

**В. А. Муханов, А. А. Куракевич,
В. Л. Соложенко** (г. Париж)

Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами

Установлена сильная корреляционная зависимость между структурой и удельной свободной энергией Гиббса атомизации вещества, с одной стороны, и его твердостью и объемной сжимаемостью, с другой стороны. В рамках предложенной модели твердость прямо пропорциональна удельной свободной энергии, приходящейся на одну связь в изодесмических кристаллах. Введение коэффициента поправки на ионную составляющую химических связей позволяет оценить твердость соединений как с ковалентной (полярной и неполярной), так и с ионной связью. В рамках предложенного подхода впервые удалось корректно рассчитать зависимость твердости от температуры на примере алмаза и кубического нитрида бора.

Ключевые слова: твердость, сжимаемость, структура, термодинамические свойства, свободная энергия Гиббса, алмаз, кубический нитрид бора.

Введение. Твердость (наряду с износостойкостью и трещиностойкостью) является одной из важнейших характеристик материала, определяющих его абразивную способность. Под твердостью понимают способность материала оказывать сопротивление упругому и пластическому деформированию или хрупкому разрушению [1—3]. Для количественной оценки твердости используют результаты испытаний по индентированию или царапанию. К настоящему времени было предпринято немало попыток предсказания твердости материалов, исходя из их кристаллической структуры и таких характеристик, как модули объемного сжатия B и сдвига G , удельная энергия связи, ширина запрещенной зоны E_g , плотность валентных электронов (т. е. число валентных электронов на единицу объема N_e) и др. [1—8]. Однако все предложенные модели либо слишком сложны и предполагают проведение *ab initio* расчетов, либо не позволяют удовлетворительно описать твердость кристаллов с различными типами химической связи и предсказать твердость гипотетических фаз.

Построение универсальной модели твердости также затруднено необходимостью учета микроструктуры материала (размера зерен, вклада межзеренных границ и т. д.). Известно, что твердость поликристаллов в общем случае несколько ниже, чем твердость соответствующих монокристаллов [3], при этом для поликристаллических материалов уменьшение размеров кристаллитов сопровождается сначала увеличением твердости (эффект Холла-Петча [9]), а затем, при достижении некоторого граничного размера частиц в нанобласти, ее уменьшением (обратный эффект Холла-Петча [10]). Эти факторы, как правило, не учитывают при теоретическом моделировании, которое

позволяет описать лишь влияние химической связи на твердость. Соответственно, рассчитанные значения являются так называемой “химической” твердостью, которую обычно наблюдают для монокристаллов, и именно эту твердость мы будем рассматривать в настоящей работе.

Согласно Поваренных [3], для бинарных соединений XU твердость кристаллов изодесмического типа (т. е. тех, в которых прочность связей между атомами слабо зависит от кристаллографического направления) может быть рассчитана по уравнению

$$H_M = A_1 K_1 \frac{W_X W_Y}{d^2} B_1 \gamma, \quad (1)$$

где H_M — уточненная твердость по Моосу; A_1 — коэффициент пропорциональности, учитывающий силы отталкивания ($1 \leq A_1 \leq 13,6$); K_1 — коэффициент прочности связи ($1 \leq K_1 \leq 3$); W_X и W_Y — эффективные валентности атомов; d — межатомные расстояния; B_1 — коэффициент ослабления прочности связи за счет не участвующих в ней валентных электронов ($B_1 \leq 1$); γ — эмпирический коэффициент плотности упаковки, отражающий влияние размера катиона ($0,65 \leq \gamma \leq 1,42$). Однако для большого круга материалов наблюдаются значительные расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями твердости, которые Поваренных пытается преодолеть как путем введения дополнительных коэффициентов в уравнение (1), так и неоправданным усложнением правил определения многочисленных коэффициентов этого уравнения, что, в конечном счете, сводит на нет все преимущества данного подхода.

В [4] для описания зависимости твердости по Виккерсу H_V от энергии связи E было предложено простое соотношение

$$H_V \sim E^2, \quad (2)$$

которое, однако, имеет множество исключений и, следовательно, не может претендовать на общность.

Твердость в значительной мере определяется пластической деформацией, т. е. возникновением и движением дислокаций [11]. В общем случае пластическая деформация протекает с разрывом и последующим созданием химических связей. Согласно [11], сопротивление разрыву ковалентной связи зависит от энергии запрещенной зоны E_g кристалла, и твердость может быть рассчитана по уравнению

$$H = A_3 \left(\frac{N_e}{2} \right)^{2/3} E_g, \quad (3)$$

где A_3 — коэффициент пропорциональности, а N_e — плотность валентных электронов. Данная модель предполагает, что “химическая” и механическая твердость имеют один и тот же активационный барьер, который определяется разностью между энергиями низшего незаполненного и высшего заполненного энергетических уровней электрона в кристалле.

Наилучшее на настоящий момент соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями твердости было достигнуто в недавних работах [5, 6]. Согласно [5],

$$H_V = 350 \frac{N_e^{2/3} e^{1,191f}}{d^{5/2}}, \quad (4)$$

где H_V , ГПа — твердость; N_e — электронная плотность; f — ионность связи; d — длина связи. В [6] предложена другая формула расчета твердости:

$$H_V = \frac{C}{\Omega} \frac{\sqrt{e_X e_Y}}{d_{XY} n_{XY}} e^{-\sigma f}, \quad (5)$$

где $C = 1550$ и $\sigma = 4$ являются эмпирическими коэффициентами; Ω — объем пары атомов XY ; n — число связей между атомом X и соседними атомами Y ; $e_j = Z_j/R_j$, где Z_j — число валентных электронов атома j (X или Y), а радиус R_j выбран таким образом, что сфера содержит в точности Z_j валентных электронов. Однако в обоих случаях расчеты твердости довольно сложны, при том, что расхождение рассчитанных и экспериментальных значений достигает десяти и более процентов (рис. 1, а, б). Таким образом, на настоящий момент проблема теоретической оценки твердости не решена даже для известных соединений, не говоря уже о соединениях гипотетических.

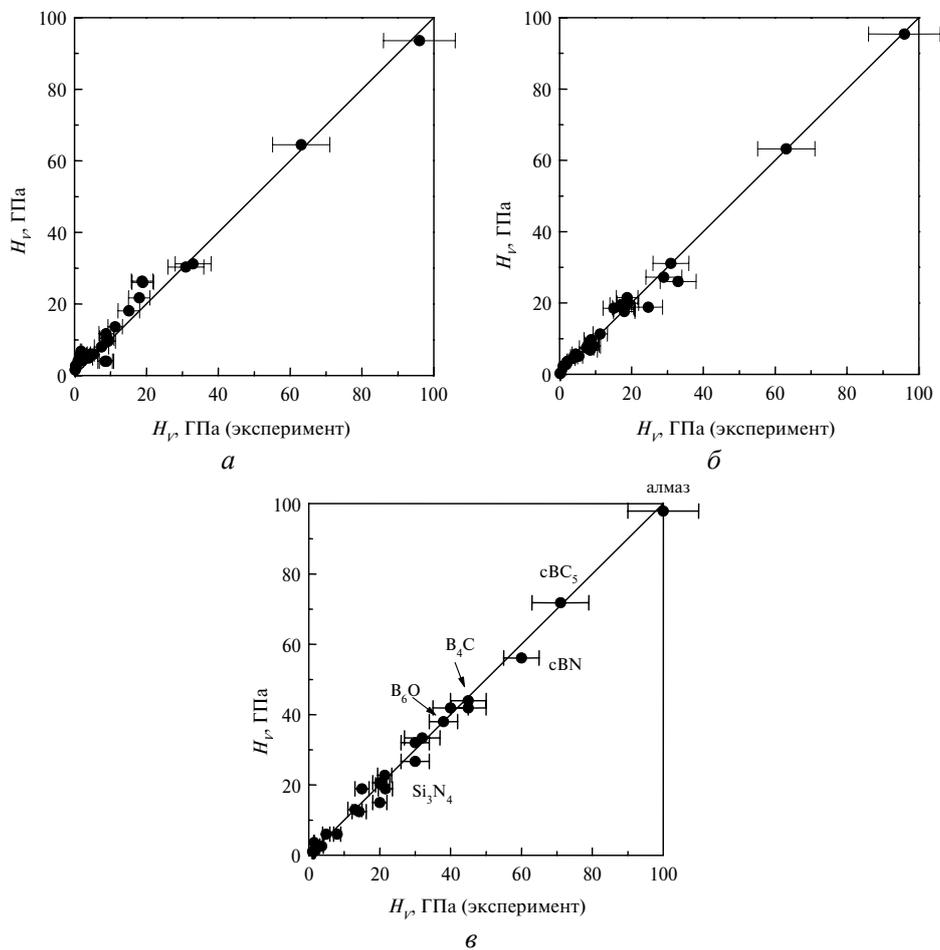


Рис. 1. Сравнение экспериментальных значений твердости по Виккерсу различных фаз с соответствующими величинами, рассчитанными в рамках моделей, предложенных в [5] (а), [6] (б) и в настоящей работе (в).

Для предсказания новых сверхтвердых фаз часто используются *ab initio* расчеты объемной сжимаемости $K = B^{-1} = d \ln V / dp$ [7, 12], исходя из предпо-

сылки, что фазы с низким значением K (или, соответственно, с высоким значением модуля объемного сжатия B) должны иметь высокую твердость [13—15]. Однако используемые методы расчета B отличаются сложностью и неоднозначностью, а полученные результаты — невысокой точностью. Более того, сама зависимость твердости от модуля объемного сжатия не является монотонной.

Целью настоящей работы является попытка установить простую количественную зависимость твердости и сжимаемости веществ от их структуры и термодинамических свойств.

Расчет твердости. Согласно представлениям авторов, твердость вещества пропорциональна энергии атомизации, которую можно рассматривать как характеристику прочности химических связей (далее для определенности используем стандартные значения свободной энергии Гиббса атомизации ΔG°_{at}), и обратно пропорциональна мольному объему соединения (для углеродных фаз линейная зависимость между твердостью и плотностью была показана в [16]) и максимальному координационному числу образующих его атомов. Определенная таким образом величина имеет размерность давления. Отдельно (путем введения соответствующего эмпирического коэффициента α) следует учитывать вклад пластичности в снижение твердости вещества. В общем случае увеличение полярности связей также должно приводить к уменьшению твердости, что, например, легко наблюдать в ряду изоэлектронных аналогов алмаза: алмаз (115 ГПа [17]) — кубический нитрид бора (62 ГПа [18]) — оксид бериллия (13 ГПа [3—5]) — фторид лития (1,5 ГПа [3—5]) (табл. 1). Для учета этого фактора авторами был использован эмпирический коэффициент β , который является мерой ковалентности связи.

