HEC). Високоентропійна кераміка є однофазним твердим розчином, який містить щонайменше чотири типи металевих елементів і відрізняється від традиційних керамічних матеріалів наявністю високоентропійного ефекту [3], [4]. На цей час докладено значних зусиль з дослідження властивостей високоентропійних керамік на основі оксидів металів [3], карбідів [5]–[7], нітридів [8], діборидів [9] тощо. У порівнянні з високоентропійними сплавами високоентропійна кераміка має більш різноманітні фізичні та хімічні властивості, що розширює область її застосування в таких галузях, як аерокосмічна промисловість, виробництво ріжучих інструментів, мікроелектроніка

тощо [4], [10].

У роботі подано результати теоретичного дослідження на основі методу функціоналу густини (DFT) карбідної (TiZrHfV)C, нітридної (TiZrHfV)N та карбонітридної керамік (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} з еквімолярним вмістом тугоплавких перехідних металів. Показано визначальну роль ентропійного фактору у стабілізації цих керамік та зроблено оцінку температури стабілізації. Проведено порівняння розрахованих механічних властивостей керамік з аналогічними властивостями карбідів та нітридів.

I. Моделі та методи обчислень

Як відомо, карбіди та нітриди тугоплавких перехідних металів Ti, Zr, Hf, V мають кристалічну структуру типу NaCl [11]. Таку ж структуру мають і більшість синтезованих на сьогодні багатокомпонентних карбідів та нітридів. При цьому перехідні елементи випадковим чином розподілені по вузлах катіонної підґратки, а вуглець і азот займають

вузли аніонної підґратки.

Для визначення можливості формування однофазного твердого розчину високоентропійної кераміки використовуємо емпіричний критерій [12]. Цей критерій визначається за середньоквадратичним відхиленням параметрів ґраток карбідів/нітридів перехідних металів, що утворюють кераміку, від середньоарифметичного значення параметрів ґраток:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i [1 - a_i / (\sum_{i=1}^N x_i a_i)]^2} \quad (1)$$

де a_i – параметр ґратки i -того карбіду/нітриду, x_i – його молярна концентрація.

Необхідною умовою формування твердого розчину є [12] виконання нерівності $\delta < 6.6\%$. Використовуючи значення параметрів ґратки з [11], отримуємо наступні значення для параметра δ : 5.25% для (TiZrHfV)C, 4.72% для (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} та 3.86% для (TiZrHfV)N. Таким чином, для керамік, що розглядаються, виконується необхідна умова утворення твердого розчину.

Для проведення розрахунків було сконструйовано кубічну суперкомірку 2x2x2, яка містить 64 атоми. За допомогою спеціально розробленої процедури атоми металів були випадково розподілені за своїми позиціями у вузлах катіонної підґратки. У випадках (TiZrHfV)C і (TiZrHfV)N аніонна підґратка повністю заповнена тільки атомами вуглецю/азоту, а для (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} аніонна підґратка заповнювалась випадковим чином атомами вуглецю та азоту з ймовірністю 0.5. Дана модель дозволяє точно відтворити еквімолярний склад керамік і досить реалістично врахувати неупорядкованість твердого розчину, а також провести розрахунки за прийнятий час.

Першопринципні обчислення повної енергії проведено програмним комплексом QuantumEspresso [13]. Використано псевдопотенціали з бібліотеки QuantumEspresso [14] з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA-PBE [15]. Псевдопотенціали для всіх металів включають напівостовні стани. Дослідження збіжності за параметром обрізання енергії та кількістю точок у зоні Бріллюена показало, що для високоентропійної кераміки енергія обрізання 44 Ry та набір точок 6x6x6 у зоні Бріллюена забезпечують точність розрахунку повної енергії 3 mRy/atom. При цьому збіжність за кількістю k -точок становила < 1 mRy/atom. Для кубічних карбідів і нітридів розрахунки проводилися для конвенційної комірки з енергією обрізання 72 Ry на сітці k -точок 12x12x12. Такі параметри забезпечували рівень збіжності повної енергії < 1 mRy/atom. Усі розглянуті структури оптимізувалися як за позиціями атомів у ґратці, так і за її параметрами. Після проведення оптимізації залишкові сили, які діють атоми, не перевищували 0.005 eV/Å.

