

УДК 548

А. В. Лысенко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина
gart.ua@i.ua

Энергия межатомных связей и аналитическая шкала твердости

На основе детализированных моделей межатомной когезии, а также развитого структурно-термодинамического подхода, определена энергия межатомных связей в ряде ковалентных и металлических кристаллов, соответствующая экспериментальным данным. С использованием представленной аналитической зависимости для степени ковалентности кристаллов разработана обобщенная модель, описывающая экспериментальную твердость суперсклеромеров (алмаз, cBN, SiC и др.), минералов, тугоплавких соединений, полупроводников, ионных кристаллов и металлов. На основе механо-химического подхода к (нано)текучести развита дислокационная модель кристалло-механической анизотропии предела текучести в монокристаллическом алмазе и лонсдейлите, позволяющая сделать вывод о слабом различии их склерометрических характеристик. Рассмотрены экспериментальные соотношения, определяющие термо- и баропластичность в некоторых ковалентных кристаллах.

Ключевые слова: физико-химическая механика твердых кристаллических тел, склероведение, структурная термодинамика кристаллов, углеродоведение, 3d-сетчатые высокомолекулярные соединения.

В последнее время появилось немало работ, посвященных построению различных моделей твердости (сверх)твердых материалов. Однако все они отличаются ограниченной аналитикой, распространяющейся лишь на отдельные небольшие группы или в лучшем случае классы материалов.

Задача настоящей работы состояла в интерактивном моделировании твердости (сверх)твердых материалов с различным типом межатомных связей, а также в аналитическом моделировании методов расчета энергии межатомных связей (или энергии межатомной когезии) в ковалентных и металлических кристаллах.

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТВЕРДОСТИ (КВАЗИ)ИЗОТРОПНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

В процессе интерактивного моделирования автором учтена экспериментально наблюдаемая зависимость твердости $H \sim 1/P$ [1, 2], где P – нагрузка на индентор. Зависимость $H(P)$ может быть представлена в виде

$$H \sim \frac{P}{d^2} = \frac{\text{const}}{P}, \quad (1)$$

где d – диагональ отпечатка твердости; $P^2/d^2 = \text{const}$ для одного и того же индентруемого материала. Ориентиром для определения величины твердости в алмазе (C_a) и в кубическом нитриде бора (cBN) является точка макси-

мальной кривизны P_0 гиперболы $H(P)$. При $P < P_0$ резко возрастает погрешность в определении твердости. При $P > P_0$ усиливается фактор трещинообразования, существенно искажающий склерометрический результат. Следующим параметром, учтенным в процессе моделирования, являлась работа пластической деформации A , влияние которой с учетом зависимости $H \sim \alpha$ [3] конкретизировано в виде

$$H \sim \frac{A}{P} \sim \alpha \int_0^{\tau} \frac{\tau'}{P} \varepsilon' d\tau' \sim \frac{\alpha \tau^2}{m} \sim \frac{\alpha \mu^2}{m}, \quad (2)$$

где α – порядок межатомных связей в индентируемом материале; τ' и ε' – напряжение и деформация в зоне индентирования; τ – предел текучести индентируемого материала; μ и m – модули сдвига и объемного сжатия. Из соотношения (2) вытекает универсальная в настоящее время формула, включающая в себя три наиболее сильных типа межатомных связей:

$$H = H_0 \alpha \mu^2 / m = 1,5 H_0 \alpha \left(\frac{1-2\nu}{1+\nu} \right) \mu = 2,25 H_0 \alpha \left(\frac{1-2\nu}{1+\nu} \right)^2 m = 0,75 H_0 \alpha \frac{1-2\nu}{(1+\nu)^2} M, \quad (3)$$

где M и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона; H_0 – безразмерная калибровочная постоянная, определяющая полуфеноменологический характер представляемой модели. Для ограниченных групп поликристаллов с одинаковым типом межатомных связей и, возможно, с одинаковыми кристаллическими решетками параметры α и ν изменяются слабо. Для них, согласно соотношениям (3), могут наблюдаться почти линейные зависимости типа $H \sim \mu$, $H \sim m$ и $H \sim M$ (см., например, [4]).

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

При определении порядка межатомных связей α автору пришлось отказаться от моделей Полинга и Харрисона вследствие того, что они неоднократно становились предметом серьезной критики (см., например, [5]). Для определения параметра α автором использован структурно-химический подход, в котором определяющую роль играет известная в химии классификация атомных радиусов на ковалентные (r_k), ионные ($r_{и}$) и металлические (r_m) [6]. Для одноэлементных твердых тел, обозначенных символом X , значение α могут быть определены по формуле

$$\alpha(X) = \begin{cases} 1, & \text{если } r(X) = r_k(X); \\ (T_{пл} / T_{ис})^2, & \text{если } r(X) = r_{и}(X); \\ \frac{3\Delta H_{пл}}{\mu V}, & \text{если } r(X) = r_m(X), \end{cases} \quad (4)$$

