

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты

Р.А. Андриевский

Анализируется современное состояние исследований и новые подходы к изучению тугоплавких соединений типа карбидов, нитридов, боридов и оксидов с температурой плавления выше 2000 °С. Описаны новые экспериментальные и теоретические результаты изучения структуры, физико-механических свойств и областей применения; обращено внимание на особенности получения. Акцентируются недостаточно исследованные аспекты.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, карбиды, нитриды, бориды, оксиды

PACS numbers: 61.46. – w, 61.66.Fn, 71.15. – m, 71.15.Mb

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972>

Содержание

1. Введение (296).
 2. Новые объекты (297).
 - 2.1. МАХ-фазы. 2.2. Двумерные МХ-фазы. 2.3. Двумерный нитрид бора. 2.4. Высокоэнтропийные нитриды и карбиды. Высокоэнтропийные сплавы в керметах. 2.5. Двойниковые структуры.
 3. Теоретические подходы (304).
 - 3.1. Электронное состояние и структура. 3.2. Диаграммы состояния. 3.3. Деформационные и радиационные характеристики.
 4. Заключение (308).
- Список литературы (309).

1. Введение

Понятие тугоплавкости не имеет чёткого физического или физико-химического содержания. Условно в качестве граничной температуры принимается температура плавления (T_m) на уровне примерно 2000 °С [1]. К тугоплавким соединениям обычно относят многочисленную группу карбидов, нитридов, боридов, оксидов и интерметаллидов, а также некоторое количество силицидов, фосфидов и сульфидов — всего около 170 фаз. Естественно, что охватить все эти объекты в рамках обзора не представляется возможным, и наше внимание будет сосредоточено преимущественно на наиболее изученных и технически интересных металлоподобных карбидах и нитридах, а также на диэлектриках типа карбидов и нитридов бора и кремния. Описанию физической природы и свойств этих соединений было посвящено и ранее немало обзоров и монографий (см., например, [1–8]).

Новые подходы к изучению нестехиометрии и упорядочения тугоплавких соединений [3, 8], а также их наноструктурирования [4–6, 9, 10] уже получили доста-

точное освещение. Так, с использованием наноструктурного подхода на рубеже 1990-х годов несколькими научными группами в США, Швеции, бывшем СССР, ФРГ и Австрии независимо и практически одновременно были получены одно- и многослойные плёнки на основе карбидов, нитридов и боридов с твёрдостью 50–80 ГПа, т.е. на уровне типичных сверхтвёрдых материалов — алмаза и нитрида бора.

Для примера на рис. 1 показано влияние количества слоёв на твёрдость плёнок TiN/NbN (1), TiN/ZrN (2) и TiN/CrN (3). Для первых двух случаев рост количества слоёв непрерывно сопровождается повышением твёрдости за счёт затруднения движения дислокаций и трещин при преодолении увеличивающихся по количеству поверхностей раздела. Немонотонное изменение твёрдости в плёнках TiN–CrN связано с образованием твёрдого раствора (Ti,Cr)N в этой системе (как наиболее низкотемпературной по сравнению с системами TiN–NbN и TiN–ZrN) и исчезновением межфазных поверхностей раздела.

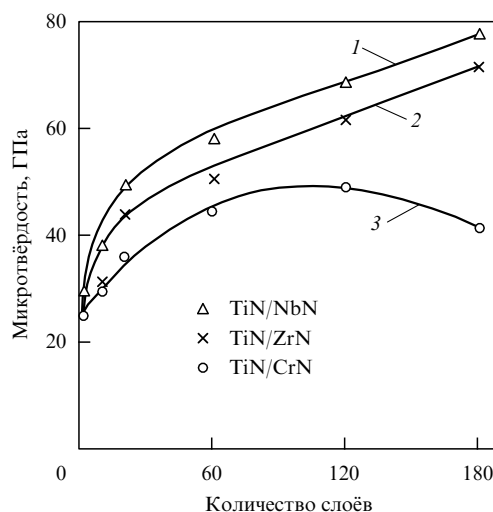


Рис. 1. Изменение микротвёрдости с ростом количества слоёв в многослойных нитридных плёнках [4].

Р.А. Андриевский, Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семёнова 1, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация
E-mail: ara@icp.ac.ru

Статья поступила 21 апреля 2016 г.,
после доработки 29 июля 2016 г.

Однако многие другие особенности новых подходов в исследовании свойств тугоплавких соединений ещё не получили надлежащего изложения. Таким образом, в орбите нашего внимания находится характеристика сравнительно новых объектов (включая структуру, свойства и области перспективного применения), а также их теоретическое описание.

2. Новые объекты

2.1. МАХ-фазы

Этот термин появился в работах, выполненных в середине 1990-х годов [11–13], хотя существование фаз

подобного состава отмечалось значительно раньше при анализе тройных диаграмм состояния типа Ti–Si–C. В условной формуле МАХ-фаз $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2$ или 3 , M относится к обозначению переходного металла, A — непереходный элемент, X — углерод или азот. На рисунке 2 приведены схемы элементарных ячеек для фаз M_2AX , M_3AX_2 и M_4AX_3 , а также расположение компонентов в Периодической системе [13].

По числу атомов M , A и X принято ещё одно обозначение этих фаз: 211, 312, 413. Детально структура, физические и физико-химические свойства около 70 МАХ-фаз описаны в одноимённой монографии [12] и во многих обзорах [13–15], но подавляющее большинство этих соединений не относится к категории тугоплавких. Наи-

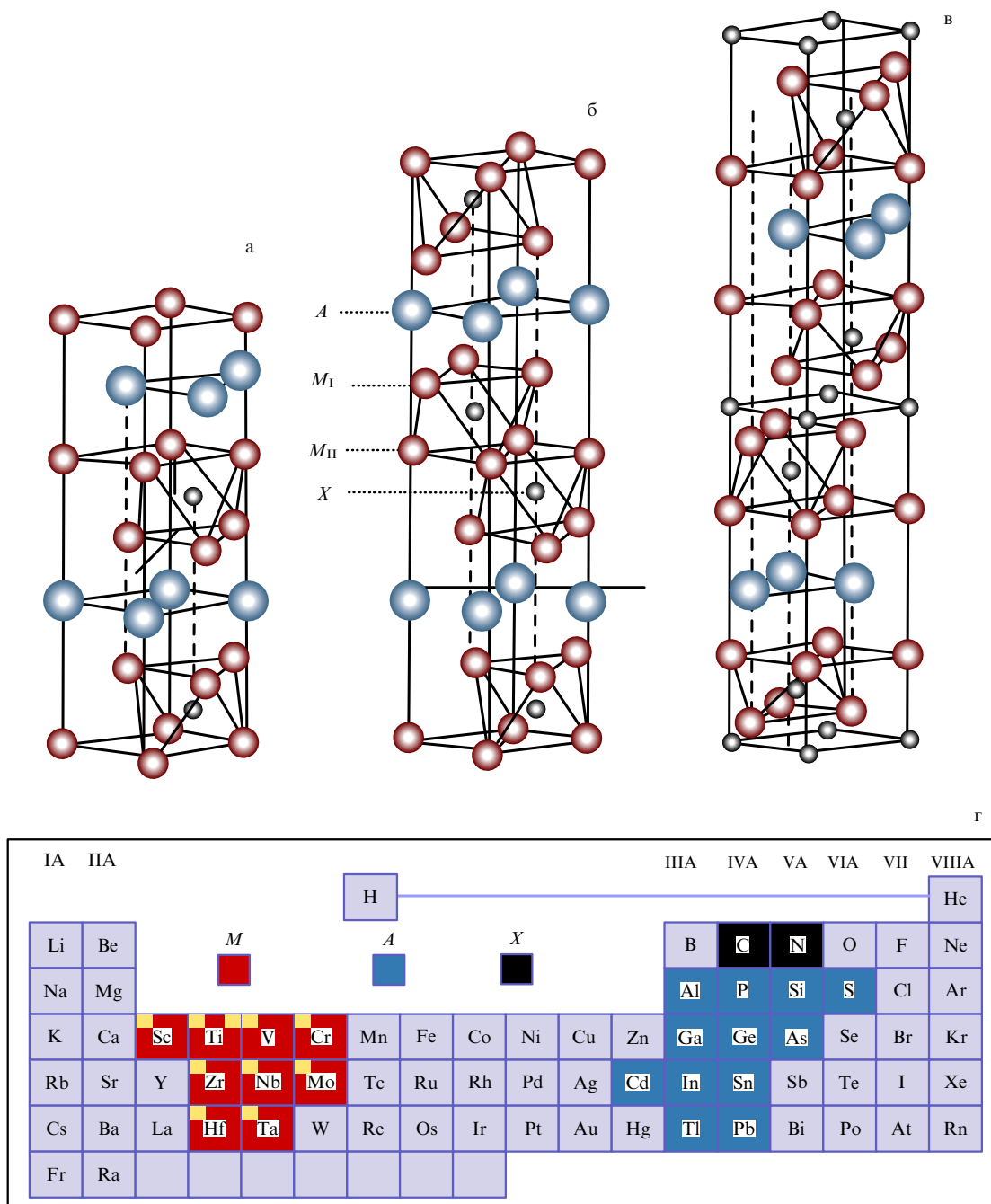


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Элементарные ячейки фаз M_2AX (а), M_3AX_2 (б) и M_4AX_3 (в), а также расположение составляющих компонентов в Периодической системе (г): M — переходные металлы, A — непереходные элементы, X — углерод или азот.

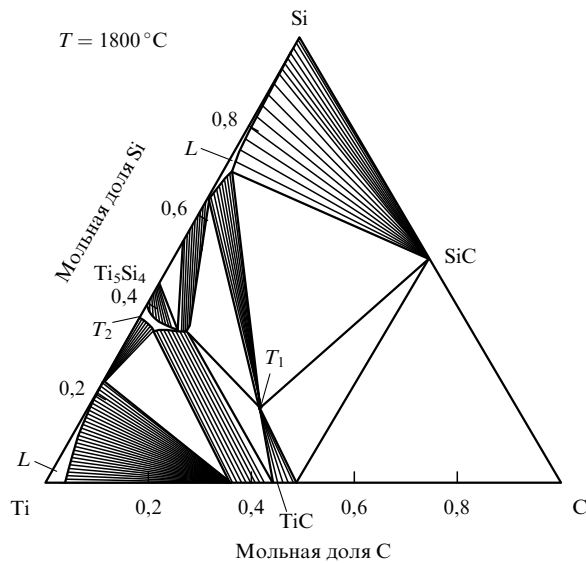


Рис. 3. Расчётное изотермическое сечение фазовой диаграммы Ti–Si–C при $T = 1800\text{ }^\circ\text{C}$ (T_1 — Ti_3SiC_2 , T_2 — $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$).

более характерная и всесторонне изученная тугоплавкая МАХ-фаза — это Ti_3SiC_2 , образующаяся в системе Ti–Si–C (рис. 3) и плавящаяся, как и все соединения этого типа, инконгруэнтно по перитектической реакции типа $M_3AX_2 \rightarrow M_3X_2 + A(\text{ж})$ при температуре примерно $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [12, 16].

По совокупности многих свойств МАХ-фазы считаются промежуточными между типичными металлами и хрупкими соединениями [13]. В таблице 1 приведены для сравнения основные характеристики Ti_3SiC_2 , а также титана и типичных карбидов (металлоподобного TiC и полупроводникового SiC) [1, 12–14, 17–19]. Из данных табл. 1 видно, что для Ti_3SiC_2 характерны малая величина электросопротивления (совместно с высоким значением электронной теплоёмкости), существенно более высокая величина трещиностойкости и снижение температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное.

Таблица 1. Некоторые физические, физико-химические и механические свойства Ti, Ti_3SiC_2 , TiC и SiC

Характеристика	Ti	Ti_3SiC_2	TiC	β -SiC
Кристаллическая решётка	ГПУ (гексагональная плотноупакованная)	Гексагональная	ГЦК (гранцентрированная кубическая)	Кубическая
Плотность, г см^{-3}	4,54	4,53	4,92	3,21
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1660	~ 2300	3067 ($\text{TiC}_{0,8}$)	~ 2830
Удельное сопротивление (ρ) при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, мкОм см	45	23	60–150	$\sim 10^5$
Коэффициент электронной теплоёмкости, $\text{мДж моль}^{-1}\text{ К}^{-2}$	3,35	6,4	0,5–1	—
Модуль Юнга (E), ГПа	110	325–345	300–500	400–500
Микротвёрдость (H_V), ГПа	1	3–7	20–30	20–25
Трещиностойкость (K_{IC}), МПа $\text{м}^{1/2}$	н/о	5–16	2–3	2–4
Температура перехода из хрупкого состояния в пластичное ($T_{ХП}$), $^\circ\text{C}$	–268	1000–1100	1500	1800
Вектор Бюргерса сдвиговых дислокаций	$1/3[-1-120]$, $1/3[0003]$	$1/3[11-20]$	$1/2[111]$, $1/2[110]$	$1/2[111]$

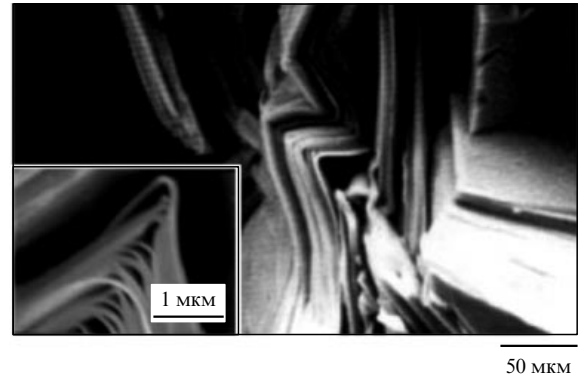


Рис. 4. Изображение поверхности излома Ti_3SiC_2 в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

Имея одинаковую с титаном плотность, карбидосилицид Ti_3SiC_2 обладает, благодаря втрое большему модулю Юнга, значительной жёсткостью и твёрдостью. Для его микроструктуры характерно полосчатое (ламелльное) строение, в котором толщина индивидуальных полос составляет около 20 нм [19]. Для образцов с величиной зерна (L) 5 мкм прочность на сжатие доходит до 1050 МПа, а прочность на растяжение — до 300 МПа [13].

В добавление к описанным механическим характеристикам следует отметить, что, в отличие от титана и карбида титана, для которых выполняется известное правило Мизеса (осуществление пластичности при наличии пяти независимых систем скольжения), в Ti_3SiC_2 сдвиговая деформация может протекать только в трёх направлениях базовой плоскости и МАХ-фазы проявляют псевдопластичность при $T > T_{ХП}$ и в условиях сжатия. На рисунке 4 показана поверхность излома деформированного образца Ti_3SiC_2 , на которой заметно искривление ламелей и образование полос сдвига [14].

Исследование циклического нагружения выявило малую зависимость гистерезисных характеристик от числа циклов (по крайней мере, в интервале до 100 циклов), но обнаружило значительное влияние величины зерна (рис. 5).

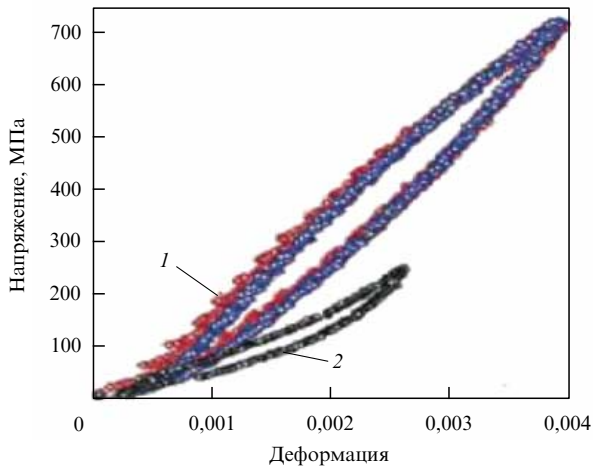


Рис. 5. Гистерезис деформации при циклическом сжатии образцов Ti_3SiC_2 с величиной зерна $L \sim 5$ мкм (1) и ~ 30 мкм (2) [13].

Представляют интерес механические свойства и других MAX -фаз, синтезированных, например, путём обычного горячего прессования или при высоких давлениях и высоких температурах в системе $Ti-Al-C(N)$ [20–22]. Так, для соединения Ti_3AlC_2 с наноламинатной (nanolaminated) структурой (прослойки 6 % TiC и 5 % Al_2O_3 ; плотность $4,27$ г $см^{-3}$, пористость 1 %) величины прочности на сжатие (изгиб), микротвёрдости, модуля Юнга и трещиностойкости составляют ~ 700 (~ 500) МПа, 2–4,6 ГПа, 140 ± 29 ГПа и 4–10 МПа $м^{1/2}$ соответственно.

Следует отметить, что разброс в показателях механических свойств MAX -фаз связан не только с хрупкой природой этих соединений, но и с ориентацией базовых плоскостей в индивидуальных зёрнах, которая меняет соотношение "мягко" и "жёстко" деформируемых кристаллитов. Тем не менее уровень таких технически важных характеристик, как крипоустойчивость и сопротивление термическим ударам (термопрочность), а также возможность их механической обработки, свидетельствуют о перспективах применения MAX -фаз в качестве жаропрочных материалов [13].

В целях расширения спектра возможных применений были исследованы и другие свойства многих MAX -фаз: коррозионные, триботехнические и радиационные. Отмечена, в частности, высокая окислительная стойкость Ti_3SiC_2 при 900 °С, а соединений Ti_2AlC и Cr_2AlC — даже при 1300 – 1400 °С на воздухе [12]. Поликристаллические образцы Ti_3SiC_2 обладают небольшим коэффициентом трения (менее 0,15 при трении по стали и нитриду кремния); в то же время для базовой плоскости отмечен рекордный результат по значению коэффициента трения — $(2-5) \times 10^{-3}$, оказавшийся к тому же и стабильным в течение 6 месяцев в атмосферных условиях [17].

Несомненно интересными оказались и данные о радиационной стойкости MAX -фаз. На рисунке 6 показано влияние дозы нейтронного облучения (интегральный флюенс $3,4 \times 10^{20}$ н $см^{-2}$, энергия более 0,1 МэВ) при 360 ± 20 °С на изменение удельного сопротивления для различных соединений [23]. Как видно из этих результатов, наименьшее изменение ρ в результате облучения претерпевают мелкозернистые образцы Ti_3SiC_2 . Изучение структуры облучённых образцов методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электрон-

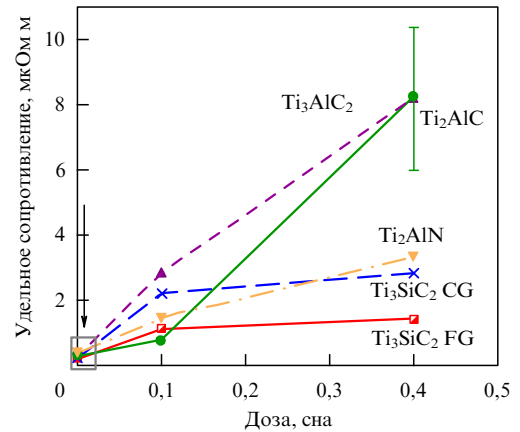


Рис. 6. Изменение удельного сопротивления в зависимости от количества смещений на атом (сна) при нейтронном облучении для различных титановых MAX -фаз. Стрелкой отмечено значение ρ для исходных необлучённых объектов. CG — крупнозернистые образцы ($L \sim 30$ мкм), FG — мелкозернистые образцы ($L \sim 5$ мкм).

ной микроскопии, включая высокое разрешение (ПЭМ и ВРПЭМ) показало отсутствие аморфизации, но вместе с тем выявило появление дислокационных петель и микротрещин, а также наличие распада MAX -фаз с образованием TiC и Al_2O_3 . В меньшей степени отмеченные результаты воздействия облучения наблюдались для Ti_3SiC_2 .

Качественное сопоставление влияния нейтронного облучения на электросопротивление Ti_3SiC_2 (см. рис. 6) и ZrC (TiC) [1, 24] показывает, что MAX -фаза претерпевает меньшие радиационные повреждения по сравнению с обычными карбидами переходных металлов.

2.2. Двумерные MX -фазы

К двумерным (2D) образованиям, как известно, относят тела с большим отношением длины к толщине; для двумерных MX -фаз последняя насчитывает всего несколько атомных слоёв. Наиболее известная и широко исследованная 2D-структура — это графен. Соответственно двумерные MX -фазы в зарубежной литературе именуется как $MXene$ (т.е. аналогичные или подобные графену). Они получают селективным извлечением (вытравливанием) атомов непереходного элемента A из MAX -фаз с последующей ультразвуковой обработкой. На рисунке 7 схематически показано превращение MAX -фаз в двумерные MX -фазы [25].

Наиболее доступными для удаления из MAX -фаз слоя A оказались соединения, содержащие алюминий. Поэтому количество известных двумерных MX -фаз невелико. Некоторые соединения, полученные вытравливанием из MAX -фаз с помощью раствора фтористоводородной кислоты, приведены в табл. 2 [25]. Экспериментально и теоретически было установлено наличие атомов F и O , а также гидроксильных групп OH на гидрофильной поверхности двумерных MX -фаз, и в их формулы добавляется обозначение T_x (terminations).

Как видно из табл. 2, по величине параметра c исходные и производные фазы отличаются весьма существенно, причём переход к двумерным MX -фазам сопровождается ростом электросопротивления (табл. 3) [26, 27].

Исследование температурной зависимости удельного сопротивления показало, что образцы $Ti_3C_2T_x$ ведут себя как типичные металлические объекты вплоть до 100 К и только при последующем снижении темпера-

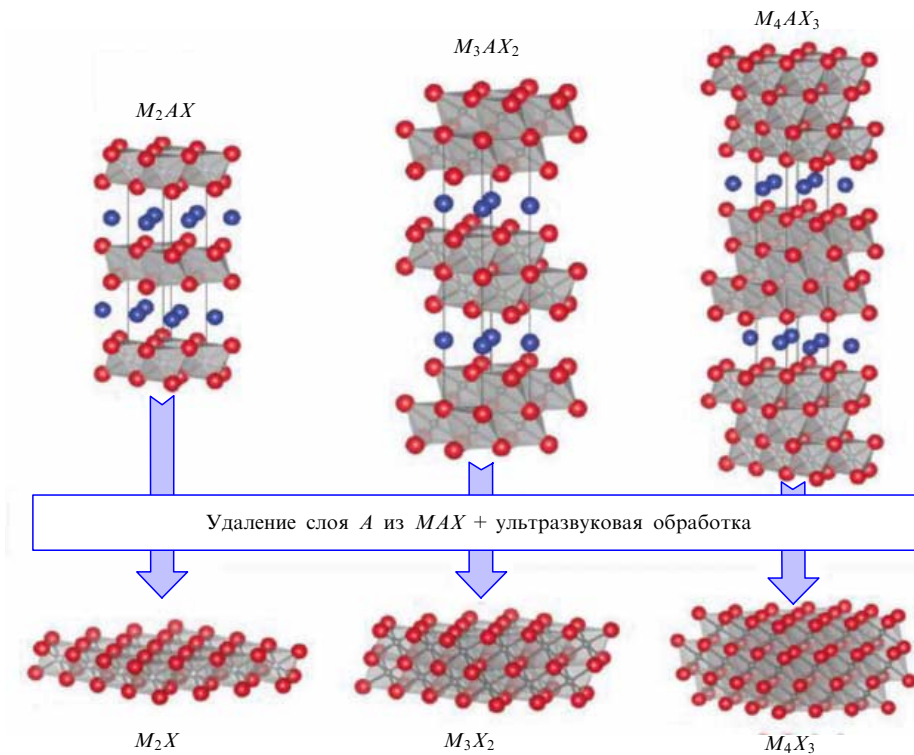


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Условное изображение превращения MAX-фаз в двумерные MX-фазы. Атомы неметаллического компонента X (азота или углерода) расположены в октаэдрических междуузлиях гексагональных ячеек.

Таблица 2. Некоторые кристаллохимические характеристики MAX-фаз и двумерных MX-фаз

Обозначение MAX-фазы	Формула и параметр c , Å			
	MAX	c	MX	c
211	Ti ₂ AlC V ₂ AlC Nb ₂ AlC (Ti _{0,5} Nb _{0,5}) ₂ AlC	13,6 13,13 13,88 13,79	Ti ₂ CT _X V ₂ CT _X Nb ₂ CT _X (Ti _{0,5} Nb _{0,5}) ₂ CT _X	15,04 19,73–23,96 22,34 14,88
312	Ti ₃ AlC ₂ (V _{0,5} Cr _{0,5}) ₃ AlC ₂ Ti ₃ AlCN	18,42–18,62 17,73 18,41	Ti ₃ C ₂ T _X (V _{0,5} Cr _{0,5}) ₃ C ₂ T _X Ti ₃ CNT _X	20,51–20,89 24,26 22,28
413	Ta ₄ AlC ₃ Nb ₄ AlC ₃	24,08 24,19	Ta ₄ C ₃ T _X Nb ₄ C ₃ T _X	30,34 30,47

Таблица 3. Электрические свойства некоторых MAX- и MX-фаз

Соединение	Толщина плёнки, нм	Удельное сопротивление при $T = 20^\circ\text{C}$, мкОм см
Ti ₃ AlC ₂ Ti ₃ C ₂ T _X	15–60 17–67	31–45 176–3923
Nb ₂ AlC Nb ₂ CT _X Nb ₄ AlC ₃ Nb ₄ C ₃ T _X	680 430 650 380	2×10^3 $6,1 \times 10^7$ $3,3 \times 10^4$ $4,6 \times 10^5$
Ta ₄ C ₃ T _X	~ 300	$2,1 \times 10^6$

туры их сопротивление начинает повышаться, следуя зависимости $\rho \sim \ln T$, отвечающей модели слабой локализации, характерной для 2D металлов (рис. 8) [26].

В зависимости от технологических режимов образцы двумерных MX-фаз могут быть получены в разном виде: порошки, консолидированные порошковые компакты, чешуйки, полосы, спирали, нано-

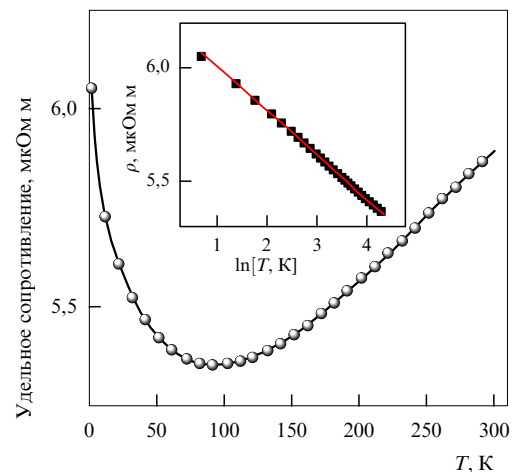


Рис. 8. Влияние температуры на удельное сопротивление плёнок Ti₃C₂T_X толщиной 28 нм. На вставке показана температурная зависимость $\rho \sim \ln T$ в интервале температур 2–74 К.

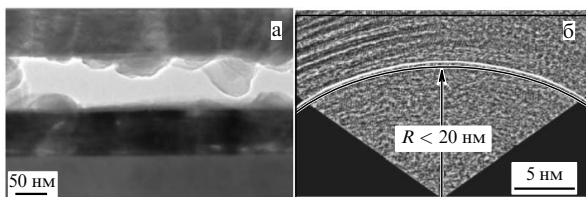


Рис. 9. Поперечные ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения плёнки и спирали $Ti_3C_2T_x$.

трубки, плёнки и коллоидные растворы [25–27]. На рисунке 9 показаны некоторые из этих объектов.

В связи с перспективой применения двумерных MX -фаз в устройствах сохранения энергии значительное внимание уделяется в основном изучению электрохимических свойств этих соединений. Изменение упругих свойств электродов $Ti_3C_2T_x$ при электрохимической интеркаляции — экстракции ионов Li^+ и K^+ — описано

в работе [28]. Тем не менее следует отметить, что по сравнению с MAX -фазами их производные MX в экспериментальном отношении изучены гораздо меньше. Для получения информации о физических, физико-химических и механических свойствах двумерных MX -фаз требуется расширение исследований, что отмечается и в обзоре [25].

2.3. Двумерный нитрид бора

Нитрид бора BN как сверхтвёрдый материал, в виде сфалерито- или вюрцитоподобной модификации, а также как изолятор, аналогичный гексагональному графиту, уже давно привлекает внимание научно-инженерного сообщества. Появление двумерного графена с его замечательными свойствами [29] возбудило интерес к поиску других соединений с 2D-структурой, и естественно, что это относилось, прежде всего, к нитриду бора как к ближайшему аналогу графита. Этому вопросу

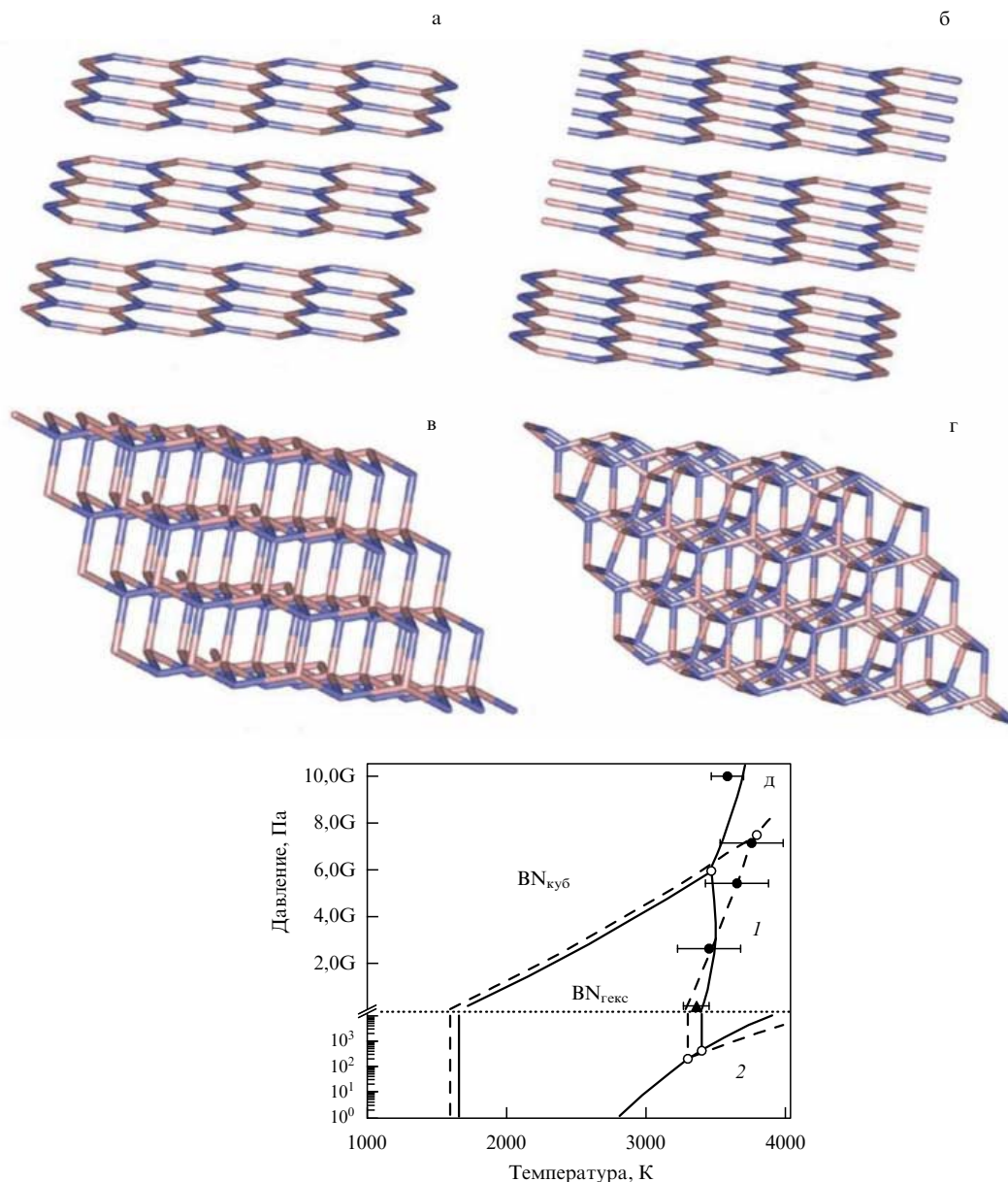


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Схема кристаллических структур BN : (а, б) базовые плоскости гексагональной и ромбоэдрических структур; (в, г) сфалеритная (кубическая) и вюрцитоподобная (гексагональная) структуры. (д) Фазовая диаграмма BN . Цифрами 1 и 2 обозначены области жидкости и пара; величины давления на оси ординат выше пунктирной линии приведены в гигапаскалях.

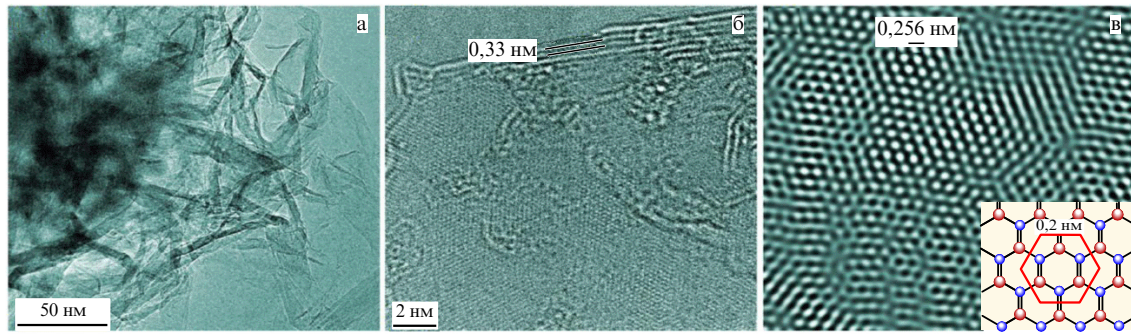


Рис. 11. ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения полос нитрида бора, а также его гексагональная решётка (в).

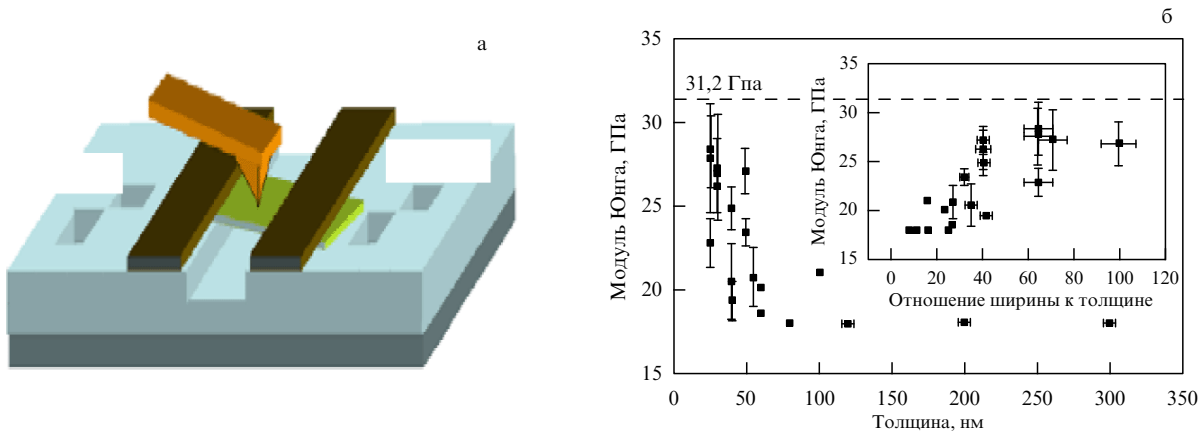


Рис. 12. Схема испытаний на изгиб (а) и влияние размера нанополос на величину модуля Юнга (б). Горизонтальной штриховой линией обозначено значение E , полученное в работе [37] расчётным путём.

посвящено много исследований, результаты которых обобщены в ряде недавних обзоров (см., например, [30–35]).

На рисунке 10 показаны схемы кристаллических структур нитрида бора и его фазовая диаграмма [31]. На этой диаграмме вюрцитоподобная модификация BN не показана, а точками (● и ○) обозначены экспериментально определённые величины T_m при различных давлениях, в том числе при 50 МПа (▲).

Подобно графену, двумерные полосы гексагонального нитрида бора получают методами механического и химического расслоения, а также осаждения из газовой фазы. На рисунке 11 приведены электронно-микроскопические изображения полос BN, полученных методом газозащитного осаждения [31].

На рисунке 11а можно заметить наличие изогнутых полос; межслоевое расстояние в полосах составляет 0,33–0,34 нм, а параметры решётки a и c составляют 0,250 нм и 0,666 нм соответственно и весьма близки к таковым для графита. Информация об экспериментальных

исследованиях свойств двумерного BN не очень велика в связи со сложностями в изучении таких объектов. На рисунке 12а показана схема испытаний нанополос BN на изгиб с помощью кантилевера атомно-силового микроскопа, что сопровождается СЭМ-изображениями; рис. 12б иллюстрирует влияние размера образцов на модуль Юнга [36].

Из рисунка 12б видно значительное влияние размерного эффекта и достижение значений, близких к теоретической величине E , лишь при толщине нанополос менее 40–50 нм. Следует иметь в виду, что наноразмерный нитрид бора может быть получен и в других формах: 0D — фуллерены и наночастицы, 1D — нанотрубки и наноленты, а также 3D — пористые наноструктуры, структурно-чувствительные свойства которых могут весьма различаться. Подробное сравнение свойств двумерного BN и графена было предпринято в обзоре [35]; эти данные представлены в табл. 4, дополненной некоторыми сведениями о характеристиках одномерного нитрида бора.

Таблица 4. Некоторые свойства наноразмерного нитрида бора и графена

Объект	Ширина запрещённой зоны, эВ	Удельное сопротивление, Ом см	Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	Модуль Юнга, ГПа	Прочность при разрушении, МПа	Деформация при разрушении, %	Температура начала окисления, °С
1D-BN	~ 6	$(7,1 \pm 0,9) \times 10^4$ [38]	100–270	725–1343 [39]	14–33 [39]	1,5–3,4 [39]	800
2D-BN		н/о		25–28 [36]	120–165	н/о	
Графен	Полуметалл	На уровне $\sim 10^{-4}$	1800–5400	1000	130	н/о	450

Из таблицы 4 видно, что наноразмерный нитрид бора, практически оставаясь широкозонным полупроводником, ничем, кроме теплопроводности, не уступает металлоподобному графену, превосходя последний по коррозионной стойкости. Отмечается и оптическая прозрачность в широком диапазоне частот, а также высокие деформационные, люминесцентные и защитно-барьерные характеристики BN [35].

По сравнению с имеющейся информацией о наноразмерном нитриде бора, сведения о структуре и свойствах для других слоистых тугоплавких соединений (карбид кремния, карбонитрид бора, сульфиды и т.д.) не столь обширны; эти данные можно найти в работах [30, 40, 41]. Целесообразно также отметить, что в настоящее время интерес к двумерным материалам значительно расширился. Издательство "IOP Science" (Institute of Physics Publishing) начиная с 2014 г. издаёт журнал *2D Materials*, который выходит ежеквартально и уже отражается в базе "WEB of Science".

2.4. Высокоэнтропийные нитриды и карбиды.

Высокоэнтропийные сплавы в керметах

Начиная с работ [42–44] значительно усилился также фундаментальный и прикладной интерес к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС), в состав которых входит не менее пяти компонентов замещения, и среди них нет преобладающего. Основное идейное соображение, на котором основывались разработчики ВЭС, заключалось в том, что довольно высокое значение конфигурационной энтропии смешения (равное известному выражению $R \ln n$, где R — газовая постоянная, а n — число компонентов) обеспечивает формирование неупорядоченного твёрдого раствора и термодинамическую невыгодность образования интерметаллидных фаз. Как следствие, появляются значительные искажения кристаллической решётки и замедляются диффузионные процессы, а также фазовые превращения. Отмеченные явления сопровождаются выгодным изменением физико-механических и физико-химических свойств ВЭС, что отражено в многочисленных литературных источниках, из которых сошлёмся лишь на некоторые из последних (см., например, [45–48]).

Применительно к тугоплавким соединениям рассматриваются преимущественно плёнки на основе ВЭС нитридов, получаемые магнетронным распылением или вакуумно-дуговым испарением [45, 46]; карбидные соединения проанализированы лишь частично. В таблице 5 приведены величины микротвёрдости и модуля Юнга некоторых высокоэнтропийных нитридов и карбидов.

Стоит отметить, что размер зёрен в гранцентрированных кубических (ГЦК) объектах табл. 5 был на уровне 5–50 нм. Отмечается хорошая термическая стабильность (до 900 °С) и высокое сопротивление к окислению на воздухе (до 1000 °С) плёнок $(Al_{0,34}Cr_{0,22}Nb_{0,11}Si_{0,11}Ti_{0,22})_{59}N_{50}$ [58, 59]. Подробное сравнение структуры и некоторых свойств нитридных и карбидных плёнок на основе ВЭС Hf–Nb–Ta–Ti–Zr было проведено в работе [60].

В таблице 6 приведены сведения о структуре, твёрдости, коэффициенте трения и износе ВЭС, карбида и нитрида на этой основе, а также, для сравнения, аналогичные характеристики для нитрида и карбида титана. Плёнки этих объектов изготавливались магнетронным распылением и имели примерно одинаковую толщину 1,9–2,1 мкм, что обеспечивало сравнимость результатов.

Таблица 5. Механические свойства некоторых нитридов и карбидов ВЭС

Фаза	H_V , ГПа	E , ГПа	Литература
(Al,Cr,Ta,Ti,Zr)N	36	360	[49]
(Al,Cr,Mo,Si,Ti)N	35	325	[50]
(Al,Cr,Si,Ti,V)N	31	300	[51]
(Al,B,Cr,Si,Ti)N	25	260	[52]
(Al,Cr,Nb,Si,Ti,V)N	42	350	[53]
(Al,Mo,Nb,Si,Ta,Ti,V,Zr)N	37	350	[54]
(Hf,Nb,Ti,V,Zr)N	50–60	580–660	[55]
(Al,Nb,Ti,Zr,Y)N	34–49	н/о	[56]
(Hf,Nb,Ta,Ti,V,Zr)N	~ 35	~ 300	[57]
(Al,Cr,Ta,Ti,Zr)C	40	303	[45]
(Cr,Nb,Si,Ti,Zr)C	33	360	[45]

Таблица 6. Параметры структуры и свойства ВЭС, нитрида и карбида на этой основе, а также TiN и TiC (a — параметр ГЦК-решётки, L — размер зерна, ε — деформация решётки, H_V — микротвёрдость, μ — коэффициент трения, K — удельный износ, равный объёму лунки износа, делённому на усилие и длину скольжения) [60]

Тип плёнки	a , нм	L , нм	ε	H_V , ГПа	μ	$K \times 10^{-6}$, мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹
Hf–Nb–Ta–Ti–Zr	0,420	18	0,004	5,4	0,87	17
(Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)N _{1,1}	0,446	7	0,013	32,9	0,96	2,9
(Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)C _{1,1}	0,460	5	0,024	27,5	0,15	0,8
TiN _{1,08}	0,424	17	0,004	23,1	0,84	4,4
TiC _{1,23}	0,425	9	0,010	21,6	0,18	9,4

Из таблицы 6 ясно видно, насколько твёрдость и износ меняются при переходе от металлических ВЭС к нитридным и карбидным сплавам и как это отличается от обычных параметров TiN и TiC. Однако для более подробного выявления роли высокоэнтропийного фактора в формировании свойств нитридных и карбидных ВЭС следует привлекать для анализа данных табл. 5 и 6 известные сведения о свойствах наноструктурных покрытий на основе нитридов и карбидов (см., например, [4, 10, 61, 62]). Можно отметить, что по значениям H_V и E нитридные и карбидные плёнки на основе ВЭС не превышают, а в большинстве своём даже уступают обычным нанопокрываниям с размером зёрен в несколько нанометров, не говоря уже о многослойных (см. рис. 1) или нанокомпозитных покрытиях типа nc-(Al,Ti)N/a-Si₃N₄. В отношении сравнения с термической стабильностью можно сослаться на данные [62], из которых следует, что покрытие (Ti–Al–Si)(C,N) сохраняет исходную твёрдость около 42 ГПа вплоть до температуры 1200 °С. Таким образом, высоких значений твёрдости и термической стабильности плёнок на основе тугоплавких соединений можно достичь, не обязательно прибегая к высокоэнтропийному фактору, а используя традиционные приёмы наноструктурирования и легирования.

Использование ВЭС в качестве металлической связки в керметных микрокомпозитах рассматривается в ряде работ (см., например, [63–66]). Свойства композитов Ti(C,N)–(Al,Co,Cr,Fe,Ni) и Ti(B,C)–(Co,Cr,Cu,Fe,Ni) приведены в табл. 7 [63, 64].

В работах [63, 64] отмечается, что показатели механических свойств, приведённые в табл. 7, превосходят таковые для обычных керметов, например, со связкой на основе из быстрорежущей стали, а также подчёркивается высокая стойкость против окисления на воздухе [65] и хорошие триботехнические характеристики

Таблица 7. Размер зерна и механические свойства керметных композитов со связкой ВЭС (σ_b — прочность на изгиб)

Кермет	L , мкм	σ_b , ГПа	E , ГПа	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}
Ti(C,N)–(Al,Co,Cr,Fe,Ni)	5–7	1,733	н/о	1,787	11,4
Ti(B,C) _{0,1–0,5} –(Co,Cr,Cu,Fe,Ni)	6–40	н/о	234–261	4,19–9,14	н/о

композитов, содержащих ВЭС. Более мелкозернистые составы ($L \sim 0,43$ мкм) получены для композитов TiC–20%Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,5}, изготовленных жидкофазным спеканием при 1380 °С и обнаруживших твёрдость, на ~10% более высокую по сравнению с таковой для коммерческих композитов (16TiC–2WC–2TaC)–20% (5Co–3Ni–2Mo) с размером зерна ~0,9 мкм [66]. Кажется очевидным, что использование ВЭС в качестве связок в керметах пока не привело к особенно ощутимым результатам.

2.5. Двойниковые структуры

Влияние двойниковых и градиентных структур на свойства наноматериалов и особенности их получения изложены в обзоре [67]. Внимание к роли двойниковых структур было инициировано в значительной степени благодаря работам [68–70], результаты которых продемонстрировали на примере нанокристаллической меди следующее:

- наноструктуры могут обладать одновременно высокими показателями прочности и электропроводности [68],
- размер зёрен и толщина ламелей в двойниках эквивалентны по влиянию на прочность, причём их уменьшение приводит к увеличению как прочности, так и пластичности, в соответствии с известным соотношением Холла–Петча [69],
- плёнки с нанодвойниковой структурой обладают гораздо большей термической стабильностью по сравнению с обычными наноматериалами [70].

Эти характеристики нанодвойниковых структур связаны с особенностями когерентных ламельных поверхностей раздела, формирующихся из малоугловых границ зёрен, которые отличает низкое значение граничной энергии и малое рассеяние электронов проводимости. Кроме того, предполагается [68, 71], что при взаимодействии полных дислокаций с малоугловыми границами происходит расщепление по реакции типа $1/2[101] \rightarrow 1/6[1-21] + 1/3[111]$ с образованием скользящих частичных дислокаций Шоули с вектором Бюргера $1/6[1-21]$ и пересекающих дислокаций Франка с вектором Бюргера $1/3[111]$. Скользящие по ламельным границам дислокации обеспечивают пластичность, а пересекающие дислокации ответственны за прочность. Наличие дислокаций Шоули на межламельных границах и присутствие дислокаций Франка внутри ламелей подтверждено методами ВРПЭМ [67].

Сведения о роли двойниковых структур в тугоплавких соединениях пока ограничены, они появились преимущественно в последнее время. Наиболее значительные результаты отмечены для типичных сверхтвёрдых материалов — кубического нитрида бора [72] и алмаза [73], образцы которых с нанодвойниковой структурой изготавливались с использованием исходных наночастиц с луковичной структурой, консолидированных при высоких давлениях и высоких температурах (P до 25 ГПа и $T = 1800–2000$ °С) (табл. 8).

Таблица 8. Микротвёрдость (H_V), трещиностойкость (K_{IC}) и температура начала окисления (T_{ox}) нанокристаллических и нанодвойниковых образцов BN и алмаза

Объект	Структура		H_V , ГПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}	T_{ox} , °С
	Размер зерна L , нм	Ширина ламели λ , нм			
Нанокристаллический BN	~14	—	85	6,8	~1100
Нанодвойниковый BN	—	3,8	~110	12,7	~1300
Нанокристаллический алмаз	10–30	—	110–140	5–15	~800
Нанодвойниковый алмаз	—	~5	175–204	9,7–14,8	~1000

Как видно из табл. 8, преимущество нанодвойниковых структур, в которых ширина ламели λ гораздо меньше размера зерна L , вполне очевидно. На рисунке 13 показана структура двойниковых нанозёрен в BN, распределение ширины ламелей по размерам, а также размерная зависимость микротвёрдости, причём в последнем случае на эту кривую величины L и λ укладываются эквивалентно, как это отмечалось и для металлов [69].

Данные о нанодвойниковых структурах в тугоплавких карбидах (см., например, [74–77]) пока носят в основном накопительный характер. Так, по данным ВРПЭМ, отмечается наличие двух типов двойниковых поверхностей раздела (111) для углеродной и металлической подрешёток (по характеру соответственно когерентных и некогерентных) в стехиометрическом карбиде циркония ZrC_{0,6} [74]. Первопринципные расчёты показали также, что упорядочение углеродных вакансий в этой фазе приводит к значительному снижению энергии дефектов упаковки по сравнению с таковой для стехиометрического карбида.

Для карбидного раствора (Ti, Zr)C обнаружено образование ламельных наноструктур в продуктах спинодального распада при отжиге ($T \sim 1300$ °С), сопровождающееся повышением твёрдости примерно на 10%, что может быть использовано при разработке новых типов твёрдых сплавов [75, 76].

Наноламинатное строение выявлено также в МАХ-фазе Ti₃SiC₂ (толщина слоёв 20–30 нм), полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [77]. Характерно, что фрактографическое изучение обнаружило наличие изогнутых ламинатных слоёв, свидетельствующее о пластичности этого соединения, подобно изображённому на рис. 4.

3. Теоретические подходы

3.1. Электронное состояние и структура

Обширный анализ моделирования электронного строения, химической связи и некоторых свойств карбидоси-

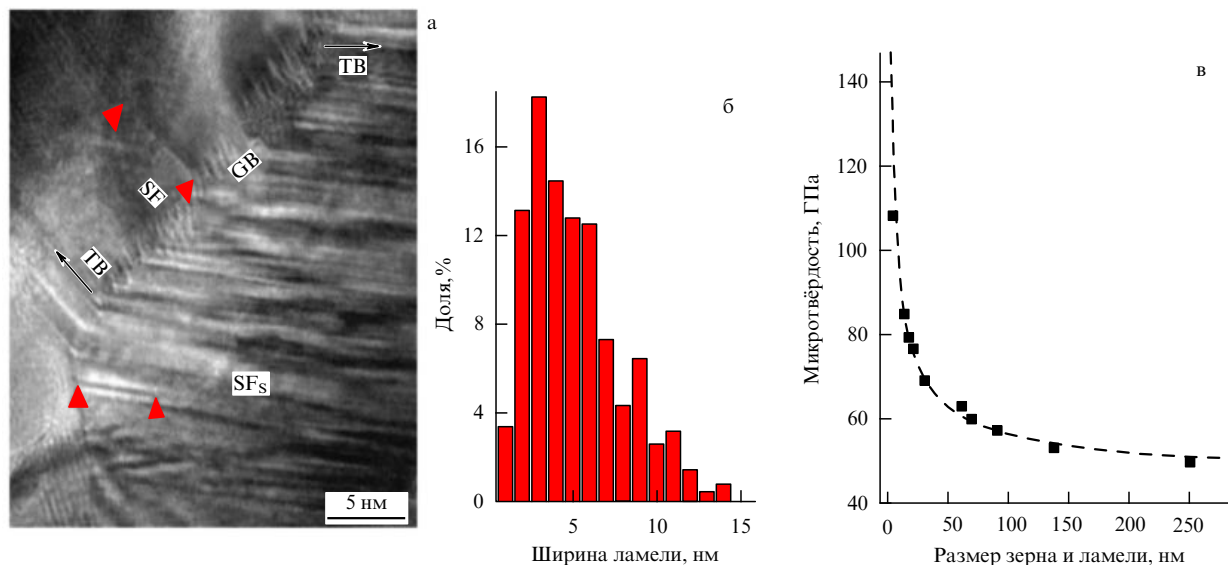


Рис. 13. ВРПЭМ-изображение нанодвойников в нитриде бора (а), распределение ширины двойниковых ламелей по размерам (б) и зависимость микротвёрдости от размера зёрен и ширины ламелей (в) [72].

лицида Ti_3SiC_2 современными *ab initio* методами квантовой химии можно найти в обзоре [79]. Квантово-химические подходы в различных приближениях для описания электронного состояния и структуры тугоплавких соединений предпринимались ранее во многих работах (см., например, [2, 7, 78, 79]). К настоящему времени как сами теоретические подходы, так и объекты изучения значительно расширились. Методы молекулярной динамики (МД), теории функционала плотности (ТФП) и другие широко используются для прогноза электронных спектров, структуры и фазовых переходов, физико-химических и физико-механических свойств, а также стабильности в экстремальных условиях (т.е. при термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействиях). Общие вопросы поведения наноматериалов в экстремальных условиях обсуждены ранее [9, 10], а здесь мы ограничимся лишь наиболее характерными примерами, относящимися к некоторым из новых объектов, описанных в разделе 2.

На рисунке 14 приведены полная и парциальные плотности состояний карбидосилицида титана Ti_3SiC_2 [80]. Данные рис. 14, полученные методом ТФП, свидетельствуют об отсутствии запрещённой зоны и о металлоподобном характере этого соединения, что хорошо коррелирует со значениями коэффициента электронной теплоёмкости и удельного сопротивления (см. табл. 1). Гибридизация состояний Ti_3d-Si_3p и $Ti_{1,2}3d-C_2p$ в валентной зоне (интервал энергий от -6 до -1 эВ) свидетельствует о ковалентных связях $Ti_{1,2}-C$ и Ti_2-Si , что коррелирует с высоким модулем Юнга.

Особенности электронной структуры и теплопроводности наногетероструктур 1D-BN–1D-Si были изучены первопринципным методом ТФП в сочетании с эмпирической МД [81]. Было выявлено, что нековалентные межслоевые связи приводят к слабому взаимодействию слоёв с малым межслоевым переносом электронов, при этом слой Si оказался доминирующим в электронном транспорте, а слой BN — в переносе фононов (тепловой поток для этих слоёв больше в шесть раз). Полученные результаты по асимметричному транспорту электронов и фононов в нанокompозите 1D-BN–1D-Si свидетель-

ствуют о перспективах применения таких гетероструктур в термоэлектрических устройствах.

Для прогноза стабильных структур в системах Hf–C, Ti–N₂, B–C–O₂ и C–N₂ был использован метод USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [82–85], позволяющий с удовлетворительной точностью проследить эволюцию энергетических функций в зависимости от состава, давления и других параметров. Для примера на рис. 15 показано изменение энтальпии образования нитрида титана различного состава [83].

Из данных рис. 15 следует, что термодинамически устойчивыми могут считаться фаза TiN со структурой NaCl и тетрагональная фаза $\epsilon-Ti_2N$, что хорошо известно из многочисленных экспериментальных результатов, а также некоторые другие новые фазы типа орторомбической Ti_3N_2 , кубической TiN_2 , моноклинных Ti_4N_3 и Ti_6N_5 , ранее, по данным рентгенофазового анализа, не зафиксированные. С помощью *ab initio* ТФП (включая как аппроксимацию локальной плотности, так и обобщённую градиентную аппроксимацию) для всех отмеченных нитридных фаз (TiN , Ti_2N , Ti_3N_2 , Ti_4N_3 , Ti_6N_5 и TiN_2) были рассчитаны данные об электронных состояниях, подобных изображённым на рис. 14, и оценены механические свойства.

Примерно аналогичный объём исследований был выполнен для выявленных в прогнозах стабильных фаз в виде известного монокарбида гафния HfC и двух предсказанных новых карбидов Hf₃C₂ и Hf₆C₅ [82], а также новой фазы V_4CO_4 [84] и многих сверхтвёрдых соединений углерода с азотом [85]. Использование метода ТФП применительно к двумерным MX-фазам описано в работе [86], в которой исследовалась стабильность карбидных фаз типа $M_2^I M^{II} C_2$ и $M_2^I M_2^{II} C_2$, где M^I и M^{II} — переходные металлы IV–VI группы Периодической системы.

3.2. Диаграммы состояния

Оценка снижения эвтектической температуры в псевдобинарных системах типа карбид (нитрид)–борид с учётом наноразмерного эффекта была реализована в

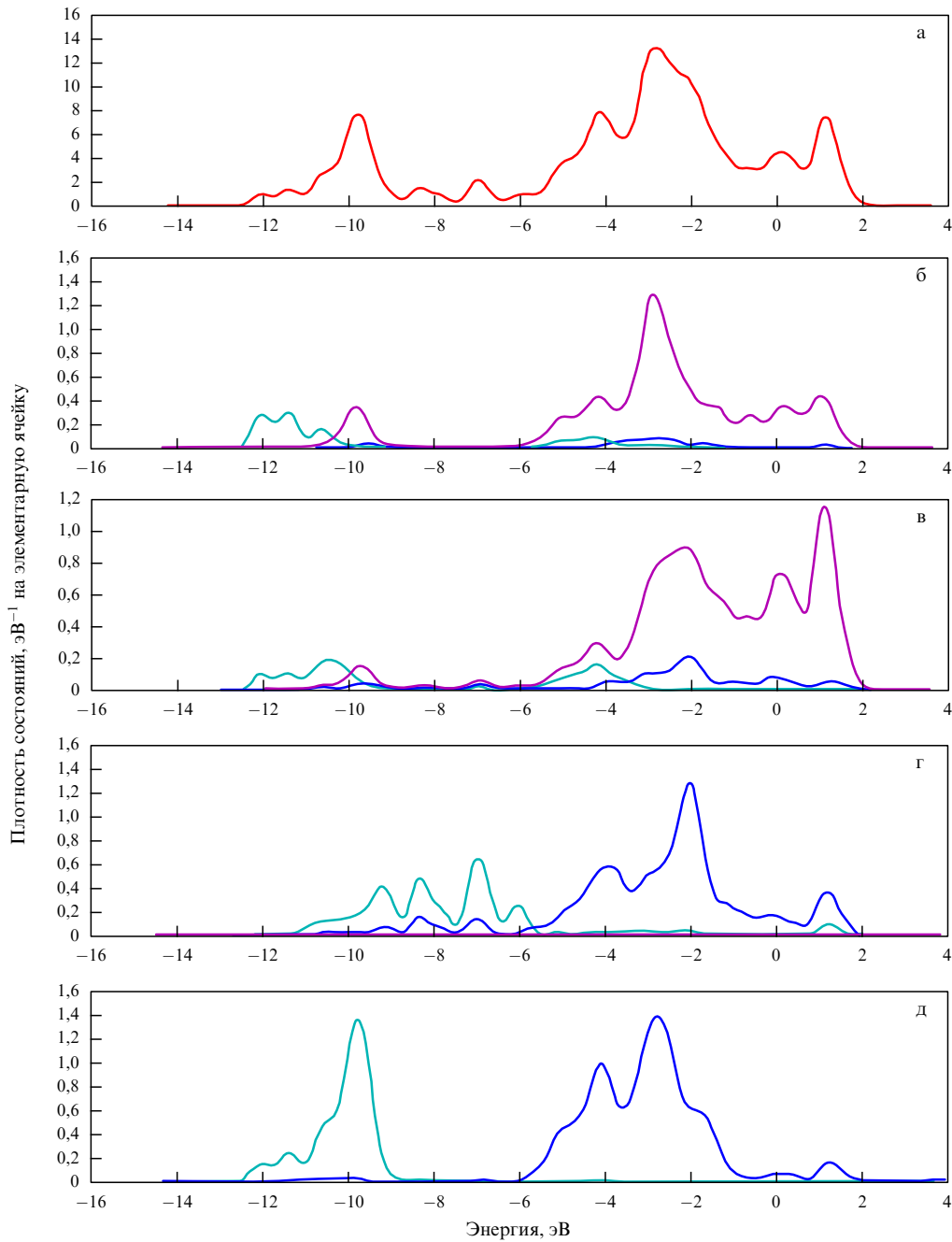


Рис. 14. Полная (а) и парциальные (б–д) плотности электронных состояний Ti_3SiC_2 : (б, в) два положения атомов Ti (см. рис. 26), (г) Si, (д) C.

рамках простейшего приближения регулярных растворов на примере композитов $\text{TiC}(\text{TiN})\text{--TiB}_2$ и $\text{V}_4\text{C--TiB}_2$ [87–89]. В таблице 9 приведены величины снижения эвтектической температуры в системе $\text{V}_4\text{C--TiB}_2$, кото-

Таблица 9. Оценка снижения эвтектической температуры в наноструктурных плёнках $\text{TiB}_2\text{--V}_4\text{C}$

Поверхностная энергия на границах зёрен, Дж м^{-2}	Примерное снижение эвтектической температуры (К) для различного размера зёрен L	
	$L = 5$ нм	$L = 10$ нм
3	1000	500
2	670	340
1	140	170

рая для крупнозернистых образцов равна 2310°C , в зависимости от величины размера зёрен и в предположении различных значений энергии на границах зёрен [88]. Хотя данные табл. 9 могут претендовать лишь на оценку, тем не менее они кажутся полезными для определения "потолка" рабочих температур карбидоборидных нанокompозитов.

Высокотемпературное разложение кубического титаналюминиевого нитрида $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ в рамках спиноподобного и бимодального распада рассмотрено в работе [90]. Используя *ab initio* метод ТФП, авторы рассчитали температурное изменение энтальпии образования и пришли к выводу о том, что условия высокотемпературного применения этих нитридных покрытий за счёт высокой температуры распада могут быть уточнены. Подробное исследование спиноподобного и бимодаль-

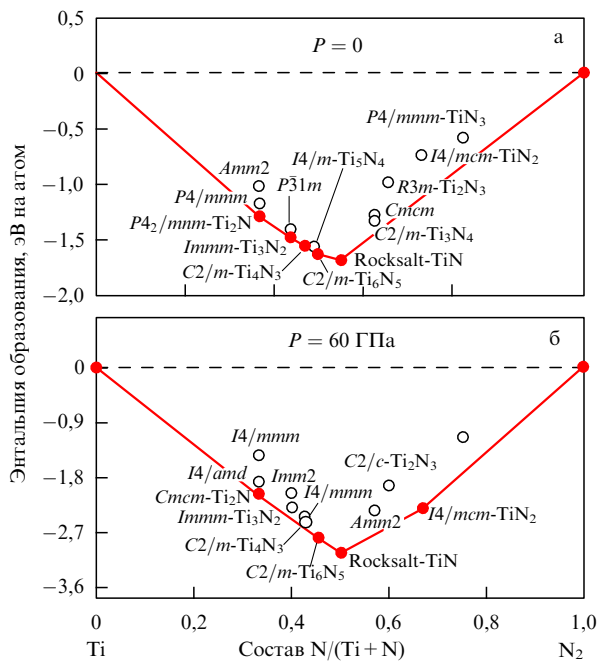


Рис. 15. Изменение энтальпии образования фаз (с указанием пространственной группы) в зависимости от состава в системе титан–азот при давлениях 0 (а) и 60 ГПа (б). Стабильные фазы отмечены закрашенными точками. Rocksalt — каменная соль.

ного распада фазы $(Zr_{1-x}Al_x)_2O_3$ для моноклинной и гексагональной модификаций было выполнено в работе [91] с привлечением методов ТФП и термодинамического моделирования. Отмечена реальная возможность образования нанокомпозитных оксидов в результате распада и повышение твёрдости примерно в два раза, что важно для создания новых сверхтвёрдых инструментальных материалов с высокой окислительной стойкостью.

Оценка методом ТФП избыточной теплоты смешения и условий спинодального распада в системе TiC–ZrC была выполнена в работе [75].

Расчёты электронного строения фаз в системах Hf–C и Hf–Ta–C методами ТФП/МД были направлены на уточнение возможности образования соединения $HfTa_4C_5$ ($HfC-4TaC$) с температурой плавления (~ 4215 К), превышающей таковую для индивидуальных карбидов TaC и HfC [92]. История этих исследований начинается с давней работы [93], проведённой в 1930 г. и обнаружив-

шей максимумы температур плавления в системах HfC–TaC и TaC–ZrC (рис. 16).

Интерес к изучению синтеза и свойств высокотемпературных фаз усилился в последнее время (см., например, [95, 96]) в связи с поисками материалов, предназначенных для носовых обтекателей и острых кромок крыльев сверхзвуковых летательных аппаратов. Расчёты [92], с одной стороны, подтвердили экспериментально установленный факт, что высокая температура плавления соединения $HfTa_4C_5$ связана с удалением углерода при плавлении и образованием конгруэнтно высокоплавящегося нестехиометрического карбида $MeC_{\sim 0,82}$ [94], а с другой стороны, привели к прогнозу нового соединения в системе Ta–Hf–C–N с ещё более высокой температурой плавления (повышение около 200 К). Авторы [92] формулируют следующие условия образования таких фаз в карбидных системах: 1) наличие большого количества сильных химических связей среди атомов ближайшего и второго окружения, что обеспечивает значительный ковалентный и ионный характер; 2) энтропийный вклад вакансий в углеродной подрешётке; 3) возможность посредством легирования менять положение уровня Ферми, лежащего между связывающими и антисвязывающими состояниями.

Уточнение фазовых диаграмм B–C и CaO–ZrO₂ с использованием термодинамического подхода описано в работах [97, 98], причём в последнем случае учитывается стабильность нанокристаллов по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами. На основе сравнения различных подходов к оценке температуры плавления графеноподобных соединений типа BN, BP, AlN, SiC и др. сделан вывод о том, что температуру термической неустойчивости двумерной гексагональной структуры можно определять из следующих выражений: $T_b \sim \sim 10^4 \text{ K}/a^2$ и $T_s \sim 2T_b/3$, где T_b и T_s — температура плавления объёмного и двумерного объектов соответственно, a — расстояние между ближайшими объектами в ангстремах [99]. В соответствии с этой оценкой, величина T_s для двумерных тугоплавких соединений полупроводникового типа должна составлять: для BN ~ 2000 К, для BP ~ 2000 К, для AlN ~ 1600 К, для SiC ~ 1900 К.

3.3. Деформационные и радиационные характеристики

Применительно к рассматриваемым объектам заметное количество теоретических оценок методами МД и ТФП относится к деформационным свойствам, например, упругим постоянным (C_{ij}), модулям упругости (E) и

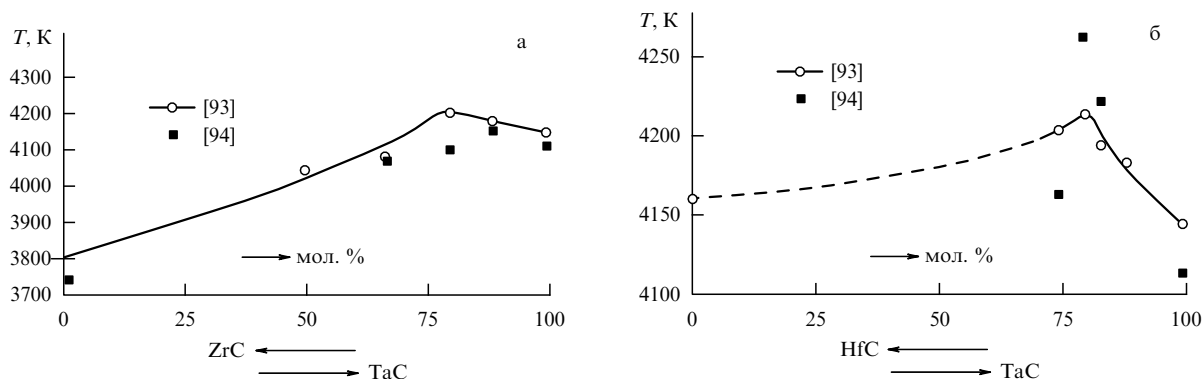


Рис. 16. Температуры плавления в системах TaC–ZrC (а) и HfC–TaC (б) [93, 94].

Таблица 10. Теоретические и экспериментальные значения деформационных характеристик для карбида гафния и нитрида титана

Объект		Упругие постоянные, ГПа			E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	ν	H_V , ГПа
		C_{11}	C_{12}	C_{44}					
HfC [82]	Расчёт	589	98	192	н/о	212	262	н/о	33
	Опыт	500	н/о	180	470	195	242	0,2 [1]	27 [1]
TiN [83]	Расчёт	590; 704	145; 157	169; 183	466; 533	189; 215	294; 339	0,235; 0,238	22,6; 24,2
	Опыт	625	165	163	435 [1]	180 [1]	320	0,21 [1]	23

сдвига (G), объёмной деформации (B), а также коэффициента Пуассона (ν) и микротвёрдости (H_V). Как известно, учёт этих свойств важен для разнообразных прочностных расчётов, а с другой стороны, они тесно связаны с энергией решётки, с термодинамическими и термическими параметрами. В таблице 10 приведены некоторые из результатов расчёта в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными.

Микротвёрдость в оценках [82, 83] определялась из эмпирического соотношения $H_V = 2(k^2 G)^{0,585} - 3$, где $k = G/B$ [100]. Две величины в теоретических значениях для TiN [83] связаны с различными вариантами ТФП (аппроксимация локальной плотности и обобщённая градиентная аппроксимация, причём последний вариант приводит к более высоким значениям C_{ij}). Как следует из табл. 10, в целом для большинства из рассмотренных характеристик сходимость расчётных и опытных данных вполне удовлетворительна. Аналогичное совпадение теоретических (с использованием различных вариантов ТФП) и экспериментальных результатов наблюдалось многими исследователями для гексагонального диборида титана TiB₂ (см., например, [101, 102]).

Детали расчётов деформационных свойств исходя из особенностей электронно-энергетических спектров применительно к двумерным гексагональным структурам подробно обсуждаются в работах [103, 104]. В частности, отмечается [103], что для последовательного и непротиворечивого описания упругих характеристик ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов необходимо уточнение потенциалов и дальнейшее накопление экспериментальных результатов. Применительно к 2D-структурам спектр оцениваемых упругих характеристик, по сравнению с данными [82, 83, 101, 102], с одной стороны, не столь широк и зачастую исчерпывается одним значением E , а с другой стороны, отличается большим разбросом результатов. Так, для гексагонального нитрида бора в виде нанотрубок и нанополос сообщаются следующие интервалы значений модуля Юнга: 693–1111 ГПа (расчёты методами МД и ТФП) и 722–1220 ГПа (экспериментальные данные) [104]. Результаты оценок упругих свойств для двумерных халькогенидов типа MoS₂, а также наноконтролей типа BN–Mg и BN–C приведены в работах [105–107]. Величина максимально достижимой микротвёрдости для слоистых наногетероструктур TiN/SiN_x оказалась в рамках МД-расчётов довольно высокой — около 170 ГПа [108]. При этом была отмечена необходимость весьма малого содержания примесей.

Расчёты энергии дефектов в наноламинированном Ti₃SiC₂, выполненные методом ТФП, показали, что образование вакансий и межузельных атомов в кремниевой подрешётке, а также замещения типа Ti → Si сопровождаются довольно низкими энергетическими показате-

лями, а именно 0,9, 0,6 и 0,3 эВ соответственно [109]. Это даёт основание полагать, что плоскости расположения кремния (слои A на рис. 2б) между нанодвойниковыми структурами Ti₃C₂ являются эффективными стоками для радиационных дефектов, обеспечивая отсутствие аморфизации при облучении высокоэнергетическими ионами вплоть до доз ~ 25 сна [110] (см. также рис. 6).

Сложные процессы, имеющие место при облучении крупно- и нанокристаллического карбида кремния SiC, также активно исследуются с привлечением первопринципных методов в сочетании с ВРПЭМ (см., например, [111–113]). Показано, что наличие большого количества дефектов упаковки и двойников в нанобразцах SiC приводит к значительному повышению их устойчивости к аморфизации при облучении по сравнению с карбидокремниевыми монокристаллами.

Отмеченные важные отличия nano-SiC и Ti₃SiC₂ делают материалы на основе этих объектов весьма перспективными для многообразных применений в качестве покрытий, оболочек, матриц и т.д. в быстрых и газоохлаждаемых атомных реакторах, а также в термоядерных установках типа ИТЭР (международный экспериментальный термоядерный реактор). Разумеется, реальное применение этих новаций требует дополнительных исследований, и в этом отношении перспективно использование мультимасштабного моделирования, которое пока почти не затронуло тугоплавкие соединения.

4. Заключение

Рассмотренные примеры новых экспериментальных и теоретических подходов в изучении тугоплавких соединений иллюстрируют интересные результаты в этой области. К этому можно также добавить изложенные принципы многоуровневого подхода к компьютерному моделированию процессов деформации и разрушения материалов [114]; данные об особенностях деформации в хрупких материалах (см., например, [115, 116]); проявление широкого интереса к карбиду циркония как основе перспективных материалов для атомно-космической техники нового поколения [117–119]; выявление при комнатных температурах новых активных систем скольжения в монокристаллах ZrC и TaC ($\{1-10\}\langle 110 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$) [120, 121]. В частности, обнаружение новых систем скольжения в обычно хрупких карбидах ZrC и TaC открывает возможности для создания на их основе пластичных наноламинатных материалов, как это было выявлено для MX -фаз (см. рис. 4).

Здесь уместно также отметить, что высокая электропроводность и износостойкость этих соединений [12] (см. табл. 1), привлекательные электрохимические свойства MX -фаз [25] и хорошая биосовместимость 2D-BN [31]

сделали многообещающим их использование в таких разнообразных областях, как электротехника, современные системы сохранения энергии, наномедицина и др. В принципе, исследования в области новых тугоплавких соединений способствовали не только существенному углублению наших фундаментальных материаловедческих знаний, но и значительному расширению прикладной сферы применения как традиционных карбидов, нитридов и боридов, так и новых фаз на их основе.

В целом проблематика тугоплавких соединений остаётся одной из актуальных (используя немецкое определение, "un der Spitze") в области физики материалов и материаловедения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 1. Автор признателен В.В. и С.В. Ключаревым за помощь в оформлении обзора.

Список литературы

1. Андриевский Р А, Спивак И И *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* (Челябинск: Металлургия, 1989)
2. Андриевский Р А, Уманский Я С *Фазы внедрения* (М.: Наука, 1977)
3. Gusev A I, Rempel A A, Magerl A J *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides* (Berlin: Springer, 2001)
4. Андриевский Р А *Успехи химии* **74** 1163 (2005); Andrievski R A *Russ. Chem. Rev.* **74** 1061 (2005)
5. Mayrhofer P H, Mitterer C, Clemens H *Adv. Eng. Mater.* **7** 1071 (2005)
6. Погребняк А Д и др. *УФН* **179** 35 (2009); Pogrebnyak A D et al. *Phys. Usp.* **52** 29 (2009)
7. Ivanovskii A L *Prog. Mater. Sci.* **57** 184 (2012)
8. Гусев А И *УФН* **184** 905 (2014); Gusev A I *Phys. Usp.* **57** 839 (2014)
9. Андриевский Р А *УФН* **184** 1017 (2014); Andrievski R A *Phys. Usp.* **57** 945 (2014)
10. Andrievski R A, Khatchoyan A V *Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications* (Springer Series in Materials Science, Vol. 230) (Cham: Springer, 2016)
11. Barsoum M W, El-Raghy T J. *Am. Ceram. Soc.* **79** 1953 (1996)
12. Barsoum M W *MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides* (Weinheim: Wiley-VCH, 2013)
13. Radovic M, Barsoum M W *Am. Ceram. Soc. Bull.* **92** (3) 20 (2013)
14. Barsoum M W, Radovic M *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 195 (2011)
15. Tallman D J et al. *Acta Mater.* **85** 132 (2015)
16. Du Y et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 197 (2000)
17. Самсонов Г В, Виноцкий И М *Тугоплавкие соединения* (М.: Металлургия, 1976); Пер. на англ. яз.: Samsonov G V, Vinitskii I M *Handbook of Refractory Compounds* (New York: IFI. Plenum, 1980)
18. Андриевский Р А *Успехи химии* **78** 889 (2009); Andrievski R A *Russ. Chem. Rev.* **78** 821 (2009)
19. El Saeed M A, Deorsola F A, Rashad R M *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **41** 48 (2013)
20. Прихна Т А и др. *Сверхтвердые материалы* (2) 38 (2012); Prikhna T A et al. *J. Superhard Mater.* **34** 102 (2012)
21. Prikhna T A et al. *Adv. Sci. Technol.* **89** 123 (2014)
22. Prikhna T A et al. *Solid State Phenomena* **230** 140 (2015)
23. Tallman D J et al. *J. Nucl. Mater.* **468** 194 (2016)
24. Андриевский Р А и др. *Неорган. матер.* **14** 675 (1978)
25. Naguib M et al. *Adv. Mater.* **26** 992 (2014)
26. Halim J et al. *Chem. Mater.* **26** 2374 (2014)
27. Ghidui M et al. *Chem. Commun.* **50** 9517 (2014)
28. Come J et al. *Adv. Energy Mater.* **6** 1502290 (2016)
29. Новоселов К С *УФН* **181** 1299 (2011); Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011)
30. Rao C N R, Ramakrishna Matte H S S, Maitra U *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 13162 (2013)
31. Pakdel A, Bando Y, Goldberg D *Chem. Soc. Rev.* **43** 934 (2014)
32. Lin Y, Connell J W *Nanoscale* **4** 6908 (2012)
33. Meziani M J et al. *ChemPhysChem* **16** 1339 (2015)
34. Chen Y (Ed.) *Nanotubes and Nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials* (Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2015)
35. Li L H, Chen Y *Adv. Funct. Mater.* **26** 2594 (2016)
36. Li C et al. *Nanotechnology* **20** 385707 (2009)
37. Green J F, Bolland T K, Bolland J W J. *Chem. Phys.* **64** 656 (1976)
38. Wei X et al. *Adv. Mater.* **22** 4895 (2010)
39. Yu Y et al., in *Nanotubes and Nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials* (Ed. Y Chen) (Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2015) p. 525
40. Елисеева Н С и др. *Письма в ЖЭТФ* **95** 633 (2012); Eliseeva N S et al. *JETP Lett.* **95** 555 (2012)
41. Wu R et al. *Prog. Mater. Sci.* **72** 1 (2015)
42. Yeh J W et al. *Adv. Eng. Mater.* **6** 299 (2004)
43. Yeh J-W *Ann. Chim. Sci. Mater.* **31** 633 (2006)
44. Yeh J W et al. *Mater. Sci. Forum* **560** 1 (2007)
45. Murty B S, Yeh J-W, Ranganathan S *High-Entropy Alloys* (Amsterdam: Elsevier, 2014)
46. Погребняк А Д и др. *Успехи химии* **83** 1027 (2014); Pogrebnyak A D et al. *Russ. Chem. Rev.* **83** 1027 (2014)
47. Zhang Y et al. *Prog. Mater. Sci.* **61** 1 (2014)
48. Yeh Y-W *JOM* **67** 2254 (2015)
49. Lai C-H et al. *Surf. Coat. Technol.* **201** 3275 (2006)
50. Chang H-W et al. *Thin Solid Films* **516** 6402 (2008)
51. Lin C H, Duh J G, Yeh J W *Surf. Coat. Technol.* **201** 6304 (2007)
52. Tsai C-W et al. *Thin Solid Films* **520** 2613 (2012)
53. Huang P-K, Yeh J-W *J. Phys. D* **42** 115401 (2009)
54. Tsai M-H et al. *J. Phys. D* **41** 235402 (2008)
55. Фирстов С А и др. *Порошковая металлургия* (9–10) 93 (2013); Firstov S A et al. *Powder Metallurg. Met. Ceram.* **52** 560 (2014)
56. Погребняк А Д и др. *ЖТФ* **85** (8) 72 (2015); Pogrebnyak A D et al. *Tech. Phys.* **60** 1176 (2015)
57. Погребняк А Д и др. *ФТТ* **57** 1529 (2015); Pogrebnyak A D et al. *Phys. Sol. State* **57** 1559 (2015)
58. Shen W J et al. *J. Electrochem. Soc.* **160** C531 (2013)
59. Shen W-J, Tsai M-H, Yeh J-W *Coatings* **5** 312 (2015)
60. Braic V et al. *Surf. Coat. Technol.* **211** 117 (2012)
61. Cavaleiro A, de Hosson J T M (Eds) *Nanostructured Coatings* (Heidelberg: Springer, 2006); Пер. на русск. яз.: Кавалейро А, де Хоссон Д (Ред.) *Наноструктурные покрытия* (М.: Техносфера, 2011)
62. Shtansky D V et al. *Surf. Coat. Technol.* **206** 4840 (2012)
63. Zhu G, Liu Y, Ye J *Mater. Lett.* **113** 80 (2013)
64. Cheng J et al. *Surf. Coat. Technol.* **281** 109 (2015)
65. Zhu G, Liu Y, Ye J *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **44** 35 (2014)
66. Lin C M et al. *JOM* **66** 2050 (2014)
67. Andrievski R A *Rev. Adv. Mater. Sci.* **45** 335 (2016)
68. Lu L et al. *Science* **304** 422 (2004)
69. Shen Y F et al. *Scripta Mater.* **52** 989 (2005)
70. Anderoglu O et al. *J. Appl. Phys.* **103** 094322 (2008)
71. Lu K, Lu L, Suresh S *Science* **324** 349 (2009)
72. Tian Y J et al. *Nature* **493** 385 (2013)
73. Huang Q et al. *Nature* **510** 250 (2014)
74. Hu W et al. *J. Appl. Cryst.* **46** 43 (2013)
75. Borgh I et al. *Acta Mater.* **66** 209 (2014)
76. Ma T et al. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **51** 25 (2015)
77. Вадченко С Г и др. *Росс. нанотехнол.* **10** (1–2) 57 (2015); Vadchenko S G et al. *Nanotechnol. Russia* **10** 67 (2015)
78. Toth L E *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic Press, 1971); Пер. на русск. яз.: Тот Л *Карбиды и нитриды переходных металлов* (М.: Мир, 1974)
79. Медведева Р И, Еняшин А Н, Ивановский А Л *Журн. структ. хим.* **52** 795 (2011)
80. Zhang H B, Bao Y W, Zhou Y C *J. Mater. Sci. Technol.* **25** 1 (2009)
81. Cai Y Q et al. *J. Appl. Phys.* **119** 065102 (2016)
82. Zeng Q et al. *Phys. Rev. B* **88** 214107 (2013)
83. Yu S Y et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11763 (2015)
84. Wang S N et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 1859 (2016)
85. Dong H F et al. *Sci. Rep.* **5** 9870 (2015)
86. Anasori B et al. *ACS Nano* **9** 9507 (2015)
87. Андриевский Р А *Журн. Всесоюз. хим. общ.-ваим. ДИ Менделеева* **36** 137 (1991)

88. Калинин Г В и др. *ФТТ* **50** 359 (2008); Kalinnikov G V et al. *Phys. Sol. State* **50** 374 (2008)
89. Андриевский Р А, Калинин Г В *Изв. РАН. Сер. хим.* (6) 1001 (2011); Andrievskii R A, Kalinnikov G V *Russ. Chem. Bull.* **60** 1025 (2011)
90. Mayrhofer P H, Music D, Schneider J M *Appl. Phys. Lett.* **88** 071922 (2006)
91. Sheng S H, Zhang R F, Veprek S *Acta Mater.* **59** 3498 (2011)
92. Hong Q-J, van de Walle A *Phys. Rev. B* **92** 020104(R) (2015)
93. Agte C, Alterthum H Z. *Tech. Phys.* (6) 182 (1930)
94. Андриевский Р А и др. *Порошковая металлургия* (1) 85 (1967); Andrievski R A et al. *Sov. Powder Metallurg. Met. Ceram.* **6** (1) 65 (1967)
95. Симоненко Е П и др. *ЖНХ* **56** 1763 (2011); Simonenko E P et al. *Rus. J. Inorg. Chem.* **56** 679 (2011)
96. Patsera E I et al. *Ceram. Int.* **41** 8885 (2015)
97. Rogl P F et al. *Calphad* **44** 3 (2014)
98. Drazin J W, Castro R H R *J. Am. Ceram. Soc.* **99** 1778 (2016)
99. Давыдов С Ю *ФТП* **49** 1683 (2015); Davydov S Yu *Semicond.* **49** 1634 (2015)
100. Chen X-Q et al. *Intermetallics* **19** 1275 (2011)
101. Kumar R et al. *Comput. Mater. Sci.* **61** 150 (2012)
102. Sun L et al. *J. Alloys Comp.* **579** 457 (2013)
103. Давыдов С Ю, Посредник О В *ФТТ* **57** 819 (2015); Davydov S Yu, Posrednik O V *Phys. Solid State* **57** 837 (2015)
104. Kumar R, Parashar A *Nanoscale* **8** 22 (2016)
105. Liu K, Wu J J. *Mater. Res.* **31** 832 (2016)
106. Kvashnin D G et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 965 (2016)
107. Zhang J, Wang C J. *Phys. D* **49** 155305 (2016)
108. Ivashchenko V I et al. *Thin Solid Films* **578** 83 (2015)
109. Zhang H B et al. *J. Nanomater.* **2013** 831590 (2013)
110. Whittle K R et al. *Acta Mater.* **58** 4362 (2010)
111. Zhang Y W et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13429 (2012)
112. Wang X et al. *Acta Mater.* **99** 7 (2015)
113. Imada K et al. *J. Nucl. Mater.* **465** 433 (2015)
114. Псахье С Г *Вест. РАН* **83** 398 (2013); Psakh'e S G *Herald Russ. Acad. Sci.* **83** 260 (2013)
115. Овидько И А, Скиба Н В, Шейнерман А Г *ФТТ* **50** 1211 (2008); Ovid'ko I A, Skiba N V, Sheinerman A G *Phys. Solid State* **50** 1261 (2008)
116. Гуткин М Ю, Овидько И А *ФТТ* **52** 668 (2010); Gutkin M Yu, Ovid'ko I A *Phys. Solid State* **52** 718 (2010)
117. Lanin A *Nuclear Rocket Engine Reactor* (Springer Series in Materials Science, Vol. 170) (Heidelberg: Springer, 2013)
118. Katoh Y et al. *J. Nucl. Mater.* **441** 718 (2013)
119. Zheng M-J, Szlufarska I, Morgan D J. *Nucl. Mater.* **471** 214 (2016)
120. