

А. Н. Соколов, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: ansok1953@ukr.net*

НОВЫЕ СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В статье дается обобщенный обзор сверхтвердых и ультратвердых материалов, которые включают оксиды, бориды, нитриды углерода, кубический нитрид бора (c-BN), алмаз и другие. Эти материалы широко применяются во многих промышленных отраслях, где основными требованиями являются высокая твердость, высокая несжимаемость, химическая инертность, термическая стабильность. Проведен обзор методов теоретических расчетов структуры материала и их экспериментальной проверки. Показано, что в зависимости от поставленных целей при создании новых сверхтвердых материалов необходимо использовать следующие средства управления структурой и свойствами поликристаллов: выбор соединений с трехмерной sp^3 -структурой, короткими химическими связями, высокой плотностью электронов и валентных связей и низкой ионностью связей, а также использование при высоких давлениях материалов нанометрического диапазона). В совокупности это позволит получать сверхтвердые и ультратвердые материалы с высоким уровнем термостойкости, прочности и износостойкости, что позволяет использовать его для оснащения различного вида инструментов.

Ключевые слова: *твердость, сверхтвердый материал, ультратвердый материал, высокое давление, квантомеханический расчет*

Синтез новых материалов с твердостью, сопоставимой или даже превышающей твердость алмаза – важная цель, реализации которой в последние годы посвящены исследования ученых разных стран, усилия которых направлены на поиск и развитие новых принципов создания сверхтвердых материалов, что представляет фундаментальный научный интерес и большое практическое значение.

Сверхтвердые материалы (СТМ), определяемые в последние десятилетия как материалы с твердостью по Виккерсу выше 40 ГПа [1], имеют важное значение как в случае промышленного их использования (режущие инструменты в машиностроении, в буровых долотах для добычи нефти и газа, в геологоразведочных коронках и т. д.), так и научного применения, например, при создании аппаратов высокого давления с алмазными наковальнями для исследования материалов при сверхвысоких давлениях.

Типичными представителями этого класса материалов, широко используемыми в различных отраслях промышленности, являются алмаз и кубический нитрид бора (cBN), высокая твердость которых обеспечивается благодаря жестко направленным химическим связям, создаваемым валентными электронами. Тем не менее, бурное развитие современных технологий, сопровождаемое созданием новых конструкционных материалов, требующих особых способов их механической обработки, сохраняет перед материаловедами актуальной задачу поиска новых сверхтвердых материалов, обладающих оптимальным сочетанием высокой твердости, ударной вязкости и термической стабильности.

В одной из первых работ, в которой на основании обобщения накопленных экспериментальных данных по взаимосвязи структуры и свойств материалов, полученных в разных условиях, были очерчены физические и технологические основы создания сверхтвердых материалов и предложена, так называемая пирамида твердости (рис. 1), которая,

по мнению авторов должна способствовать материаловедам выбирать правильное направление при поиске среди неметаллических тугоплавких соединений веществ, обладающих особой твердостью [2].

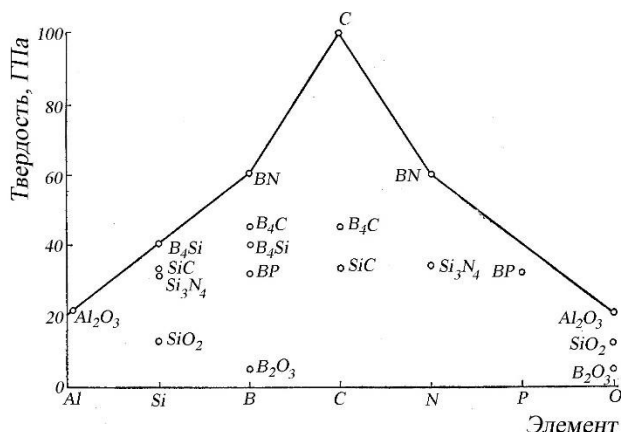


Рис. 1. Пирамида твердости неметаллических тугоплавких соединений [2]

А одними из первых квантовохимических расчетов электронного строения молекулярных комплексов и фрагментов кристаллических структур, моделирующих свойства сверхтвердых материалов, были расчеты, выполненные Д. А. Жоголевым с коллегами [3–5]. Расчеты основывались на характерной черте электронного строения алмаза, определяющей уникальную его твердость, – это наличие в валентной оболочке каждого атома углерода четырех электронов, способных участвовать в образовании четырех прочных,

тетраэдрически направленных ковалентных связей [4]. Следовательно, один из возможных путей создания новых СТМ лежит в синтезе многокомпонентных изоэлектронных алмазу соединений из атомов малых размеров с преимущественно ковалентным типом межатомных (межузельных) связей. Позднее аналогичный вывод на основании анализа полуэмпирических зависимостей между объемным модулем сжатия (величина которого коррелирует с соответствующей величиной твердости) и координационным числом для соединений, имеющих тетрагональную координацию связей атомов в элементарной ячейке был сделан М. Коэном [6].