Предложенная авторами формула расчета твердости по Виккерсу H_V при 298 К в случае изодесмических кристаллов имеет следующий вид:

$$H = \frac{2\Delta G^\circ_{at}}{VN} \alpha \beta \varepsilon, \quad (6)$$

где V , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ — мольный (атомный) объем; N — максимальное координационное число; α — коэффициент относительной (по сравнению с алмазом) пластичности; β — коэффициент, позволяющий учесть вклад полярности связей (см. ниже); ε — отношение количества валентных электронов, приходящихся в среднем на один атом, к количеству связей, образуемых им с соседними атомами (N) (использование этого коэффициента позволяет проводить расчеты твердости как в случае соединений с металлической связью, так и для соединений $A^I B^{VII}$ и $A^{II} B^{VI}$: LiF, NaCl, BeO, ZnS, MgO и т. д.); ΔG°_{at} , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — стандартная свободная энергия Гиббса атомизации соединения $X_m Y_n$:

$$\Delta G^\circ_{at X_m Y_n} = m\Delta G^\circ_{at X} + n\Delta G^\circ_{at Y} - \Delta G^\circ_{f X_m Y_n}, \quad (7)$$

а $\Delta G^\circ_{f X_m Y_n}$ — стандартная свободная энергия Гиббса образования соединения $X_m Y_n$, $\Delta G^\circ_{at X}$ и $\Delta G^\circ_{at Y}$ — стандартные свободные энергии Гиббса атомизации элементов X и Y .

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные данные по микротвердости

Вещество	$-\Delta G^{\circ}_{fs}$ кДж·моль ⁻¹ [21, 25—29]	$-\Delta G^{\circ}_{at}$ кДж·моль ⁻¹ [20, 21, 25—29]	V_s см ³ ·моль ⁻¹	N	$\frac{2\Delta G^{\circ}_{at}}{NV}$ ГПа	α	χ_x [20]	χ_y [20]	β	$H_{V\text{теор}}$ ГПа (4)	$H_{V\text{эксп}}$ ГПа [4—6, 21]
Алмаз	-2,9	668,4	3,414	4	97,9	1	2,55	2,55	1	97,9	80—130 [19]
Si	0	411,3	12,06	4	17,1	0,7	1,90	1,90	1	11,9	12,00
Ge	0	335,9	13,64	4	12,3	0,7	2,01	2,01	1	8,6	5,40, 8 [5, 6]
d-Sn	0	267,3	20,65	4	6,5	0,7	1,96	1,96	1	4,5	4,0—4,5 [5,6]
SiC	63,7	1146,3	12,45	4	46,0	1	2,55	1,90	0,729	33,6	32
cBN	240,3	1214,7	7,112	4	85,4	1	3,04	2,04	0,6448	55,6	62 [18]
wBN	237,3	1211,7	7,117	4	85,1	1	3,04	2,04	0,6448	54,9	50—60
c-BC ₂ N	240,3*	2551,5	14,49	4	88,0	1	2,55	2,04	0,79† 0,81‡	70,6† 72,4‡	76 [34]
α -rh B	0*	18676,8*	159,3	5	46,9	1	2,04	2,04	1	47,0	—
β -rh B	0	163422	1495,5	5	43,7	1	2,04	2,04	1	43,8	40—49
B ₄ C	62*	2808*	22,4	5	50,2	1	2,3	2,04	0,8837	44,4	45,0 [23]
B ₆ O	652 [30]	3996,5	30,9	5	51,7	1	3,73	2,04	0,7316	37,9	38—40 [24]
TiC	205,7	1316,9	12,18	6	33,4	1	2,55	1,54	0,567	19,0	21,6
Si ₃ N ₄	652,0	3697,3	40,18	4	45,5	1	3,04	1,90	0,5917	27,0	30,0
BeO	580,0	1092,3	8,31	4	65,7	1	3,44	1,57	0,3927	13,0	13,0
($\epsilon = 1/2$)											
TiN	294,4	1175,0	11,40	6	34,4	1	3,04	1,54	0,4522	15,6	20,5
Al ₂ O ₃	1582,3	2848,8	25,47	6	36,9	1	3,44	1,61	0,405	15,0	20,0
Кварц	856,7	1731,5	22,66	4	38,2	1	3,44	1,90	0,5064	19,4	15,0
Коэсит	851,2	1726,0	20,65	4	41,8	1	3,44	1,90	0,5064	20,8	20,0
СТИШОВИТ	803,1	1677,9	14,10	6	39,7	1	3,44	1,90	0,5064	19,8	20,8, 31—35** [31]
WC	39,5	1517,9	12,48	6	40,6	1	2,55	2,36	0,9241	37,6	21,6, 24** [31]
ReB ₂	200*	1962,2*	16,38	8	29,9	1	2,04	1,9	0,9302	27,8	27 [32]
LiF	586,4	775,0	9,845	6	26,2	1	3,98	0,98	0,1562	0,7	1,5
($\epsilon = 1/6$)											
Фтор-топаз	2865,25	4898,7	51,54	6	31,7	1	3,44(O), 1,90(Si)	1,61	0,4173	13,3	6,90— 14,2
Al ₂ SiO ₄ F ₂											
Ортоклаз	3752,91	7186,1	109,7	4	16,5	1	3,98(F) 0,82(K)	1,61	0,5242	8,7	4,90— 8,0
KAlSi ₃ O ₈ ††											

Таблица 1. (Продолжение)

Фтор-апатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	6430,2	10829,1	160,45	8	16,9	1	2,19(P)	1,0	0,2225	3,8	3,60— 5,36
Флюорит CaF ₂	1168,5	1436,6	24,55	8	14,6	1	3,98	1,0	0,1613	2,3	1,63— 1,89
Кальцит CaCO ₃	1128,4	2639,2	36,93	12	11,9	1	3,44(O) 2,55(C)	1,0	0,2249	2,6	1,09— 1,35
ВAs	50*	829,8*	16,4	4	25,3	1	2,18	2,04	0,8759	22,2	19—20
ВР	94,8	891,9	14,06	4	31,7	1	2,19	2,04	0,9303	29,5	33(3)
AlN	287,4	1028,7	12,17	4	41,9	1	3,04	1,61	0,4795	20,1	18
AlP	159,9	743,8	24,34	4	15,3	0,7	2,19	1,61	0,7181	10,2	9,4
AlAs	115,2	661,9	27,32	4	12,1	0,7	2,18	1,61	0,722	6,1	5
AlSb	46,3	553,0	34,33	4	8,1	0,7	2,05	1,61	0,7742	4,4	4
GaN	78,6*	811,6*	13,33	4	30,4	1	3,04	1,81	0,5571	17,0	15,1
GaP	93,4	600,6	24,53	4	11,9	0,7	2,19	1,81	0,819	7,0	9,5
GaAs	70,3	570,2	27,45	4	10,4	0,7	2,18	1,81	0,8232	6,0	7,5
GaSb	41,0	502,0	34,49	4	7,3	0,7	2,05	1,81	0,88	4,5	4,4
InN	0*	664,3*	17,8	4	21,8	1	3,04	1,78	0,5455	9,8	9
InP	73,7	580,7	30,29	4	9,6	0,7	2,19	1,78	0,8041	5,4	5,4
InAs	52,5	522,2	33,29	4	7,9	0,7	2,18	1,78	0,8082	4,4	3,8
InSb	25,7	456,5*	40,95	4	5,6	0,7	2,05	1,78	0,864	3,4	2,2
ZnS	200,7	535,0	23,96	4	11,2	0,7	2,58	1,65	0,609	2,4	1,8
(e = 1/2)											
ZnSe	164,4	446,6	27,39	4	8,2	0,7	2,55	1,65	0,6173	1,8	1,4
(e = 1/2)											
ZnTe	119,6	371,8	33,98	4	5,5	0,7	2,1	1,65	0,744	1,5	1,0
(e = 1/2)											
ZnO	320,7	647,6	14,28	4	22,7	1	3,44	1,65	0,4203	4,8	5 [33]
(e = 1/2)											

* Оценка.

† β_{B-C} — ковалентность самой слабой связи B—C.

‡ $(\beta^{1/2}_{C-C} + \beta^{1/2}_{B-N})^2$ — усредненная ковалентность углерода и нитрида бора.

** Твердость по Кнупу.

†† Твердость соединения определяется связью Al—O (β рассчитана по χ_{Al} и $\chi_{KSi_3O_8}$).

Оценку значения коэффициента α проводили по экспериментальным значениям H_V алмаза, кремния, германия и серого олова. Для простых веществ и соединений элементов второго периода Периодической системы он равен единице, тогда как для всех остальных элементов и соединений — 0,7, что отражает различие в жесткости связи [6] для элементов разных периодов.

Коэффициент β рассчитывали по уравнению

$$\beta = \left(\frac{2\chi_Y}{\chi_Y + \chi_X} \right)^2, \quad (8)$$

где χ_X , χ_Y — электроотрицательности элементов по Полингу, $\chi_X > \chi_Y$ [20]. Для простых веществ $\beta = 1$. Электроотрицательность сложных катионов и анио-

нов принимали равной среднему арифметическому значению электроотрицательностей входящих в них атомов (например, $\chi_{\text{O}} = 3,44$, $\chi_{\text{C}} = 2,55$, а $\chi_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,22$).

Для изодесмических кристаллических тугоплавких веществ значения твердости, рассчитанные по уравнению (6), находятся в хорошем соответствии с величинами, определенными экспериментально [4—6, 17—34] (см. табл. 1 и рис. 1, с).

Предложенный подход также позволяет рассчитать значения твердости веществ при различных температурах путем введения температурной зависимости $\Delta G_{at}(T)$ вида

$$\Delta G_{at}(T) = \Delta G_{at}(300) \cdot [1 - (T - 300)/(T_{at} - 300)], \quad (9)$$

где T_{at} — температура сублимации (для алмаза и cBN эти температуры составляют 4300 и 3300 К соответственно [21]), а также температурных зависимостей $V(T)$. На рис. 2 представлены температурные зависимости твердости по Виккерсу и Кнуппу для алмаза и кубического нитрида бора в сравнении с соответствующими экспериментальными данными [21, 22]. Для построения этих зависимостей мы использовали уравнение

$$H(T) = H(300) \frac{\Delta G_{at}(T) V(300)}{\Delta G_{at}(300) V(T)}. \quad (10)$$

При высоких ($\sim 0,3—0,5 T_{at}$) температурах этот подход дает несколько завышенные (10—15 %) значения твердости, что, по-видимому, обусловлено ростом пластичности веществ вследствие интенсификации поверхностной и объемной диффузии в материалах [35].

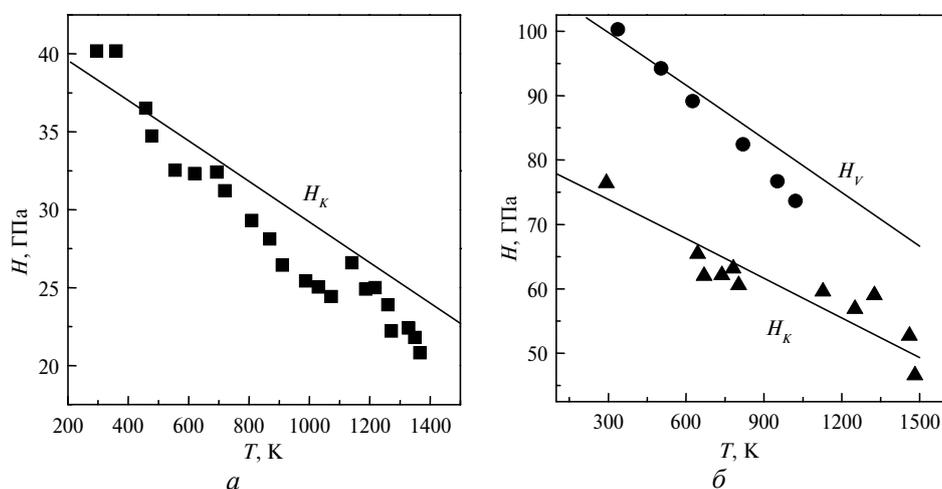


Рис. 2. Температурная зависимость твердости поликристаллического (средний размер частиц — 5 мкм) cBN (а) и монокристаллического алмаза (б): сплошные линии — результаты расчетов по уравнению (10); значки — экспериментальные данные, полученные при статическом индентировании [21, 22].

Еще одно преимущество предложенного подхода состоит в возможности относительно простой оценки твердости полиморфных модификаций бора и его соединений (B_4C , B_6O , B_{13}N_2), что весьма затруднено при использовании других методов расчета вследствие сложности кристаллической структуры

этих фаз. В расчетах авторы учитывали электроотрицательность всех атомов, связанных с кластером B_{12} , и использовали среднее значение этих электроотрицательностей как величину χ для аниона. Так, рассчитанные значения твердости для B_4C и B_6O составляют 44 и 38 ГПа соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями для монокристалла B_4C (45 ГПа [23]) и поликристаллического B_6O (38 ГПа [24]). Уменьшение твердости, наблюдающееся при переходе от B_4C к B_6O , может быть объяснено большей ионностью связи $B-O$ по сравнению со связью $B-C$. Оценка твердости недавно синтезированного ромбоэдрического субнитрида бора $B_{13}N_2$ [36] дает величину $H_V = 40,3$ ГПа¹, что позволяет отнести эту фазу к категории “сверхтвердых”.

В рамках предложенной модели можно рассчитать значения твердости еще не синтезированных фаз, например, C_3N_4 со структурой Si_3N_4 [7], CO_2 со структурой $\alpha-SiO_2$, B_2O_3 со структурой Al_2O_3 [37] и алмазоподобных фаз системы $B-C$ [12, 38] (табл. 2). Во всех упомянутых случаях молярные объемы фаз были рассчитаны на основании атомных радиусов элементов, а ΔG_f° этих фаз были приняты равными стандартным энергиям Гиббса образования известных соединений в соответствующих бинарных системах (C_2N_2 , CO_2 , B_4C). Применимость данного метода для оценки твердости гипотетических фаз была убедительно показана на примере алмазоподобного BC_5 (с- BC_5), нового сверхтвердого материала [39]. Твердость по Виккерсу, ранее рассчитанная для этой фазы, составила 70,6 ГПа (см. табл. 2), что находится в полном согласии с экспериментальным значением $H_V = 71(8)$ ГПа, измеренным недавно [39].

Таблица 2. Расчетные значения микротвердости для некоторых гипотетических сверхтвердых фаз

Вещество	$-\Delta G_f^\circ$, кДж·моль ⁻¹ [21, 25— 29]	$-\Delta G_{at}^\circ$, кДж·моль ⁻¹ [20, 21, 25—29]	V , см ³ ·моль ⁻¹	N	$\frac{2\Delta G_{at}^\circ}{NV}$, ГПа	α	χ_x [20]	χ_y [20]	β	$H_{V, теор.}$, ГПа, (4)
C_3N_4	60*	3896,0*	35,45*	4	55,0	1	3,04	2,55	0,8393	41,7
с- BC_5	96*	3971,1*	21,32	4	93,1	1	2,55	2,04	0,7903	70,6
с- BC_3	62*	2594,6*	14,09*	4	92,1	1	2,55	2,04	0,7903	73,2
d- B^\dagger	0*	518,8*	4,242 [†]	4	61,2	1	2,04	2,04	1	61,2
hp- B_2O_3	1272,9*	3005,7*	22,29 [‡]	4	67,4	1	3,44	2,04	0,5543	37,4
hp- B_2O_3	1272,9*	3005,7*	21,0**	6	47,07	1	3,44	2,04	0,5543	26,4
CO_2 ($\alpha-SiO_2$)	294,0*	1429,0*	14,5*	4	49,3	1	3,44	2,55	0,725	35,7
d- $C_2O^{\dagger\dagger}$	148,7*	1722,9*	10,64	4	81,0	1	3,44	2,55	0,725	58,7
d-CO	37,0*	940,0*	5,90	4	79,7	1	3,44	2,55	0,725	57,8

* Оценка.

[†] Длина связи $B-B$ принята равной 1,66 Å.

[‡] Молярный объем фазы высокого давления $\beta-B_2O_3$.

** Оценка нижней границы молярного объема плотной фазы B_2O_3 по данным для ковалентных радиусов [20].

^{††} Гофрированные слои атомов углерода соединены кислородом.

¹ Величина $2\Delta G_{at}^\circ/NV$ была принята равной среднему (50,95 ГПа) значению соответствующих величин для B_6O и B_4C ; $\beta = 0,79$.

Расчет сжимаемости. В рамках предложенного подхода сжимаемость вещества K при 298 К должна быть пропорциональна мольному объему V и обратно пропорциональна свободной энергии Гиббса атомизации ΔG°_{at} , которая была выбрана нами в качестве характеристики прочности химических связей:

$$K = g \frac{V}{3f\Delta G^{\circ}_{at}}, \quad (11)$$

где $f = \sqrt{B} = \frac{2\chi_Y}{\chi_X + \chi_Y}$ — степень ковалентности химической связи, а χ_X и χ_Y

— электроотрицательность элементов по Полингу. Эмпирический коэффициент 3 в уравнении (11) был определен на основании экспериментальных данных по сжимаемости cBN, кремния и германия [40—42], а g — некий поправочный коэффициент (см. далее). В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (11) при $g = 1$ значения сжимаемости некоторых элементов и двойных соединений.

Таблица 3. Объемные сжимаемости элементов и соединений

Вещество	ΔG°_{at} , кДж·моль ⁻¹ [20, 25]	V , см ³ ·моль ⁻¹	$K_{теор} \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹	$K_{эксп} \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹ [1, 40—42]	$L = K_{эксп}/K_{теор}$
Алмаз	668,4	3,414	1,7	2,3	1,34
Si	411	12,06	9,8	10,2	1,04
Ge	335,9	13,64	13,4	12,9	0,97
d-Sn (α -Sn)	267,3	20,65	25,7	23,4	0,91
β -Sn	267,3	16,24	20,3	19,3	0,95
Al	285,7	10,00	11,7	12,7	1,09
Ca	144,3	25,86	59,7	54,8	0,92
Sr	130,9	34,50	87,9	84,8	0,97
Ba	146	38,21	87,2	105	1,21
Li	126,7	13,0	34,9	80,0	2,29
Na	76,7	23,68	103	162	1,58
K	60,6	45,36	250	297	1,19
Rb	53,1	55,79	350	370	1,06
Cs	49,1	70,96	482	500	1,04
Ti	425,1	10,55	8,3	9,2	0,90
Zr	566,5	14,02	8,25	9,6	1,17
Hf	576,5	13,41	7,75	9,0	1,16
Sc	336,0	15,04	14,9	15,2	1,02
Y	381,1	19,89	17,4	22,3	1,28
Zn	95,2	9,17	32,1	16,3	0,51
Cd*	77,4	13,0	56	23,2	0,40
Hg* (~ -40°C)	35,0	13,58	155	37,0	0,29
Cu	298,6	7,09	8,0	7,3	0,91
Ag*	245,7	10,27	13,9	9,0	0,65
Au*	326,6	10,19	10,4	6,0	0,58

Таблица 3. (Продолжение)

Cr	351,8	7,23	6,9	5,2	0,76
Mo	612,5	9,39	5,1	3,8	0,73
W	807,3	9,53	3,9	3,3	0,83
Ni	384	6,59	5,7	5,5	0,97
Pd*	339,7	8,85	8,7	5,5	0,63
Pt*	520,5	9,10	5,8	3,6	0,62
Co	380,3	6,62	5,8	6,0	1,04
Rh*	510,8	8,29	5,4	3,7	0,68
Ir*	617,9	8,57	4,6	2,8	0,61
Fe	370,9	7,09	6,4	5,8	0,92
Ru*	595,8	8,14	4,6	3,1	0,68
Os*	745,0	8,43	3,8	2,3	0,61
V	454,3	8,34	6,1	5,8	0,95
Nb	681,1	10,84	5,3	5,7	1,07
Ta	739,3	10,87	4,9	5,0	1,01
P†	278,3	11,52	13,8	55,6	4,03
As†	261,0	12,95	16,5	31,6	1,91
Sb	222,1	18,2	27,3	23,5	0,86
Bi	168,2	21,44	42,5	32,3	0,76
I ₂ †	70,3	25,74	122	115	0,94
SiC ($f=0,854$)	1146,3	12,45	4,2	4,3	1,01
cBN ($f=0,803$)	1214,7	7,112	2,4	2,65	1,11
c-BC ₂ N ($f=0,902$)	2551,5	14,49	2,1	3,6	1,7
c-BC ₅ ($f=0,889$)	3971,1	21,32	2,0	3,0	1,5
BP ($f=0,965$)	891,9	14,06	5,4	5,9	1,09
TiC ($f=0,753$)	1316,9	12,18	3,9	4—5	1,03—1,28
ZrC ($f=0,686$)	1435,2	15,41	5,2	4,5—5,1	0,88—0,98
WC ($f=0,962$)	1527,9	12,48	2,83	2,53	0,89
TiN ($f=0,673$)	1175	11,40	4,8	3,6—4,6	0,75—0,96
ZrN ($f=0,609$)	1365,0	14,84	5,95	3,76	0,63
SiO ₂ (стишовит) ($f=0,712$)	1677,9	14,10	3,7	3,3	0,89
BeO ($f=0,627$)	1092,3	8,309	4,0	4,1	1,03
Al ₂ O ₃ ($f=0,636$)	2848,8	25,47	4,7	3,9	0,84
NaCl ($f=0,395$)	566,7	26,99	40,2	42,7	1,06
LiF ($f=0,371$)	775,0	9,815	11,4	13,7	1,20

* $K_{\text{эксп}}/K_{\text{теор}} \approx 0,625$.

† Соединение имеет анизотропную структуру.

Для большинства плотноупакованных ковалентных соединений и металлов наблюдается хорошее соответствие между значениями $K_{\text{эксп}}$ и $K_{\text{теор}}$, однако для веществ с анизотропной решеткой, а также в случае легких щелочных и некоторых редкоземельных металлов рассчитанные значения сжимаемости несколько меньше экспериментальных. Для переходных металлов 5-го и 6-го

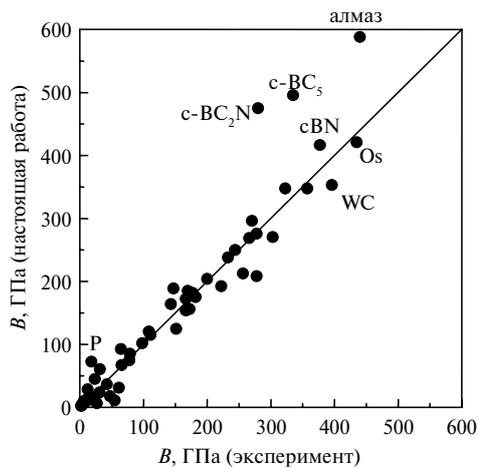


Рис. 3. Сравнение рассчитанных по уравнению (11) и экспериментальных значений модуля объемного сжатия различных фаз.

приведено сравнение экспериментальных значений модулей объемного сжатия различных соединений с теоретическими. Заметное ($K_{\text{эксп}}/K_{\text{теор}} \approx 1,5$) отклонение наблюдается только для трех наиболее твердых фаз: алмаза, кубического BC_2N и алмазоподобного BC_5 .

Для молекулярных кристаллов и ковалентных соединений с низкой плотностью упаковки (кварц, цеолиты и др.) расчетные значения сжимаемости оказываются в 2—10 раз ниже экспериментальных, что свидетельствует о неприменимости данного подхода к подобным соединениям.

Из уравнений (6) и (11) можно вывести соотношение

$$H = \frac{2}{3} \frac{g\alpha\varepsilon\sqrt{\beta}}{N} B, \quad (12)$$

которое иллюстрирует известную корреляцию между модулем объемного сжатия B (величиной обратной объемной сжимаемости K) и твердостью H [13—15].

Выводы

Таким образом, в настоящей работе показано, что твердость и сжимаемость веществ связаны простыми зависимостями с их термодинамическими (свободная энергия Гиббса атомизации) и структурными (координационное число) характеристиками. Предложенный подход может быть использован для широкого круга веществ с различными типами химической связи и достаточно сложной (но близкой к изодесмической) структурой. В рамках данного подхода впервые удалось корректно рассчитать зависимость твердости от температуры на примере алмаза и кубического нитрида бора. Предложенный метод позволяет также легко проводить оценку твердости и сжимаемости различных гипотетических соединений на основании данных по свободной энергии атомизации элементов, образующих эти соединения, и соответствующих ковалентных/ионных радиусов. Возможность применения данного метода для оценки твердости еще не синтезированных фаз была убедительно показана на примере алмазоподобного BC_5 , для которого рассчитанное ранее значение твердости (71 ГПа) находится в хорошем соответствии с экспериментальной величиной, измеренной недавно [39].

периодов Периодической системы отношение $K_{\text{эксп}}/K_{\text{теор}} \approx 0,625$, что обусловлено увеличением взаимного отталкиванием ионов металлов вследствие увеличения эффективного заряда ядра. Этот эффект наиболее заметен в плотноупакованных решетках с координационное числом 12, для которых в уравнение (11) необходимо вводить поправочный коэффициент $g = 0,625$. Однако в случае цинка, кадмия и ртути даже при введении этого коэффициента расчетные значения сжимаемости заметно больше экспериментальных, по-видимому, вследствие особенностей электронной конфигурации ($d^{10}s^2$) этих элементов. На рис. 3

Авторы выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (грант ANR-05-BLAN-0141) за финансовую поддержку.

1. *Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley R. J.* Harder than diamond: dreams and reality // *Phil. Mag. A* — 2002. — **82**, N 2. — P. 231—253.
2. *Поляков В. П., Ножкина А. В., Чириков Н. В.* Алмазы и сверхтвердые материалы. — М.: Металлургия, 1990. — 327 с.
3. *Поваренных А. С.* Твердость минералов. — Киев: Изд-во АН УССР, 1963. — 304 с.
4. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. — Киев: Наук. думка, 1986. — 280 с.
5. *Gao F. M., He J. L., Wu E. D. et al.* Hardness of covalent crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — **91**, N 1. — P. 015502 1—4.
6. *Simunek A., Vackar J.* Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculation // *Ibid.* — 2006. — **96**, N 8. — P. 085501 1—4.
7. *Teter D. M., Hemley R. J.* Low-compressibility carbon nitrides // *Science.* — 1996. — **271**, N 5245. — P. 53—55.
8. *Jhi S.-H., Louie S. G., Cohen M. L. et al.* Vacancy hardening and softening in transition metal carbides and nitrides // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — **86**, N 15. — P. 3348—3351.
9. *Hall E. O.* The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results // *Proc. Phys. Soc. London B.* — 1951. — **64**. — P. 747—753.
10. *Nieh T. G., Wadsworth J.* Hall-Petch relation in nanocrystalline solids // *Scripta Metall. Mater.* — 1991. — **25**, N. 4 — P. 955—958.
11. *Gilman J. J.* Why silicon is hard // *Science.* — 1993. — **261**, N 5127. — P. 1436—1439.
12. *Lowther J. E.* Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron-carbon structures // *J. Phys.: Cond. Matter.* — 2005. — **17**, N 21. — P. 3221—3229.
13. *Leger J. M., Haines J., Blanzat B.* Materials potentially harder than diamond — quenchable high-pressure phases of transition-metal dioxides // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1994. — **13**, N 23. — P. 1688—1690.
14. *Yang W., Parr R. G., Uytterhoeven L.* New relation between hardness and compressibility of minerals // *Phys. Chem. Mineral.* — 1987. — **15**, N 2. — P. 191—195.
15. *Goble R. J., Scott S. D.* The relationship between mineral hardness and compressibility (or bulk modulus) // *Canad. Mineralog.* — 1985. — **23**. — P. 273—285.
16. *Weiler M., Sattel S., Giessen T. et al.* Preparation and properties of highly tetrahedral hydrogenated amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* — 1996. — **53**, N 3. — P. 1594—1608.
17. *Novikov N. V., Dub S. N.* Fracture toughness of diamond single crystals // *J. Hard Mater.* — 1991. — **2**. — P. 3—11.
18. *Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V.* Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // *Diamond Relat. Mater.* — 2001. — **10**, N 12. — P. 2228—2231.
19. *Sumiya H., Toda N., Satoh S.* Mechanical properties of synthetic type IIa diamond crystal // *Ibid.* — 1997. — **6**, N 12. — P. 1841—1846.
20. *Эмсли Дж.* Элементы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
21. *Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. и др.* Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. — М.: Металлургия, 1994. — 318 с.
22. *Novikov N. V., Sirota Y. V., Mal'nev V. I. et al.* Mechanical properties of diamond and cubic BN at different temperatures and deformation rates // *Diamond Relat. Mater.* — 1993. — **2**, N 9. — P. 1253—1256.
23. *Domnich V., Gogotsi Y., Trenary M.* Identification of pressure-induced phase transformations using nanoindentation // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2001. — **649**. — P. Q 8.9.1—Q 8.9.6.
24. *Rizzo H. F., Simmons W. C., Bielstein H. O.* The Existence and formation of the solid B₆O // *J. Electrochem. Soc.* — 1962. — **109**, N 11. — P. 1079—1082.
25. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1997. — 370 с.
26. *Булах А. Г.* Методы термодинамики в минералогии. — Л.: Недра, 1974. — 184 с.
27. Термические константы веществ: В 10 т. / Под ред. В. П. Глушко и др. — М.: Наука, 1965—1981. — Т. 1—10.
28. *Гурвич Л. В., Хачкурузов Е. А., Медведев В. А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 2 т. / Под ред. В. П. Глушко и др. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 1—2.

29. *Химическая энциклопедия*: В 5 т. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — Т. 1—5.
30. *McMillan P. F., Hubert H., Chizmeshya A. et al.* Nucleation and growth of icosahedral boron suboxide clusters at high pressure // *J. Solid State Chem.* — 1999. — **147**. — P. 281—290.
31. *Haines J., Leger J. M.* The search for superhard materials: a new approach // *Сверхтв. материалы.* — 1998. — № 2. — С. 3—10.
32. *Chung H. Y., Weinberger M. B., Levine J. B. et al.* Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure // *Science.* — 2007. — **316**, N 5823. — P. 436—439.
33. *Yonenaga I.* Thermo-mechanical stability of wide-bandgap semiconductors: high temperature hardness of SiC, AlN, GaN, ZnO and ZnSe // *Physica B.* — 2001. — **308—310**. — P. 1150—1152
34. *Solozhenko V. L., Andraut D., Fiquet G. et al.* Synthesis of superhard cubic BC₂N // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **78**, N 10. — P. 1385—1387.
35. *Trim D. L.* Design of industrial catalysts // *Chemical Engineering Monographs*: Vol. 11. — Amsterdam: Elsevier, 1980. — 107 p.
36. *Kurakevych O. O., Solozhenko V. L.* Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction // *Acta Cryst. C.* — 2007. — **63**. — P. i80—i82.
37. *Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л.* К вопросу о твердости оксида бора (III) // *Сверхтв. материалы.* — 2008. — **30**, № 1. — P. 94—96.
38. *Moussa J. E., Cohen M. L.* Constraints on T_c for superconductivity in heavily boron-doped diamond // *Phys. Rev. B.* — 2008. — **77**, N 6. — P. 064518 1—8.
39. *Pat. 0702637 FR, INPI.* Nouveau matériau ultra-dur: le BC₅ cubique // V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, D. Andraut et al. — Publ. 11.04.07.
40. *Краткий справочник физико-химических величин.* — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
41. *Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др.* Физические величины: Справ. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1932 с.
42. *Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф. Ямадера Х.* Химия и периодическая таблица / Пер. с яп. под ред. К. Сайто. — М.: Мир, 1982. — 320 с.