где $\Delta H_{пл}$ и V – энтальпия плавления и средний атомный объем для фазы X ; $T_{пл}$ и $T_{ис}$ – температура плавления и испарения фазы X в градусах Кельвина. Для двухэлементного соединения $X_i Y_j$ параметр α может быть определен по формуле

$$\alpha(X_i, Y_j) = \begin{cases} 1, & \text{если оба радиуса } r(X) \text{ и } r(Y) \text{ ковалентны;} \\ \sqrt{\frac{i\alpha^2(X) + j\alpha^2(Y)}{i+j}}, & \text{если } r(X) \text{ и } r(Y) \text{ разные: ионно-ковалентные} \\ & \text{либо ковалентно-металлические;} \\ (T_{пл} / T_{ис})^2, & \text{если оба радиуса ионные;} \\ \frac{3\Delta H_{пл}}{\mu V}, & \text{если оба радиуса металлические.} \end{cases} \quad (5)$$

При оценке соотношений (4), (5) необходимо учитывать то обстоятельство, что в природе не существует 100 %-ой ковалентной, ионной либо металлической атомной связи. Здесь достаточно вспомнить, что σ -связь в алмазе содержит вполне стабильный центрально-мостиковый квазианион (т. е. ион лишенный собственного атомного ядра) с отрицательным зарядом $\sim 0,2e$ [7], локализованный в центре σ -связи, e – заряд электрона. В структуре cBN квазианион неподеленной электронной пары смещен в сторону атома азота, вследствие чего ионность cBN не превышает 5–10 %, что находится в пределах погрешности определения самой величины α . Порядок связи в исследованных материалах представлен в табл. 1; при его определении были использованы данные [6, 8–11]. Параметр α для высокоанизотропных кристаллов графита (C_T) и графитоподобного нитрида бора (BN_T) в области низкоэнергетических процессов усредняли с помощью соотношения

$$3\alpha^{-1} = 1/\alpha_x + 1/\alpha_y + 1/\alpha_z, \quad (6)$$

где $\alpha_x = \alpha_y$, а $\alpha_x(C_T) = 1,5$ [7], $\alpha_z(C_T) \approx 0,1$. Определение $\alpha(BN_T)$ осуществляли в рамках концепции молекулярно-химического подобия параметров C_T и BN_T . Не стоит однако забывать, что в области высокоэнергетических процессов $\alpha(C_T) \approx \alpha(BN_T) \approx 0,9$.

Таблица 1. Значения порядка межатомных связей, определяющего степень ковалентности исследованных материалов

Кристалл	Be, Al, V, Графит, Fe, Ni, Cu, BN _T Au, Ag, Ta, W	LiF, KBr, NaCl, KJ, NaBr, NaJ, KCl	TiC, TiN, VN, TaC, WC, ZrC	Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , TiB ₂ , SiO ₂	BN _c , BP, Алмаз, SiC, BeO B ₄ C, B, Si, Ge		
Порядок связи α , (4), (5)	0,08–0,12	0,2–0,3	0,3–0,4	0,6–0,7	0,7–0,8	0,9–1,0	1,0

Примечание: Порядок связи при $\alpha \leq 1$ равен степени ковалентности. В слоях C_T и BN_T при $\alpha > 1$ образуется сопряженная (гиперковалентная, планарная) σ_π - или σ_q -связь.

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТВЕРДОСТИ

Сравнение экспериментальной и аналитической твердости представлено на рис. 1 и 2. Измерения проводили на отожженных либо литых металлах. При построении графиков для аналитической твердости $H_a = 0,2\alpha\mu^2/m$ использовали значения α из табл. 1, также значение $\alpha(\text{топаз}) = 0,8–0,9$ и данные [1–3, 6, 9–15]. Твердость реальных поликристаллов C_a , C_T , cBN и BN_T , а также целого ряда других сверхтвердых материалов может оказаться ниже значений, представленных на рис. 1 и 2, вследствие повышенной дефектности их структуры, загрязненности границ зерен адсорбированными примесями и т. п. (детальнее см. в [3, 12]). При сопоставлении H_a с H_V для тугоплавких металлов, отличающихся экстремальными температурами и временами отжига, может наблюдаться превышение H_V над H_a , что может быть обусловлено неполным отжигом тугоплавкого металла.

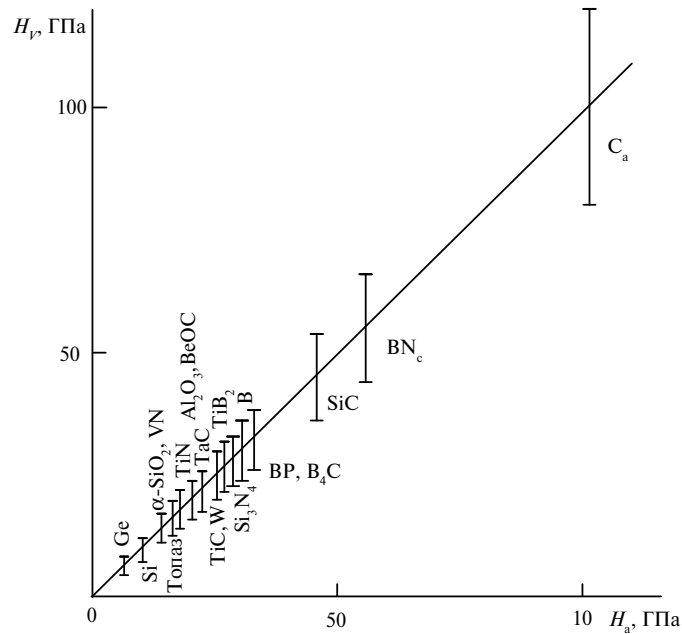


Рис. 1. Взаимосвязь между экспериментальной твердостью по Виккерсу H_V и аналитической твердостью $H_a = 0,2 \mu\text{m}^2/m$ (3).