Одним из результатов квантовохимических расчетов Д. А. Жоголева с сотрудниками был прогноз проявления высокой твердости в таких материалах, как, например, C₃N₄, B₉N, B₄C₅, B₅NO₂.

На сегодняшний день в результате изучения особенностей формирования материалов с высокими физико-механическими характеристиками, применения новейших технологий – техники сверхвысоких давлений (> 15 ГПа), использования материалов наноструктурного диапазона, специальных методов воздействия на материал – существенно пополнился перечень сверхтвердых материалов, в том числе были получены материалы, твердость которых превышает твердость монокристаллов природного алмаза (табл. 1).

Таблица 1. Новое поколение СТМ

Состав материала	Твердость, HV0.5, ГПа	Разработчик	Способ получения
1	2	3	4
AlMgB ₁₄ + X [7]	42	Ames Lab (USA)	Горячее прессование
AlMgB ₁₄ + X [8]	42	ИСМ (Украина)	Высокие давления
AlB ₄₀ C ₄ [9]	~ 38 (K _{1C} = 8,5 МПа·м ^{1/2})	ИСМ (Украина)	Высокие давления
B ₆ O [10]	~ 38		Горячее прессование
B ₆ O _x N _y [11]	~ 50	ИСМ (Украина)	Высокие давления

Окончание табл. 1

1	2	3	4
SiC-C [12]	42	ИПМ и ИСМ (Украина)	Высокие давления
C ₆₀ (фуллерит) [13]	26–87	В. Бланк и др. Россия	Высокие давления
BC ₂ N [14]	~ 76 (K _{1C} = 4,5 МПа·м ^{1/2} /)	ИНМ (Украина)	Высокие давления
Алмазный наноструктурный композит [15]	65 (K _{1C} = 14,5 МПа·м ^{1/2} /)	ИСМ (Украина)	Высокие давления
Алмазный наноструктурный поликристалл [16]	100–140	Япония	Высокие давления
Композит В ₄ С+SiC +С _{алм.} [17]	41 (K _{1C} = 8,1 МПа·м ^{1/2} /)	ИСМ (Украина)	Высокие давления
γ-В ₂₈ [18]	50	В. Соложенко и др. (Франция, США, Италия, Китай)	Высокие давления
Гибридный ультратвердый поликристаллический композиционный материал [19]	140 (CVD-алмаз *) 50 (оболочка **)	ИСМ (Украина) ИОФ (Россия)	Высокие давления
Износостойкий сверхтвердый алмазный поликристаллический материал с добавкой n-слойных графенов [21]	не менее 50	ИСМ (Украина) The Institute of Advanced Manufacturing Technology (Polska)	Высокие давления

* – поликристаллическая пластина

** – поликристаллическая алмазная оболочка вокруг CVD-алмаза

На основе обобщения накопленных экспериментальных данных по взаимосвязи структуры и свойств материалов, полученных в разных условиях, в том числе в условиях высоких давлений и температур нами была предложена концепция [22], позволяющая определять перспективные направления создания новых сверхтвердых материалов инструментального назначения с уникальным сочетанием физико-механических свойств (табл. 2).

Экспериментальным результатом, предложенной концепции стало получение с использованием техники высоких давлений нового сверхтвердого материала на основе AlB₄C₄ [9], алмазных наноструктурных композитов различного функционального назначения [15, 17, 21], гибридных алмазных поликристаллических материалов [19, 20]. Более подробно результаты экспериментов и свойства полученных материалов приведены в обзорах [23, 24].