Термодинамічна стабільність (TiZrHfV)C, (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} та (TiZrHfV)N визначається вільною енергією змішування Гіббса ΔG_{mix} :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (2)$$

де ΔH_{mix} та ΔS_{mix} – ентальпія та ентропія змішування відповідно, T – абсолютна температура. Температурною залежністю ентальпії змішування ΔH_{mix} можна знехтувати [16] і для оцінки взяти її значення при 0 K.

Ентальпія змішування при 0 K для керамік, які розглядаються, може бути обчислена наступним чином [17]:

$$\Delta H_{mix} = E_{tot}^{HEC} - (\sum_{i=1}^N E_{tot}^i)/N \quad (3)$$

де E_{tot}^{HEC} – повна енергія кераміки, E_{tot}^i – повні енергії компонентів кераміки (карбідів, нітридів), $N = 4$ для (TiZrHfV)C, (TiZrHfV)N и $N = 8$ у разі (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}. Усі повні енергії розраховуються за умови релаксації параметрів ґратки та атомних позицій.

Розглянуті карбідні, нітридні та карбонітридні кераміки складаються з двох різних підґраток – аніонної h та катіонної k . Катіонна підґратка заповнена випадковим чином металевими атомами чотирьох сортів з рівною ймовірністю. У випадках (TiZrHfV)C/(TiZrHfV)N аніонна підґратка повністю заповнена тільки атомами вуглецю/азоту, а для (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} аніонна підґратка заповнюється випадковим чином атомами вуглецю та азоту з ймовірністю 0.5. Конфігураційна ентропія змішування таких систем ΔS_{mix} може бути обчислена за формулою [18]:

$$\Delta S_{mix} = -R \left\{ \frac{X}{X+Y} \sum_i^N x_i^h \ln(x_i^h) + \frac{Y}{X+Y} \sum_i^N x_i^k \ln(x_i^k) \right\} \quad (4)$$

де $R = 8.314462$ J/(mol*K) – універсальна газова стала, X, Y – кількість вузлів у підґратках h і k відповідно, N – кількість різних елементів у цій підґратці, x_i^h, x_i^k – мольні частки i -того елементу в підґратках h і k , відповідно.

Пружні константи високоентропійної кераміки обчислено пакетом програм Elastic [19] методом деформація-напруження. За отриманими значеннями пружних констант у наближенні Фойта, Рейсса, Хілла [20]–[22] були розраховані об'ємний пружний модуль B , модулі зсуву G і Юнга E , коефіцієнт Пуассона ν . Твердість Віккерса H_V і тріщиностійкість K_{IC} обчислювалися за такими формулами [12]:

$$H_V = 0.92(G/B)^{1.137} G^{0.708}, K_{IC} = V_0^{1/6} G(B/G)^{1/2}, \quad (5)$$

де V_0 – атомний об'єм.

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Розраховані значення повної енергії дозволяють обчислити, згідно з (3), значення ентальпії змішування досліджуваних керамік. Для всіх цих сполук ентальпія змішування ΔH_{mix} виявляється додатною та рівною 9.892 kJ/mol для (TiZrHfV)C, 3.941 kJ/mol для (TiZrHfV)N й 1.438 kJ/mol для (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}. Проте внесок у ΔG_{mix} конфігураційної ентропії змішування від'ємний, а його абсолютна величина зі

зростанням температури збільшується (див. (2)). Відповідно формулі (4), для $(\text{TiZrHfV})\text{C}$ та $(\text{TiZrHfV})\text{N}$ значення ентропії змішування становлять $\Delta S_{\text{mix}} = 0.693R$, Адея $(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5} - \Delta S_{\text{mix}} = 1.040R$. Використовуючи отримані значення для ентальпії та ентропії змішування, можна оцінити, за якої температури енергія змішування Гіббса ΔG_{mix} стає від'ємною, що вказує на можливість стабілізації цих структур (рис. 1).