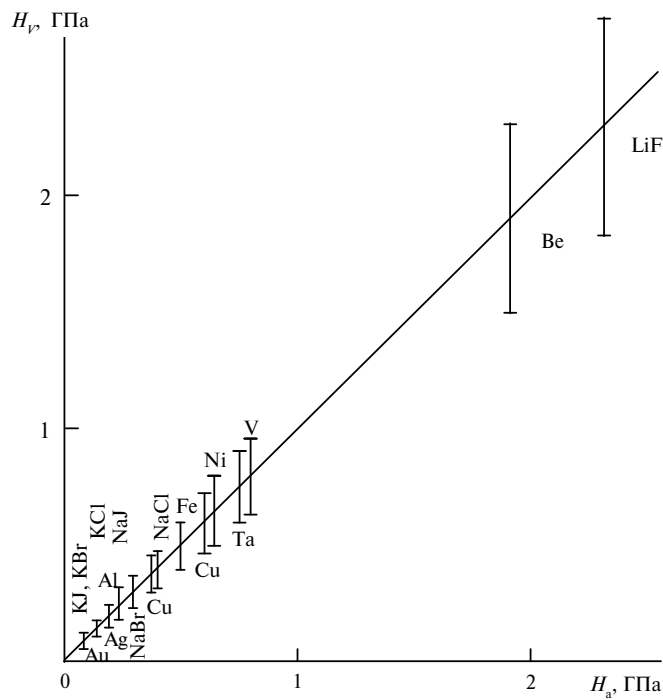


Рис. 2. Взаимосвязь между экспериментальной твердостью по Виккерсу H_V и аналитической твердостью $H_a = 0,2 \mu\text{m}^2/m$ (3) (более крупный масштаб по сравнению с рис. 1).

ЭНЕРГИЯ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В различных работах (см., например, [1]) неоднократно предпринимались попытки найти взаимосвязь между процессами пластического течения в кри-

сталлах и энергией кристаллической решетки (ЭКР). Первоначальное определение ЭКР восходило к алмазу, для которого значение ЭКР приравнивали к значению $\Delta H_{ис}$ – энтальпии испарения. В дальнейшем вышеуказанный формальный подход был распространен и на другие кристаллы. Однако впоследствии стала очевидной его ошибочность. В природе существуют десятки, если не сотни, твердых веществ, имеющих $\Delta H_{ис}$, а, возможно, также и $\Delta H_{пл}$, но не являющихся кристаллами. Поэтому равенство ЭКР и $\Delta H_{ис}$, также как ЭКР и $\Delta H_{пл}$, для вышеуказанных твердых веществ, как и для всех остальных, лишены физического смысла. Но вернемся к алмазу. Для ряда ковалентных кристаллов (Ge, Si, C_a) кроме кристаллических существуют также и аморфные политетраэдрические модификации. В кристаллическом состоянии дополнительный вклад в межатомную когезию (а для суперсклеромеров он является основным) связан с векторным характером волновых функций, тогда как в аморфизованном и в жидком состоянии основной вклад в когезию вносят скалярные волновые функции (который становится основным для металлов). Поэтому для ЭКР (сверх)твердого кристалла Z в работе было предложено следующее соотношение:

$$E'(Z) = \Delta H_{ам}(Z_k \leftrightarrow Z_a) \approx \begin{cases} \Delta H_{ис}(Z_k) - \Delta H_{ис}(Z_a), & \text{если } Z \text{ не имеет } T_{пл}; \\ \Delta H_{пл}(Z_k) - \Delta H_{пл}(Z_a), & \text{если } Z \text{ имеет } T_{пл}, \end{cases} \quad (7)$$

где $\Delta H_{ам}(Z_k)$ и $\Delta H_{ис}(Z_k)$ – соответственно энтальпия аморфизации и энтальпия испарения кристалла Z_k ; $\Delta H_{ис}(Z_a)$ – энтальпия испарения твердого аморфного вещества Z_a . По существу, в ряде справочников понятие энергии межатомной когезии E было подменено понятием ЭКР:

$$E = \Delta H_{ис} + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{ис}} c_p dT + \int_0^{T_{пл}} c_p dT, \quad (8)$$