Таблица 2. Концепция получения новых сверхтвердых материалов

<p><i>Правило образования соединений с тетраэдрической координацией, являющихся кристаллографическими аналогами элементарных полупроводников четвертой группы)</i> Элементы должны принадлежать к группам, равноотстоящим от четвертой группы; среднее число валентных электронов на атом соединения должно равняться четырем</p>	<p>BN BP</p>	
<p><i>Нанопорошки</i> Использование алмазных нанопорошков и других источников углерода нанометрического диапазона</p>	<p>Соотношение Хола-Петча (для прироста твердости): $\Delta H_v = \psi \cdot k_y \cdot d^{-1/2}$, $\psi = H_v / \sigma_s$ (H_v – твердость деф. материала; σ_s – предел текучести); k_y – постоянная Хола-Петча Добавки n-слойных графенов</p>	
<p><i>Алмазы различного генезиса</i></p>	<p>Гибридные алмазные материалы</p>	
<p><i>Твердые растворы</i></p>	<p>B-C_x-N B-O_x-N B-P_x-N SiC-C</p>	
<p><i>Объемный модуль сжатия</i> (Вещества с большим модулем объемного сжатия (величина которого коррелирует с соответствующей величиной твердости) образованы небольшими атомами с достаточным для формирования ковалентных связей в трех направлениях количеством электронов</p>	<p>C₃N₄ (куб., расч. зн.)</p>	<p>496 ГПа</p>
	<p>C (алмаз)</p>	<p>450 ГПа</p>
	<p>BC₂N</p>	<p>404 ГПа</p>
	<p>cBN</p>	<p>380 ГПа</p>
<p><i>Влияние высоких давлений</i></p>	<p>SiC-C: HV = 23 ГПа (горячее прессование). HV = 42 ГПа (p = 7,7 ГПа)</p>	

В последнее десятилетие благодаря активному развитию математических и квантомеханических методов моделирования различных структур с химическими связями C–C; B–C; B–B; C–N, B–N–O и их комбинаций, а также таких соединений, как, например, W, Cr, Re с бором и углеродом, был теоретически предсказан ряд сверхтвердых материалов [25–31]. Следует, однако, отметить, что значительная часть предсказанных материалов еще ожидает экспериментального подтверждения, а высокие значения твердости некоторых из них, таких, как например, ReB₂, WB₄, вызывают сомнения [32]. С достигнутыми на сегодняшний день результатами квантомеханических расчетов, позволяющих предсказать высокую твердость моделируемых материалов, а также с их экспериментальной проверкой можно подробно ознакомиться в работах [32–34]. Следует особо отметить, что наиболее активно работы в области моделирования новых материалов и, в частности, сверхтвердых материалов начали проводиться с появлением новых алгоритмов, позволяющих значительно упростить и ускорить вычисления.

Одним из таких эффективных алгоритмов стал метод USPEX, разработанный профессором А. Р. Огановым с коллегами [35, 36]. Этот метод является методом компьютерного предсказания кристаллических структур при произвольных p, T условиях, исходя из знания

только химического состава материала. На сегодняшний день USPEX используют несколько тысяч исследователей по всему миру. Такая популярность объясняется высокой эффективностью и надёжностью этого метода. Вместо того чтобы «в лоб» перебирать все возможные варианты, эволюционный алгоритм проводит предварительные расчеты, отбирает наиболее перспективные варианты, а затем уточняет их в длинной серии итераций «от простого к сложному» – пока наконец не получит самые стабильные структуры с минимальной энергией, для которых затем можно рассчитать свойства.

Например, как вспоминал в одном из своих интервью А. Р. Оганов, была, поставлена задача найти вещество с максимальной твердостью. Был задан диапазон химических составов, – от чистого углерода до чистого азота, – и все, что посередине, все возможные нитриды углерода включены в расчет, и сделана попытка найти все более и более твердые составы и структуры. В результате самым твердым веществом в этой системе оказался тот же алмаз, и добавка азота к углероду ничего не улучшала в этой системе. Таким образом, гипотезу о нитридах углерода как веществах тверже алмаза можно было похоронить [37].

В то же время при моделировании структур на основе элементарного бора была открыта новая сверхтвердая модификация бора – ромбоэдрический бор (γ -B₂₈) [24], высокая твердость которого, около 50 ГПа, была подтверждена экспериментально [18].

Также с помощью метода USPEX был предсказан ряд других сверхтвердых фаз, таких как фазы в системе вольфрам – бор, хром – бор и так далее. Все эти фазы являются сверхтвердыми, но их твердости все же принадлежат к нижней части этого диапазона. Они ближе к отметке в 40 ГПа. Большим достижением данного метода является также открытие сверхтвердой моноклинной модификации углерода (*M-carbon*), расчетная твердость которой составляет 83 ГПа [25].