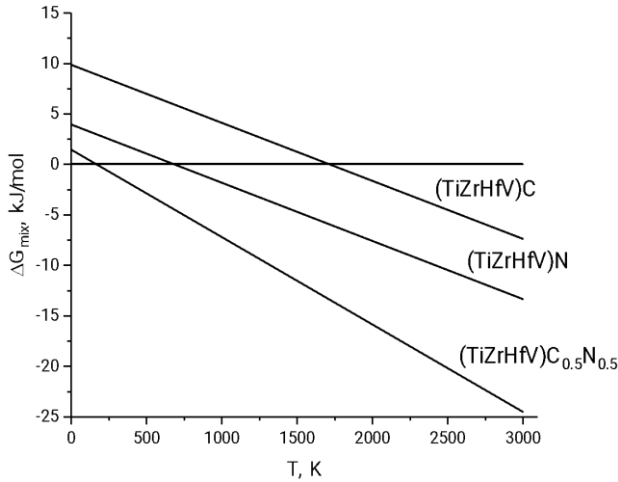


Рис. 1. Температурна залежність енергії змішування Гіббса високоентропійної кераміки складу $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{V}_{0.25})(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ при $x = 0, 0.5, 1$.

Температури T_0 , вище яких можлива стабілізація ентропійним вкладом, такі: $T_0 = 1716 \text{ K}$ для $(\text{TiZrHfV})\text{C}$, $T_0 = 684 \text{ K}$ для $(\text{TiZrHfV})\text{N}$ й $T_0 = 166 \text{ K}$ для $(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. Враховуючи, що повна енергія керамік розрахована з відносно невисоким ступенем точності, а ентропія змішування включає лише конфігураційний вклад, то температуру T_0 доцільно називати оціночною температурою стабілізації за рахунок конфігураційної ентропії. Варто відзначити, що ці температури значно нижчі, ніж температури плавлення окремих карбідів та нітридів металів, що входять до складу кераміки. Так, найнижчі температури плавлення мають карбід і нітрид ванадію, які дорівнюють 2921 K і 2323 K відповідно [11]. Найменшу температуру стабілізації має кераміка $(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ і ймовірно, що її формування можливе при помірних температурах. Одержання $(\text{TiZrHfV})\text{N}$ потребує значно вищих температур. Синтез $(\text{TiZrHfV})\text{C}$ вимагає ще вищих температур і,

ймовірно, отримання однофазного твердого розчину карбідної кераміки буде пов'язано зі значними труднощами.

У таблицях 1, 2 наведено розрахункові та експериментальні значення характеристик карбідів і нітридів відповідно.

У таблиці 2 для ZrN , HfN , VN за експериментальне значення модуля Юнга узяті середні значення модулів з робіт [27], [28], де їх виміряно за різними кристалографічними напрямками.

Розраховані значення параметрів ґраток усіх досліджених сполук практично збігаються з експериментальними з точністю $0.1 - 1.3 (\%)$ (Табл. 1, 2). Розбіжність між розрахованими та експериментальними значеннями модуля Юнга і твердості (Табл. 1, 2) складає $2 - 22 (\%)$ та $5 - 27 (\%)$ відповідно. З огляду на те, що розбіжності між експериментальними значеннями E та H_V , наведеними у різних джерелах, буває досягають 30% , можна стверджувати, що розрахунок в цілому узгоджується експериментом.

З таблиць 1, 2 видно, що у карбідів коефіцієнти Пуассона ν та об'ємні пружні модулі менші, тоді як їх значення параметра ґратки, твердості і відношення H_V/E більші, ніж у нітридів. Високі значення відношення H_V/E свідчать про значне зміцнення матеріалу та опір пластичній деформації, ця величина наприклад для бора й алмаза близька до 0.074 та 0.098 відповідно [31].

Розраховані фізико-механічні властивості високоентропійних керамік наведено у Табл. 3. Число у дужках (Табл. 3) – це оціночне (очікуване) значення деяких величин, визначене за правилом суміші за відповідними розрахунковими даними карбідів та нітридів кожного з металів з таблиць 1, 2, Δa – усереднена за усіма атомами відстань від їх положень до вузлів ідеальної ґратки.

Механічна стабільність кристалічних ґраток є стабільність по відношенню до малих однорідних деформацій [32]. Критерії механічної стабільності можуть бути сформульовані у вигляді різних математично еквівалентних умов, що накладаються на пружні константи. Зокрема, додатність усіх власних значень матриці пружних констант є необхідною та достатньою умовою механічної стабільності [33]. Розрахунок пружних констант та власних значень матриці пружних констант показав, що всі розглянуті кераміки є механічно стабільними.