где c_p – теплоемкость при постоянном давлении. Ввиду своей малости для (сверх)твердых материалов последние два, а зачастую и три члена в формуле (8) отбрасываются. Не менее актуальной является проблема взаимосвязи параметров упругопластического поведения материалов с их энергией межатомной связи. Вместо энергии межатомной связи некоторые авторы пользуются равнозначными ей понятиями, такими как энергия межатомной когезии, энергия атомизации и др. (см., например, [16]). Теоретические подходы, позволяющие эффективно моделировать энергию когезии, в кристаллах с металлической, ковалентной либо ионной связью в литературе отсутствуют [7]. Ради объективности следует, однако, указать на результаты расчета энергии межатомной когезии в простейших бинарных ионных соединениях, выполненного на основе подкорректированной автором полуфеноменологической формулы, числовые значения которой приведены в [5] с исправленной в настоящей работе размерностью:

$$E = 490(r_i^- + r_i^+)^{-1}, \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}. \quad (9)$$

С точностью 10–20 % результаты расчета по формуле (9) соответствуют экспериментальным данным. Далее перейдем к ковалентным и металлическим связям, о близости которых свидетельствует взаимное их превращение $\pi \rightleftharpoons \sigma$ [12], металлизация σ -связей под давлением, превращение $\text{Sn}_\alpha \rightleftharpoons \text{Sn}_\beta$, а также другие примеры, рассмотренные далее. Поэтому для начала рассмотрим аналитический подход к моделированию металлической связи. Вначале

сформулируем принципы, определяющие начальные условия задачи. Первый принцип утверждает, что в отличие от ионных кристаллов все положительные и отрицательные заряды для каждого атома металлической решетки полностью и независимо друг от друга нейтрализуются в пределах примитивной (т. е. одноатомной [17]) трансляционной ячейки. Далее воспользуемся методом модельной аппроксимации (МА). Суть метода МА заключается в том, что, с одной стороны, он максимально адекватно отражает основные особенности исходной модели, а с другой – допускает ее “легкую деформацию” в сторону существенного упрощения аналитики, необходимой для получения востребованного результата. Такой моделью является модель плотноупакованных шаров с радиусом r_m [17], образующих силовое поле кристалла [18], основными взаимодействующими элементами которой являются ионные остатки и электроны зоны проводимости. В рамках МА принцип нейтрализации зарядов выглядит так же, как и для изолированных атомов металла, только компенсируемый электронный заряд принадлежит не отдельным атомам, а всему кристаллу. Поэтому в пределах примитивной трансляционной ячейки величина когезии в металлах будет иметь следующий аналитический вид:

$$E = 175 \frac{q^2}{r_m}, \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}, \quad (10)$$

где q – безразмерный эффективный заряд ионного остатка в единицах заряда электрона e .

Эффективный заряд q может быть определен из соотношения, учитывающего равенство нейтрализуемых зарядов, а также принадлежность квазисвободных электронов зоне проводимости всего кристалла, а не отдельным атомам:

$$q = \begin{cases} \frac{\alpha D}{I_1}, & \text{при } \alpha D < I_1; \\ 1 + \frac{\alpha D - I_1}{I_2}, & \text{при } I_1 < \alpha D < I_2; \\ 2 + \frac{\alpha D - I_1 - I_2}{I_3}, & \text{при } I_1 + I_2 < \alpha D < I_3; \\ \dots, & \text{и т. д.,} \end{cases} \quad (11)$$

где I_n – атомные потенциалы ионизации, $n = 1, 2, 3$; D – потенциал волн де Бройля; $\alpha = 1$ эВ/В. Интерпретация типа электронных состояний, унаследованных от свободных атомов и заполняющих зоны проводимости металлов, дана в соответствии с общепринятой систематикой электронных состояний атомов [19], а также с учетом дополнительных данных, представленных в табл. 2. При переходе к ковалентным кристаллам для энергии межатомной когезии E используется подобная формула и несколько измененный метод МА. Окончательная структурно-термодинамическая формула для энергии ковалентной связи $X-Y$ между элементами X и Y , образующими химическое соединение XY , имеет следующий вид:

$$E(X-Y) = \frac{175(2-q_0)^2}{r_k(X) + r_k(Y)}, \text{ \AA} \cdot \text{кДж/моль}, \quad (12)$$

где q_0 – заряд квазиона в единицах e ; $r_k(X)$ и $r_k(Y)$ – ковалентные атомные радиусы элементов X и Y . В двух фокусах одной σ -орбитали находятся два

ионных остатка с общим безразмерным положительным зарядом, равным 2, который благодаря использованию метода МА переносится в центр тяжести σ -орбитали, в котором находится также и квазион, имеющий отрицательный заряд $-q_0$. Последний вычитается в числителе формулы (12) из суммарного положительного заряда 2. Квадратная степень в числителе формулы (12) появляется вследствие принципа равенства зарядов со знаком + и со знаком -, компенсируемых в пределах σ -орбитали. Больше всего времени валентные электроны проводят в наиболее удаленных точках максимальной кривизны векторной σ -орбитали. Поэтому нет существенных оснований вводить дополнительную поправку на отклонение формы σ -орбитали, моделируемой в формуле (12), от круговой. В отличие от алмаза в боре для каждого из трех валентных направлений мостикового сшивания σ -связей последовательность гибридизированных p -орбиталей волновых электронных функций можно представить в виде следующей цепи перекрывающихся состояний: $\sim\sim\sim\sim\sim$. В рамках метода МА вышеуказанная особенность не влияет на величину заряда, равного 2 в формуле (12), которая может быть использована также и в этом случае. Результаты применения формулы (12) к различным материалам представлены в табл. 3, в которой возростание эффективного заряда q_0 отражает также и его нецентросимметричность, а также возрастающее влияние амплитуды тепловых колебаний атомов.

Таблица 2. Параметры тест-модели для расчета энергии межатомных связей в металлах

Металл	Положение максимума плотности электронных состояний ρ	Потенциал де Бройля D , В	Электронная структура зоны проводимости	Безразмерный эффективный заряд q в единицах e (11)	Энергия когезии E , кДж/моль (10)	$\Delta H_{ис} + \Delta H_{пл}$, кДж/моль, (эксперимент)
Be	1,25	18,9	$2s^2 - 100\%$, $2s^1 - 52\%$	1,52	356	357
Na	1	10,4	$3s^1 - 100\%$	1,0	93	92–110
Mg	1,25	9,4	$3s^2 - 100\%$, $3s^1 - 10\%$	1,1	137	141
Al	1	18,4	$3s^2 - 100\%$, $3p^1 - 66\%$	1,66	337	305–325
K	1	6,8	$4s^1 - 100\%$	1,0	74	80–92
Ti	1	17,9	$4s^2 - 100\%$, $4s^1 - 83\%$	1,83	403	446–484
V	1	20,6	$4s^1 - 100\%$, $4s^2 - 100\%$	2,0	534	534
Fe	1	23,5	$4s^2 - 100\%$, $4s^1 - 90\%$	1,9	519	433
Co	1	24	$4s^2 - 100\%$, $4s^1 - 90\%$	1,9	505	480
Ni	1	24,5	$4s^2 - 100\%$, $4s^1 - 90\%$	1,9	515	422
Cu	1	23	$4s^1 - 100\%$, $3d^{10} - 75\%$	1,75	419	352

Таблица 2. (Продолжение)

Zn	1,25	12,4	$4s^2$ –100 %, $4s^1$ – 17 %	1,17	172	138
Rb	1	6,1	$5s^1$ – 100 %	1,0	71	71–84
Mo	0,75	34,1	$5s^1$ – 100 %, $4d^4$ – 100 %, $4d^3$ – 38 %	2,38	708	622–690
Ag	1	18,1	$5s^1$ – 100 %, $4d^{10}$ – 49 %	1,49	270	265
Sn _β	1	15,1	$5p^2$ – 100 %, $5p^1$ – 53 %	1,53	259	299–309
Cs	1	5,2	$6s^1$ – 100 %	1,0	65	68–79
W	0,75	34,2	$6s^1$ – 100 %, $6s^2$ – 100 %, $5d^4$ – 36 %	2,36	695	834
Au	0,9	22,3	$6s^1$ – 100 %, $5d^{10}$ – 64 %	1,64	327	330

Примечание. $\rho(\lambda) = \lambda/2r_m$ – безразмерный аргумент функции плотности электронных состояний; $\lambda = (150,5/D)^{0,5}$ – длина электронной волны в области максимальной плотности состояний, Å; $E(X_m) = 175q^2r_m^{-1}$, Å кДж/моль (10).

Таблица 3. Энергия разрыва химических межатомных связей в (сверх)твердых материалах с доминирующей объемной либо планарной ковалентной связью

Связь X–Y в соединении XY	Ковалентные атомные радиусы $r_k(X)/r_k(Y)$, Å	Заряд квазиона q_o , в единицах e	Энергия связи X–Y, кДж/моль (12)	$\Delta H_{ис} + \Delta H_{пл}$, кДж/моль (эксперимент)	Ссылки на $E(X–Y)$ или $E(XY)$
C–C (алмаз)	0,77/0,77	0,2	368	358–368	[20, 21]
B–N (BN _c)	0,87/0,7	0,3–0,4	280–320	250	[22]
C–C (графит)	0,71/0,71	0,2	400	~ 470	[23]
B–N (BN _r)	0,8/0,65	0,4	310	–	–
B–C	0,87/0,77	0,2	340	~ 292	[24]
B–B (бор)	0,89/0,89	0,1	355	340–368	[6, 9]
Si–C (SiC)	1,17/0,77	0,4	230	240	[24]
B–P (BP)	0,87/1,1	0,4	227	–	–
Al–N (AlN)	1,26/0,7	0,4	228	246	[3]
Al–P (AlP)	1,26/1,1	0,4	190	–	–
Be–O (BeO)	1,06/0,66	0,4	270	–	–
Be–S (BeS)	1,06/1,04	0,4	210	–	–
Si–Si (Si)	1,17/1,17	0,4	190	220–240	[6, 8, 9]
Ge–Ge (Ge)	1,22/1,22	0,4	184	182–206	[6, 8, 9]
Sn–Sn (Sn _α)	1,4/1,4	0,4	160	148–155	[6, 8, 9]

Примечание. Для политетраэдрических соединений $E(X–Y) = 0,5E(XY)$; для других случаев: $E(B–B) = 0,67E(B)$, $E(C_r–C_r) = 0,67E(C_r)$; $E(Al–N) \approx 0,6E_\delta(AlN)$, E_δ – ширина запрещенной зоны.