Создание широкого круга материалов с высокой твердостью требует нового подхода к классификации этих материалов. Чаще всего [1, 32] предлагают разделить материалы на три класса по твердости – твердые (ниже 40 ГПа), сверхтвердые (40–80 ГПа) и ультратвердые (выше 80 ГПа) (рис. 2).

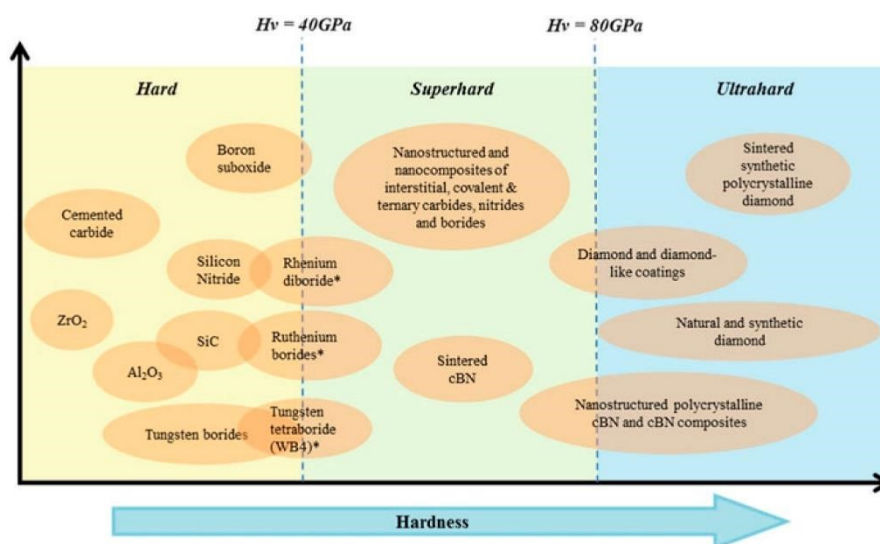


Рис. 2. Классификация материалов по твердости [32]

Однако, как нами уже ранее отмечалось [19], такое разделение является в значительной степени искусственным. Во-первых, при таком подходе из разряда сверхтвердых инструментальных материалов выпадает ряд поликристаллических композиционных

материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, например, амборит или киборит, которые традиционно относятся к сверхтвердым. Во-вторых, на сегодняшний день нет единой физической теории, в рамках которой с единых позиций можно описать твердость различных материалов из-за неопределенного многообразия факторов, от которых она зависит. Поэтому понятие «твердость» без указания метода и условий измерения является неопределенным. Говоря о твердости, подразумевают не физическую постоянную, характеризующую материал, а одну из величин, измеренную по одному из методов и зависящую не только от материала, но и от условий и метода измерения [38]. Поэтому при создании классификации шкалы материалов по твердости представляется естественным основываться на подходе, показавшем свою эффективность при создании в 1812 г. и актуальной до настоящего времени минералогической шкалы твердости – шкалы Мооса [39], предлагающем в качестве эталонов твердости выбирать величины твердости определенных минералов. В соответствии с таким подходом представляется естественным, как нижний предел для сверхтвердых материалов установить величину твердости в 20 ГПа [2], соответствующую твердости природного корунда, а верхний предел – 120 ГПа [19], соответствующий твердости грани (111) монокристаллов природного алмаза. Соответственно, материалы с твердостью выше 120 ГПа будут относиться к ультратвердым. Причем указанные значения должны быть получены при измерении твердости пирамидой Виккерса при нагрузке на индентор 9,8 Н [19].

Таким образом, в зависимости от поставленных целей при создании новых сверхтвердых материалов необходимо использовать следующие средства управления структурой и свойствами поликристаллов: выбор соединений с трехмерной sp^3 -структурой, короткими химическими связями, высокой плотностью электронов и валентных связей и низкой ионностью связей, а также использование при высоких давлениях материалов нанометрического диапазона); введение нетрадиционных активирующих процесс спекания добавок; использование нетрадиционных наноразмерных добавок углерода (например, n-слоистых графенов); использование при спекании компонентов алмаза различного генезиса, позволяющих максимально использовать преимущества техники высоких давлений и CVD-метода (гибридные материалы – гибридайт, гибридная АТП). В совокупности это позволит получать сверхтвердые и ультратвердые материалы с высоким уровнем термостойкости, прочности и износостойкости, что позволяет использовать его для оснащения различного вида инструментов.

У статті дається загальний огляд надтвердих і ультратвердих матеріалів, які включають оксиди, бориди, нітриди вуглецю, кубічний нітрид бору (c-BN), алмаз і інші. Ці матеріали широко застосовуються в багатьох промислових застосуваннях, де основними вимогами є висока твердість, висока нестисливість, а іноді і хімічна інертність і термічна стабільність. Проведено огляд методів теоретичних розрахунків структури матеріалу і їх експериментальної перевірки. Показано, що в залежності від поставлених цілей при створенні нових надтвердих матеріалів необхідно використовувати такі засоби управління структурою і властивостями полікристалів: вибір сполук з тривимірною sp^3 -структурою, короткими хімічними зв'язками, високою щільністю електронів і валентних зв'язків і низькою іонністю зв'язків, а також використання при високому тиску матеріалів нанометричного діапазону.

Ключові слова: *твердість, надтвердий матеріал, ультратвердий матеріал, високий тиск, квантомеханічний розрахунок*

A. N. Sokolov

V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

NEW SUPERHARD MATERIALS: THEORY AND EXPERIMENT

This article gives general overview of superhard and ultrahard materials, which include oxides, borides, nitrides carbon nitrides, cubic boron nitride (c-BN), diamond, et al. These materials are widely adopted in many industrial applications where high hardness, high incompressibility and sometimes chemical inertness and thermal stability are primary requirements. A review of the methods of theoretical calculations

of the structure of the material and their experimental verification. It is concluded that, depending on the goals, when creating new superhard materials, it is necessary to use the following means for controlling the structure and properties of polycrystals: choosing compounds with a three-dimensional sp^3 structure, short chemical bonds, high electron and valence bond density, and low ionicity of bonds, as well as using at high pressures of materials in the nanometric range). Together, this will make it possible to obtain superhard and ultrahard materials with a high level of heat resistance, strength and wear resistance, which allows it to be used to equip various types of tools.

Key words: hardness, superhard material, ultrahard material, high pressure, quantum mechanical calculation

Литература

1. Karvankova P., Veprek S. Different Approaches to Extrinsic Superhard Materials // Proceeding of 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials. 10-12 December 2003 / Villetaneuse, France. 2003. CD-ROM. Copyright 2003 LPMTM-CNRS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www-lpmtm.univ-paris13.fr.
2. Новиков Н. В., Кислый П. С., Андреев В. Д., Ивахненко С. А. Физические и технические основы создания сверхтвердых материалов // Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Редкол. Н. В. Новиков (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 10–36.
3. Жоголев Д. А. Определение состава многокомпонентных твердых растворов, изоэлектронных одноатомным материалам из элементов III–IV групп Периодической таблицы: Тезисы докладов Третьей Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов: Вища школа, 1978. – С. 55–56.
4. Zhogolev D. A., Bugaets O. P., Marushko I. A. Compounds isoelectronic with diamond as a basis for the creation of new hard and super-hard materials // Journal of Structural Chemistry. – 1981. – 22. – N 1. – P. 33–38.
5. Марушко И. А., Жоголев Д. А. Вычисление силовой матрицы кристалла в зонной теории // УФЖ. – 1981. – 26. – № 1. – С. 90–94.
6. Cohen M. L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // Phys. Rev. – 1985. – B32. – N 12. – P. 7988–7991.
7. Пат. 6099605 США, МКИ C04B 035/58; C09K 003/14. Superabrasive boride and a method of preparing the same by mechanical alloying and hot pressing / Cook Bruce A., Harringa Joel L., Russell Alan M. – Опубл. 08.08.2000.
8. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Новый сверхтвердый материал на основе бора, полученный при высоких давлении и температуре. // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 4. – С. 74–75.
9. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Соединение AlB_4C_4 – новый сверхтвердый материал // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Материалы V международной конференции, 21–27 сентября 2002 г. Крым, п. Морское Судакского р-на. – К.: ИСМ НАН Украины, 2002. – С. 124–127.
10. High-pressure, high-temperature Superhard Material Comparable in Hardness to Diamond synthesis and characterization of boron suboxide (B_6O) / H. Hubert, L. Garvie, B. Devouard, et al. // J. Chem. Mater. – 1998. – 10. – P. 1530–1537.
11. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Дуб С. Н., Белявина Н. Н. Кристаллическая структура и свойства сверхтвердых фаз, образующихся в системе $B-B_2O_3-BN_r$ в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 30–35.

12. SHS of new superhard material based on nonstoichiometric β -SiC / M. Gadzyra, G. Gnesin, O. Mikhailyk, et al. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2000. – 9. – N 1. – P. 85–96.
13. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C₆₀ by high-pressure-high-temperature treatment / V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, et al. // *Appl. Phys.* – 1997. – A64. – P. 247–250.
14. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – 10. – N 12. – P. 2228–2231.
15. Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2006. – 50. – № 1. – С. 50–53.
16. Hitoshi S., Irifune T. Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // *J. Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy*. – 2006. – 53. – N 5. – P. 452–458.
17. Шульженко А. А., Стратийчук Д. А., Гаргин В. Г., Белявина Н. Н. Получение и физико-механические свойства кермета на основе B–C–Si // *Сверхтв. материалы*. – 2003. – № 5. – С. 82–84.
18. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Оганов А. Р. О твердости новой фазы бора – ромбоэдрического γ -бора // *Сверхтвердые материалы*. – 2008. – № 6. – С. 84–85.
19. Новый гибридный ультратвердый материал / А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
20. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Л. И. Александрова и др. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*. Вып. 17. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – С. 232–240.
21. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал / А. А. Шульженко, Л. Яворска, А. Н. Соколов и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2018. – № 1. – С. 3–11.
22. Соколов А. Н., Шульженко А. А. Стратегия создания новых сверхтвердых материалов // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*. Вып. 6. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2003. С. 167–172.
23. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Новые сверхтвердые материалы на основе алмаза: получение, свойства. Обзор // *Сверхтвердые матер.* – 2018. – № 5. – С. 10–24.
24. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Новые ультратвердые поликристаллические композиционные материалы // *Наука про матеріали: досягнення та перспективи*. У 2-х т. Т. 1 / Редкол.: Л. М. Лобанов (голова) та ін.; НАН України. – К.: Академперіодика, 2018. – С. 572–591.
25. Ionic high-pressure form of elemental boron / A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, et al. // *Nature*. – 2009. – Vol. 457. – P. 863–867.
26. Superhard monoclinic polymorph of carbon. / Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov, et al. // *Physical Review Letters*. — 2009. – Vol. 102. – N 17. – P. 175506.
27. Dong H., Oganov A. R., Zhu Q., Qian G.-R. The phase diagram and hardness of carbon nitrides // *Scientific Reports*. – 2015. – 5. N 1. doi:10.1038/srep09870.
28. Novel superhard B–C–O phases predicted from first principles / S. Wang, A. R. Oganov, G. Qian, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – 18. – N 3. – P. 1859–1863.
29. Superhard orthorhombic phase of B₂CO compound / C. Liu, Z. Zhao, K. Luo, et al. // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – 73. – P. 87–92.
30. Tetragonal Structure BC₄ as a Superhard Material / L. Liu, Z. Zhao, S. Zhang, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – 121. – N 18. – P. 10119–10123.

31. A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search / K. Xia, H. Gao, C. Liu, et al. // *Science Bulletin*. – 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.027>.
32. Microstructure Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials / V. Kanyanta (Ed.). – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 244 p.
33. Comprehensive hard materials. V. 3. Super hard materials / C. E. Nebel (Ed.); V. K. Sarin (Editor-in-chief). – Elsevier, 2014. – 653 p.
34. Lowther J. E. The Role Played by Computation in Understanding Hard Materials // *Materials*. – 2011. – 4. – 1104–1116.
35. C. W. Glassa, A. R. Oganov, N. Hansen. USPEX – Evolutionary crystal structure prediction // *Computer Physics Communications*. – 2006. – 175. – N 11-12. – P. 713–720.
36. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://uspex-team.org/en/uspex/overview>.
37. Оганов А. Можно ли создать материал тверже алмаза? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://postnauka.ru/video/31682>.
38. Асланян Э. Г. Метрологическое обеспечение измерений твердости // *Измерительная техника*. – 2005 – № 1
39. Mohs scale of mineral hardness [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Mohs_scale_of_mineral_hardness.

Поступила 06.08.19

References

1. Karvankova, P., Veprek, S. (2003). Different Approaches to Extrinsicly Superhard Materials. *Proceeding of 1st International Workshop on Advanced Superhard Materials*. Villetaneuse, France. Retrieved from www-lpmtm.univ-paris13.fr.
2. Novikov, N. V., Kislyi, P. S., Andreev, V. D., & Ivakhnenko, S. A. (1986). Physical and technical fundamentals of creating superhard materials. *Superhard Materials V.I. N. V. Novikov (Ed.)*. (Vols. 1–3; Vol. 1). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
3. Zhoholev, D. A. (1978). Opredelenie sostava mnogokomponentnykh tverdykh rastvorov, izoelektronnykh odnoatomnykh materialam iz elementov III–IV hrupp Periodicheskoi tablitsy [Determination of the composition of multicomponent solid solutions, isoelectronic monatomic materials from elements of groups III – IV of the Periodic table]. Abstracts from Crystal chemistry of intermetallic compounds'78: *III Vsesoiuznaia konferentsiia – 3rd All-Union Conference (1978 hod)*. (pp. 55–56). Lvov: Vyshcha shkola [in Russian].
4. Zhogolev, D. A., Bugaets, O. P., & Marushko, I. A. (1981). Compounds isoelectronic with diamond as a basis for the creation of new hard and super-hard materials. *Journal of Structural Chemistry*, 22, 1, 33–38.
5. Marushko, I. A., & Zhoholev, D. A. (1981). Vychislenie silovoi matritsy kristalla v zonnoi teorii [Calculation of the crystal power matrix in band theory]. *Ukrainskii fizicheskii zhurnal – Ukrainian physical journal*. 26, 1, 90–94 [in Russian].
6. Cohen, M. L. (1985). Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys. Rev.*, B32, 12, 7988–7991.
7. Cook, B. A., Harringa, J. L., & Russell, A. M. (2000). Patent of USA 6099605.
8. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N. (2001). Novyi sverkhтверdyi material na osnove bora, poluchennyi pri vysokikh davlenii i temperature [The new superhard material based on boron produced at high pressure and temperature]. *Sverkhтвердые материалы – J. Superhard materials*, 4, 74–75 [in Russian].

9. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N. (2002). Soedinenie $AlB_{40}C_4$ – novyi sverkhtverdyi material [$AlB_{40}C_4$ Compound – New Superhard Material]. Proceedings from Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications'02: *V Mezhdunarodnaia konferentsiia (21–27 sentiabria 2002 hoda) – 5nd International Conference*. (pp. 124–127). Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
10. Hubert, H., Garvie, L., Devouard, B., et al. (1998). High-pressure, high-temperature Superhard Material Comparable in Hardness to Diamond synthesis and characterization of boron suboxide (B_6O). *J. Chem. Mater*, 10, 1530–1537.
11. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., Dub, S. N., & Beliavina, N. N. (2000). Kristallicheskaia struktura i svoistva sverkhtverdykh faz, obrasuiushchikhsia v sisteme $B-B_2O_3-BN_h$ v usloviakh vysokikh davlenii i temperature [Crystal structure and properties of superhard phases formed in the $B-B_2O_3-BN_h$ system at high pressures and temperatures]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials*, 2, 30–35 [in Russian].
12. Gadzyra, M., Gnesin, G., Mikhailyk, O., et al. (2000). SHS of new superhard material based on nonstoichiometric β -SiC. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 9, 1, 85–96.
13. Blank, V. D., Buga, S. G., Serebryanaya, N. R., et al. (1997). Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C_{60} by high-pressure-high-temperature treatment. *Appl. Phys.*, A64, 247–250.
14. Solozhenko V. L., Dub S. N., & Novikov N. V. (2001). Mechanical properties of cubic BC_2N , a new superhard phase. *Diamond and Related Materials*, 10, 12, 2228–2231.
15. Sokolov, A. N., Shulzhenko, A. A., & Harhin, V. H. (2006). Sverkhtverdyi nanoalmaznyi kompozit instrumentalnogo naznacheniiia [Nanodiamond composite superhard instrumental purpose]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian chemical journal*, 50, 1, 50–53 [in Russian].
16. Hitoshi, S., Irifune, T. (2006). Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering. *J. Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, 53, 5, 452–458.
17. Shulzhenko, A. A., Stratiichuk, D. A., Harhin, V. H., & Beliavina, N. N. (2003). Poluchenie i fiziko-mekhanicheskie svoistva kermeta na osnove $B-C-Si$ [Obtaining and physicomechanical properties of cermet on $B-C-Si$ based]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials*, 5, 82–84 [in Russian].
18. Solozhenko, V. L., Kurakevich, A. A., & Ohanov, A. R. (2008). O tverdosti novoi fazy bora – romboedricheskoho γ -bora [On the hardness of a new phase of boron - rhombohedral γ -boron]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials*, 6, 84–85 [in Russian].
19. Shulzhenko, A. A., Ashkinazi, E. E., Sokolov, A. N., et al. (2010). Novyi hibridnyi ultratverdyi material [New hybrid ultrahard material]. *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials*, 5, 3–14 [in Russian].
20. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., Aleksandrova, L. I., et al. (2014). Hibridnaia almazno-tverdosplavnaia plastina [Hybrid Carbide Diamond Plate]. *Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 17, 232–240. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].
21. Shulzhenko, A. A., Iavorska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novyi iznosostoikii sverkhtverdyi almaznyi kompozitsionnyi material [New wear-resistant superhard diamond composite polycrystalline material]. / *Sverkhtverdye materialy – J. Superhard materials*, 1, 3–11 [in Russian].
22. Sokolov, A., N., & Shulzhenko A. A. (2003). Stratehiia sozdaniia novykh svertverdykh materialov [The strategy of creating new superhard materials. *Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 6, C. 167–172. Kiev: ISM NAN Ukrainy [in Russian].

23. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Harhin, V. H. (2018). Novye sverkhтвердые материалы на основе алмаза: получение, свойства. Обзор [New superhard materials based on diamond: production, properties. Overview]. *Sverkhтвердые материалы – J. Superhard materials*, 5, 10–24 [in Russian].
24. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Harhin, V. H. (2018). New Ultrahard Polycrystalline Composite Materials. *Materials Science: Achievements and Prospects*. V. 1. L. M. Lobanov (Ed.); NAN Ukraine. (Vols 1–2; Vol. 1). Kyiv: Akademiya [in Russian].
25. Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., et al. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 457, 863–867.
26. Li, Q., Ma, Y., Oganov, A. R., et al. (2009). Superhard monoclinic polymorph of carbon. *Physical Review Letters*, 102, 17, 175506.
27. Dong, H., Oganov, A. R., Zhu, Q., & Qian, G.-R. (2015). The phase diagram and hardness of carbon nitrides. *Scientific Reports*, 5, 1. doi:10.1038/srep09870.
28. Wang, S., Oganov, A. R., Qian, G., et al. (2016). Novel superhard B–C–O phases predicted from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 3, 1859–1863.
29. Liu, C., Zhao, Z., Luo, K., et al. (2017). Superhard orthorhombic phase of B₂CO compound. *Diamond and Related Materials*, 73, 87–92.
30. Liu, L., Zhao, Z., Zhang, S., et al. (2017). Tetragonal Structure BC₄ as a Superhard Material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 18, 10119–10123.
31. Xia, K., Gao, H., Liu, C., et al. (2018). A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search. *Science Bulletin*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.027>.
32. *Microstructure Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. (2016). V. Kanyanta (Ed.). Switzerland: Springer International Publishing.
33. Comprehensive hard materials. V.III. *Super hard materials*. (2014). C. E. Nebel (Ed.); V. K. Sarin (Editor-in-chief). Elsevier.
34. Lowther, J. E. (2011). The Role Played by Computation in Understanding Hard Materials. *Materials*, 4, 1104–1116.
35. Glassa, C. W., Oganov, A. R., & Hansen N. (2006). USPEX – Evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 175, 11-12, 713–720.
36. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. (n.d.). uspex-team.org. Retrieved from <https://uspex-team.org/en/uspex/overview>.
37. Oganov, A. (2014). Можно ли создать материал тверже алмаза? [Is it possible to create a material harder than diamond?]. postnauka.ru. Retrieved from <https://postnauka.ru/video/31682>.
38. Aslanian E. H. (2005). Асланян Э. Г. Metrolohическое обеспечение измерения твердости [Metrological support for hardness measurements]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measuring technique*, 1. Retrieved from <http://www.tverdomer.ru/about/scientific-publications/izmeritelnaya-tehnika-2005-1>.
39. Mohs scale of mineral hardness. en.wikipedia.org. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Mohs_scale_of_mineral_hardness.