Таблиця 1.

Фізико-механічні властивості карбідів

Сполука	TiC	ZrC	HfC	VC	Джерело
$a, \text{\AA}$	4.3178	4.6828	4.6395	4.1180	[11]
	4.3275	4.7081	4.6243	4.1524	розрахунок
$E, \text{ГПа}$	451	348	352	421	[11]
	430.1	390.3	445.0	538.1	розрахунок
$B, \text{ГПа}$	257.1	224.9	246.6	316.4	розрахунок
$G, \text{ГПа}$	176.1	161.2	185.5	221.2	розрахунок
ν	0.22	0.21	0.20	0.22	розрахунок
$H_V, \text{ГПа}$	21.6; 32.0	26	25.3; 32.0	25	[11], [23]–[25]
	23.3	23.2	26.9	28.0	розрахунок
H_V/E	0.054	0.059	0.060	0.052	розрахунок

Таблиця 2.

Фізико-механічні властивості нітридів					
Сполука	TiN	ZrN	HfN	VN	Джерело
a , Å	4.249	4.537	4.500	4.136	[11]
	4.2417	4.5946	4.5042	4.1147	розрахунок
E , ГПа	463	392	515.5	396	[26]–[28]
	470.8	379.7	423.6	429.2	розрахунок
B , ГПа	287.3	252.0	278.1	325.4	розрахунок
G , ГПа	191.9	152.0	170.0	167.6	розрахунок
ν	0.23	0.25	0.25	0.28	розрахунок
H_V , ГПа	20.5	18	19	21	[23], [29], [30]
	24.0	18.1	19.9	16.3	розрахунок
H_V/E	0.051	0.048	0.047	0.038	розрахунок

Таблиця 3.

Фізико-механічні властивості високоентропійної кераміки складу $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{V}_{0.25})(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$, $x=0, 0.5, 1$, розраховані за результатами її *ab-initio* дослідження

Сполука	$(\text{TiZrHfV})\text{C}$	$(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	$(\text{TiZrHfV})\text{N}$
a , Å	4.4720 (4.4531)	4.4339 (4.4084)	4.3940 (4.3638)
Δa , Å	0.1163	0.1543	0.1456
B , ГПа	237.7	249.8	258.8
G , ГПа	168.3	173.2	143.5
E , ГПа	408.6 (450.9)	422.1 (438.4)	363.4 (425.8)
ν	0.21	0.21	0.27
B/G	1.41	1.44	1.80
H_V , ГПа	23.4 (25.4)	23.3 (22.5)	15.8 (19.6)
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	2.99	3.10	1.86
H_V/E	0.057 (0.056)	0.055 (0.051)	0.043 (0.046)

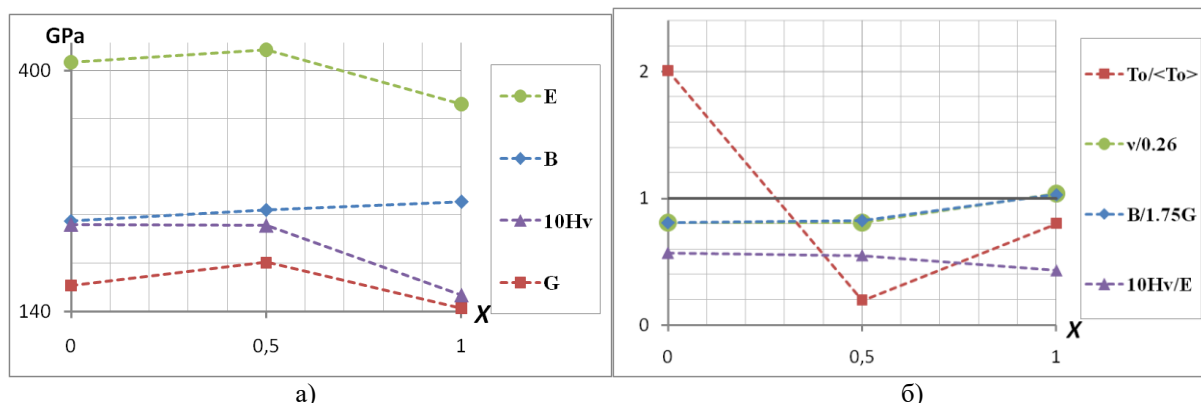


Рис. 2. Порівняння пружних модулів, твердості (а) та відношень $T_0/<T_0>$ ($<T_0>$ – середнє арифметичне за трьома кераміками), $\nu/0.26$, $B/1.75G$, $10H_V/E$ (б) високоентропійної кераміки складу $(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{V}_{0.25})(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ при $x = 0, 0.5, 1$.

Матеріал прийнято вважати крихким, якщо його коефіцієнт Пуассона менший за 0.26, інакше матеріал демонструє пластичну поведінку [34]. Співвідношення B/G також є індикатором, який дозволяє судити про характер руйнування матеріалів [35]. Матеріали, для яких $B/G > 1.75$, відносять до пластичних. На рис. 2, б ці величини масштабовані таким чином, щоб для крихких матеріалів вони опинилися нижче горизонтальної лінії. На підставі цих критеріїв до пластичних можна віднести VN та $(\text{TiZrHfV})\text{N}$, а решту вважати крихкими (Табл. 1 – 3 та рис. 2, б).

На формування кристалічної ґратки, згідно з [36], визначальний вплив мають найбільш тугоплавкі складові. Такими для розглянутих керамік є карбід та нітрид гафнію, які мають температури плавлення

відповідно 4163 K і 3273 K [11], а їх значення параметрів ґраток вищі за середні (Табл. 1 – 3). Справді, значення параметрів ґраток усіх трьох досліджених керамік виявилися більшими за оціночні (середні), Табл. 3, що, найімовірніше, призвело до зменшення модулів Юнга порівняно з очікуваними (середніми) [36].

Як видно з Табл. 3 та рис. 2, а, найбільший об'ємний модуль має нітридна кераміка, а найбільші модулі Юнга і зсуву – $(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. Твердість, тріщиностійкість, коефіцієнт Пуассона та відношення H_V/E у керамік $(\text{TiZrHfV})\text{C}$ і $(\text{TiZrHfV})\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ мають близькі значення, а відповідні величини для $(\text{TiZrHfV})\text{N}$ є значно меншими, що можна пов'язати з більшою пластичністю останньої (Табл. 3 та рис. 2).

Найбільша ентропія змішування кераміки

(TiZrHfV) $C_{0.5}N_{0.5}$ зумовила найнижче значення температури T_0 (рис. 1, 2, 6). Розрахунки показали, що ця кераміка має найвищі значення модулів Юнга і зсуву, найбільші середні відхилення положень атомів від вузлів ґратки, а її твердість та відношення H_V/E виявилися більшими за очікувані (Табл. 3, рис. 2).

Як видно з Табл. 3 та рис. 2, залежність досліджених властивостей високоентропійної кераміки складу $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}V_{0.25})(C_{1-x}N_x)$ від x (атомної частки азоту у аніонній підґратці) має загалом нелінійний характер, а для T_0 , G , E та K_{IC} залежність не є монотонною. Такий характер залежностей розширює можливості керування властивостями карбідо-нітридної кераміки шляхом варіювання атомної частки азоту у аніонній підґратці.

Висновки

Показано, що застосовані методи розрахунку забезпечують високе узгодження з наявними експериментальними даними для карбідів та нітридів перехідних металів Ti, Zr, Hf, V.

Проведено оцінку T_0 - температури стабілізації за рахунок конфігураційної ентропії досліджених карбідної, нітридної та карбідо-нітридної еквімолярної кераміки $(TiZrHfV)(C_{1-x}N_x)$, $x = 0, 0.5, 1$. Температура T_0 має такі значення: $T_0 = 1716$ К для $(TiZrHfV)C$, $T_0 = 684$ К для $(TiZrHfV)N$ й $T_0 = 166$ К для $(TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}$.

Встановлено, що нітридну кераміку $(TiZrHfV)N$ можна віднести до пластичних матеріалів,

розраховано її коефіцієнт Пуассона $\nu = 0.27$, твердість $H_V = 15.8$ ГПа, тріщиностійкість $K_{IC} = 1.86$ МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ та відношення $H_V/E = 0.043$. Вона має найбільший об'ємний модуль, 258.8 ГПа, та найменші модулі Юнга і зсуву, рівні 363.4 та 143.5 (ГПа) відповідно.

Показано, що обидві кераміки $(TiZrHfV)C$ і $(TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}$ є крихкими матеріалами, і мають ряд властивостей, які практично збігаються: $\nu = 0.21$, $H_V \sim 23$ ГПа, $K_{IC} \sim 3$ МПа $\cdot$ м $^{1/2}$ та $H_V/E \sim 0.06$.

Встановлено, що кераміка $(TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}$ з найбільшим ентропійним вкладом має найнижче значення температури T_0 , найвищі значення модулів Юнга і зсуву, 422.1 та 173.2 (ГПа) відповідно, а також найбільші середні відхилення положень атомів від вузлів ґратки. Її твердість та відношення H_V/E виявилися більшими за розраховані за правилом суміші.

Залежність досліджених властивостей високоентропійної кераміки складу $(Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}V_{0.25})(C_{1-x}N_x)$ від x має нелінійний характер, що розширює можливості керування властивостями карбідо-нітридної кераміки шляхом варіювання атомної частки азоту у аніонній підґратці.

Бекєньов В.Л. – старший науковий співробітник;
Роженко Н.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Картузов В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник.

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, S.-Y. Chang, *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*, Advanced Engineering Materials, 6(5), 299 (2004); <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Materials Science and Engineering: A, 375-377(6), 213 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [3] C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, *Entropy-stabilized oxides*, Nature Communications, 6, 8485 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>.
- [4] C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo, *High-entropy ceramics*, Nature Reviews Materials, 5(2), 295 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>.
- [5] E. Castle, T. Csanadi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece, *Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides*, Scientific Reports, 8, 8609 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>.
- [6] P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiee, J. Maria, D.W. Brenner, K. S. Vecchio, S. Curtarolo, *High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors*, Nature Communications, 9, 4980 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>.
- [7] T. Csanadi, E. Castle, M.J. Reece, J. Dusza, *Strength enhancement and slip behaviour of high-entropy carbide grains during micro-compression*, Scientific Reports, 9, 10200 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46614-w>.
- [8] T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, S. Dai, *Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy*, Advanced Materials, 30 (23), 1707512 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201707512>.
- [9] J. Gild, Y.Y. Zhang, T. Harrington, S.C. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, W.M. Mellor, N. X. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, *High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics*, Scientific Reports, 6, 37946, (2016); <https://doi.org/10.1038/srep37946>.
- [10] R.Z. Zhang, M.J. Reece, *Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties*, Journal of Materials Chemistry A, 7(39), 22148 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9TA05698J>.
- [11] G.V. Samsonov, I.M. Vinitskii. Hand book of refractory compounds (IFI/Plenum, New York, 1980).

- [12] S.-Y. Liu, S. Zhang, S. Liu, D.-J. Li, Z. Niu, Y. Li, S. Wang, *Stability and mechanical properties of single-phase quinary high-entropy metal carbides: First-principles theory and thermodynamics*, Journal of the European Ceramic Society, 42(7), 3089 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.034>.
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al, *Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21(39), 395502 (2009); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [14] QuantumEspresso [<http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>].
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, 77(18), 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [16] N. Shulumba, O. Hellman, Z. Raza, B. Alling, J. Barrirero, F. Mücklich, I. A. Abrikosov, M. Oden, *Lattice vibration change the solid solubility of an alloy at high temperatures*, Physical Review Letters, 117(20), 205502 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.205502>.
- [17] S.-Y. Liu, S. Liu, D.-J. Li, S. Wang, J. Guo, Y. Shen, *Abinitio atomistic thermodynamics study on the oxidation mechanism of binary and ternary alloy surfaces*, The Journal of Chemical Physics, 142(6), 064705 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4907718>.
- [18] B. Ye, T. Wen, K. Huang, C.-Z. Wang, Y. Chu, *First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic*, Journal of the American Ceramic Society, 102 (7), 4344 (2019); <https://doi.org/10.1111/jace.16295>.
- [19] R. Golesorkhtabar, P. Pavonea, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, *ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles*, Computer Physics Communications, 184(8), 1861 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.010>.
- [20] W. Voigt, *Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper*, Annalen der Physik, 274, 573 (1889); <http://dx.doi.org/10.1002/andp.18892741206>.
- [21] A. Reuss, *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9, 49 (1929); <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- [22] R. Hill, *The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*, Proceedings of the Physical Society A, 65(5), 349 (1952); <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [23] V.A. Mukhanov, O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko, *The interrelation between hardness and compressibility of substances and their structure and thermodynamic properties*, Journal of Superhard Materials, 30(6), 368, (2008); <https://doi.org/10.3103/S1063457608060026>.
- [24] D. Ferro, S. M. Barinov, J. V. Rau, A. Latini, R. Scandurra, B. Brunetti, *Vickers and Knoop hardness of electron beam deposited ZrC and HfC thin films on titanium*, Surface and Coatings Technology, 200(16-17), 4701 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.150>.
- [25] K. Shi, C. Wang, C. Gross, Y. W. Chung, *Reversing the inverse hardness–toughness trend using W/Vc multilayer coatings*, Surface and Coatings Technology, 284, 80, (2015); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.086>.
- [26] Q. Yang, W. Lengauer, T. Koch, M. Scheerer, I. Smid, *Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x})*, Journal of Alloys and Compounds, 309(1-2), L5, (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01057-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01057-4).
- [27] X.-J. Chen, V.V. Struzhkin, Z. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A. N. Christensen, Y. Zhao, R. E. Cohen, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Hard superconducting nitrides*, The Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(9), 3198, (2005); <https://doi.org/10.1073/pnas.0500174102>.
- [28] J.O. Kim, J.D. Achenbach, P.B. Mirkarimi, M. Shinn, S.A. Barnett, *Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy*, Journal of Applied Physics, 72(5), 1805, (1992); <https://doi.org/10.1063/1.351651>.
- [29] C. Escobar, J.C. Caicedo, H. H. Caicedo, M. Mozafari, *Design of hard surfaces with metal (Hf/V) nitride multilayers*, Journal of Superhard Materials, 36(6), 366 (2014); <https://doi.org/10.3103/S1063457614060021>.
- [30] G. Abadías, V.V. Uglov, I.A. Saladukhin, S.V. Zlotski, G. Tolmachova, S.N. Dub, A.J. Van Vuuren, *Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiNx nanolaminated coatings*, Surface and Coatings Technology, 308, 158 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.099>.
- [31] S.A. Firstov, T.G. Rogul, *Theoretical (Ultimate) Hardness*, Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 4, 110 (2007); <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/1792>.
- [32] M. Born, K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, UK, 1954).
- [33] F. Mouhat, F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*, Physical Review, B 90(22), 224104 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [34] Z. Li, K. Xiong, Y. Sun, C. Jin, S. Zhang, J. He, Y. Mao, *First-principles study of mechanical and thermodynamic properties of intermetallic Pt₃M (M = Al, Hf, Zr Co, Y, Sc)*, Computational Condensed Matter, 23, e00462 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00462>.
- [35] S.F. Pugh, *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), 823 (1954); <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.

- [36] V.F. Gorban, S.O. Firstov, M.O. Krapivka, A.V. Samelyuk, and D.V. Kurylenko, *Influence of various factors on the properties of solid-soluble high-entropy alloys based on BCC and FCC phases*, Materials Science, 58(1), 135 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00641-7>.

V.L. Bekenev, N.M. Rozhenko, V.V. Kartuzov

***Ab-initio* study of the stability and mechanical properties of refractory metal-based high-entropy ceramics**

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
n.rozhenko@ipms.kyiv.ua*

A theoretical investigation of carbide (TiZrHfV)C, nitride (TiZrHfV)N, and carbonitride (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5} ceramics with equimolar content of refractory transition metals has been conducted using the density functional theory (DFT) method. The criteria for formability of the considered ceramics, as determined by the standard deviation of the lattice parameters of components and the enthalpy of mixing, have been applied. Thermodynamic analysis has shown that these compounds are stabilized by the configurational entropy contribution, with the estimated stabilization temperature being 1716 K for (TiZrHfV)C, 684 K for (TiZrHfV)N, and 166 K for (TiZrHfV)C_{0.5}N_{0.5}. It has been determined that the considered ceramics are mechanically stable. The results of *ab-initio* calculations of their mechanical properties (Young's modulus, bulk and shear moduli, hardness, and crack resistance) are presented herein.

Keywords: high-entropy carbides, nitrides, carbonitrides, mechanical properties, density functional theory.