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные зависимости $H(T)$ для алмаза и кремния, интерполированные с помощью обобщенного уравнения Аррениуса нулевого порядка [25].

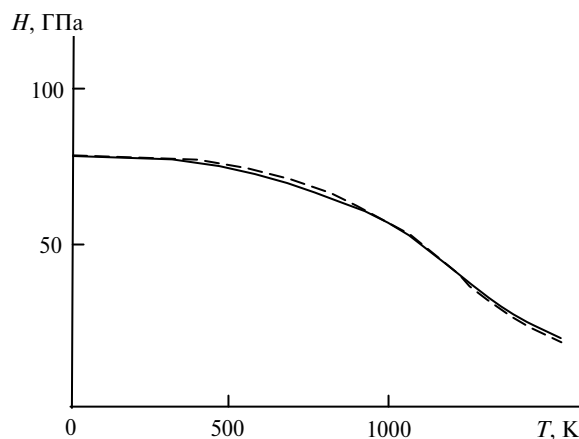


Рис. 3. Зависимость твердости природного алмаза Ia от температуры: сплошная кривая – эксперимент [1]; пунктирная кривая – аналитическая зависимость $\Delta H/H \sim \exp(-U/kT)$; k – постоянная Больцмана.

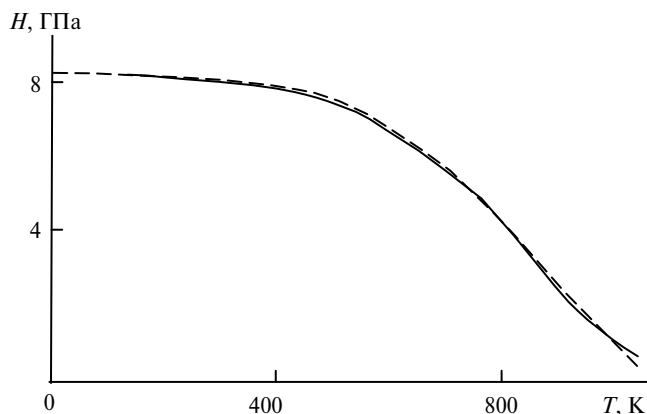


Рис. 4. Зависимость твердости кремния от температуры: сплошная кривая – эксперимент [26]; пунктирная кривая – аналитическая зависимость $\Delta H/H \sim \exp(-U/kT)$.

При этом были получены следующие значения энергии активации: $U(C_a) = 0,25$ эВ/ат и $U(Si) = 0,2$ эВ/ат. При интерпретации вышеприведенных активационных параметров следует учесть, что температура обнуления $H(C_a)$ вследствие графитации алмаза почти в 1,2–1,3 раза превышает температуру плавления Si. Поскольку $U(C_a)/U(Si) \approx T(C_a \rightarrow C_r)/T_{пл}(Si)$, то получаем вышеприведенные экспериментальные активационные параметры. В литературе используется почти полдесятка различных способов определения эффективной величины параметра U для термопластичности материалов, начиная от нескольких вариантов обобщенного уравнения Аррениуса различного порядка [25] до гиперболических функций [26]. В случае различных методов вычисления энергии активации U сравнение получающихся различных эффективных значений U для одного и того же вещества теряет физический смысл. Так, например, для алмаза и отличного от настоящего метода определения $U(C_a) = 2,2$ – $2,6$ эВ/ат [30].

Влияние давления на твердость кристаллов $H = H(p)$ исследовали в [27]. При этом было установлено, что величина $\Delta H/H$ с ростом давления изменяется в пределах $\Delta\alpha/\alpha < \Delta H/H \leq \Delta\delta/\delta$, δ – плотность кристалла. Возрастание $H(p)$ наблюдается при уплотнении кристаллов, параметр α которых слабо зависит от давления. Когда влияние фактора уплотнения в узкозонных полупроводниках уступает эффекту их металлизации, наблюдается уменьшение их твердости. Здесь стоит сделать небольшое уточнение. В [27] речь шла об изменении микротвердости исследуемых материалов, как, кстати говоря, и в [13]. В литературе можно найти немало примеров совпадения в пределах 20 % твердости по Виккерсу и микротвердости (сверх)твердых материалов. Однако на более глубоком уровне это совпадение никто детально не анализировал. Далее рассмотрим вопросы моделирования кристалло-механической анизотропии предела текучести в монокристаллическом алмазе и лонсдейлите, непосредственно влияющие на их поликристаллическую твердость. Используемая наномодель исходит из пропорциональности $\tau(hkl)$ коэффициенту трения дислокаций, скользящих в плоскости (hkl) , который обратно пропорционален атомной плотности плоскости (hkl) , которая, в свою очередь, пропорциональна межплоскостному расстоянию $d'(hkl)$. С учетом уже известных [1, 17] 25 плоскостей скольжения (hkl) для алмаза имеем: $\tau(111):\tau(110):\tau(311):\tau(100) = [1:1,6:1,9:2,3]\tau(111)$, где $\tau(110) \sim 1/d'(220)$, $\tau(100) \sim 1/d'(400)$. Аналогичный подход дает для лонсдейлита: $\tau(001):\tau(110):\tau(100):\tau(210) = [1:1,6:1,9:2,5]\tau(001)$, где $\tau(001) \sim 1/d'(002)$, $\tau(100) \sim 1/d'(200)$. Несмотря на предельную твердость, максимальная для высокотвердых тел анизотропия твердости позволяет с помощью алмаза измерять твердость алмаза и им же обрабатывать ювелирные изделия. Для определения предела текучести $\tau_a(111) = \tau_n(001)$ воспользуемся механо-химической моделью нанотекучести, основанной на одномерном фазовом переходе $\sigma \rightleftharpoons \pi$ (от ковалентной к металлической связи и наоборот), протекающим в ядрах скользящих дислокаций деформируемого алмаза, барический критерий активации которого вполне может быть сравним с барическим критерием превращения $\pi \rightleftharpoons \sigma$, протекающим при переходе графит \leftrightarrow алмаз [12]. В рамках представленного механо-химического подхода, который сводится к равенству $\tau_a(111) = p(C_r \rightleftharpoons C_a) = 16 \pm 2$ ГПа [12], удастся полностью согласовать результаты экспериментальных и теоретических исследований предела текучести в алмазе [1]. Здесь же стоит отметить, что для таких хрупких материалов как алмаз предел текучести одновременно определяет также и его прочность. Так, согласно данным [28], прочность наиболее бездефектных алмазов составляет 17,5 ГПа. Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что для алмаза $H/\tau \approx 6$. В [29] отношение твердости к пределу текучести H/τ рассматривается как один из критериев хрупкости материала, значение которого для хрупких материалов обычно находится в пределах $3 \leq H/\tau \leq 6$. Еще один критерий [31], характеризующий предельную упругую деформацию твердого тела, определяется отношением τ к модулю Юнга M и в диапазоне, лежащем между металлами и алмазом, он изменяется в пределах $1,6\% \leq \tau/M \leq 10\%$.

Подводя итоги проведенных исследований, можно отметить, что, к сожалению, автору не удалось представить (см. рис. 1) результаты синтеза новых сверхтвердых материалов, полученных с помощью эндохимических и трансядерных реакций (энергия которых сравнима с энергией химических реакций), а также новых современных бронематериалов, более легких, чем бронекарбон [12]. В отличие от обычных химических реакций в эндохимических реакциях принимают участие также и электроны более глубоких электрон-

ных уровней. Комплексные эндохимические и баротермические технологии в перспективе могут сделать доступным маршрут реакции графит → суперграфит → супералмаз. Последний может быть получен путем поперечного сшивания слоев суперграфита [12] за счет $1s^2$ электронов атомов углерода и может иметь плотность $\approx 5,4$ г/см³. Следует, однако, отметить, что важные вопросы стабильности супералмаза еще потребуют дополнительных фундаментальных исследований.

Последние исследования показывают, что углерод является не только лидером, но и веществом, завершающим ряд сверхтвердых материалов. В склероведении таким материалом может оказаться бронекарбон [12] с твердостью, превосходящей (не менее чем на 20 %) твердость бронестекла, которое, по мнению некоторых авторов, в равной степени может быть отнесено и к сверхтвердым, и к высокотвердым материалам. Термостойкость и высокая стойкость бронекарбона к мощным нейтронным потокам делает его незаменимым защитным и конструкционным материалом в области термоядерной энергетики. Как известно, бронезилеты намного проще делать из бронекерамики, чем из бронекарбона. Хотя она и менее твердая в силу более высокой ионности, однако химически более стойкая к кислороду и железу.

Автор благодарит Дж. Сороса за финансирование (через гранты МНФ) исследований автора в области углеродоупрочнения.

На основі деталізованих моделей міжатомної когезії, а також розвинутого структурно-термодинамічного підходу, визначено енергію міжатомних зв'язків в ряді ковалентних і металевих кристалів, відповідну експериментальним даним. З використанням представленої аналітичної залежності для ступеня ковалентності кристалів розроблено узагальнену модель, що описує експериментальну твердість суперсклерометрів (алмаз, cBN, SiC та ін.), мінералів, тугоплавких сполук, напівпровідників, іонних кристалів і металів. На основі механо-хімічного підходу до (нано)плинності розвинуто дислокаційну модель кристало-механічної анізотропії межі плинності в монокристалічному алмазі і лондейліті, що дозволяє зробити висновок про слабкі відмінності їх склерометричних характеристик. Розглянуто експериментальні співвідношення, що визначають термо- і баропластичність в деяких ковалентних кристалах.

Ключові слова: фізико-хімічна механіка твердих кристалічних тіл, склерознавство, структурна термодинаміка кристалів, вуглецеознавство, 3d-сітчасті високомолекулярні сполуки.

Based on detailed models of interatomic cohesion and the well-developed structural-thermodynamic approach, the interatomic bond energy has been determined for some covalent and metallic crystals and it has been found to agree with experimental data. Using the proposed analytical relationship for the degree of covalency of crystals the author has elaborated a generalized model that describes experimental hardness of supersclerometer materials (diamond, cBN, SiC, and others), minerals, refractory compounds, semiconductors, ionic crystals and metals. On the basis of the mechanical-chemical approach to (nano)flow a dislocation model of crystal-mechanical anisotropy of yield strength has been put forward for monocrystalline diamond and lonsdaleite; the model makes it possible to draw a conclusion on a slight difference in their sclerometric characteristics. The experimental relationships that govern high-temperature high-pressure plasticity in some covalent crystals are discussed.

Keywords: physical-chemical mechanics of crystalline solids, sclerometry, structural thermodynamics of crystals, carbon science, 3d-cross-linked high-molecular compounds.

1. Физические свойства алмаза: Справ. / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. –188 с.

2. *Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора* / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
3. *Синтез сверхтвердых материалов* / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – 280 с.
4. *Gao F. M., Gao L. H. Microscopic models of hardness* // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 3. – С. 9–30.
5. *Карапетьянци М. Х., Дракин С. И. Строение вещества*. – М.: Высшая школа, 1978. – 204 с.
6. *Физико-химические свойства элементов: Справ.* / Под ред. Г. В. Самсонова. – К.: Наук. думка, 1965. – 808 с.
7. *Коулсон Ч. Валентность*. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
8. *Таблицы физических величин: Справ.* / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
9. *Boron nitride, boron carbide, boron, silicon, germanium, beryllium oxide, gold, tin*. – Режим доступа: [<https://en.wikipedia.org/wiki/>].
10. *Сверхтвердые материалы* / Под ред. И. Н. Францевича. – К.: Наук. думка, 1980. – 296 с.
11. *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справ.* / Под ред. И. Н. Францевича. – К.: Наук. думка, 1982. – 286 с.
12. *Лысенко А. В. Структурные и механохимические особенности фаз высокого давления, образующихся при p, T- и p-обработке графита* // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 6. – С. 54–65.
13. *Гилман Дж. Механические свойства ионных кристаллов* // Успехи физ. наук. – 1963. – **80**, № 3. – С. 456–503.
14. *Федоров Д. К., Шоршоров М. К., Хакимова Д. К. Углерод и его взаимодействие с металлами*. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
15. *Лысенко А. В. Силовые константы упругой деформации химических σ -связей в алмазе и сверхтвердых монокристаллах с решеткой сфалерита* // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 46–56.
16. *Ормонт Б. Ф. О некорректном использовании в литературе понятия энергии кристаллической решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации* // Журнал физической химии. – 1957. – **31**, № 2. – С. 509–510.
17. *Шаскольская М. П. Кристаллография*. – М.: Высшая школа, 1976. – 392 с.
18. *Вейсс Р. Физика твердого тела*. – М.: Атомиздат, 1968. – 456 с.
19. *Хабериццл В. Строение материи и химическая связь*. – М.: Мир, 1974. – 296 с.
20. *Краткий справочник по химии* / Под ред. О. Д. Куриленко. – К.: Наук. думка, 1965. – 636 с.
21. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Ленинград: Химия, 1967. – 182 с.
22. *Hildenbrand D. L., Hall W. F. The vaporization behavior of boron nitride and aluminium of boron nitride and aluminium nitrid* // J. Phys. Chem. – 1955. – **67**. – P. 888–893.
23. *Bernstein H. J. Bond energies in hydrocarbons* // Trans. Farad. Soc. – 1962. – **58**, N 12. – P. 2285–2287.
24. *Справочник химика: В 2 т.* / Гл. ред. Б. П. Никольский. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1072 с.
25. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций*. – Новосибирск: Наука, 1983. – 254 с.
26. *Gilman J. J. Flow of covalent solids at low temperatures* // J. Appl. Phys. – 1975. – **46**, N 12. – P. 5110–5113.
27. *Ткаченко Ю. Б. Вплив високого гідростатичного тиску на мікротвердість іонних і ковалентних кристалів: Автореферат дис. ... канд. фіз.-мат. наук.* – Донецьк, 1994. – 15 с.
28. *Шульженко А. А. Определение предела прочности синтетических алмазов при сжатии* // Синт. алмазы. – 1969. – Вып. 6. – С. 27–36.
29. *Marsh D. M. Plastic flow in glass* // Proc. Roy. Soc. A. – 1964. – **279**, N 1378. – P. 420–435.
30. *Бокий Г. Б., Безруков Г.Н., Налетов А. М. Природные и синтетические алмазы*. – М.: Наука, 1986. – 219 с.
31. *Механические свойства новых материалов* / Под ред. Г. И. Баренблатта. – М.: Мир, 1966. – 198 с.

Поступила 09.04.15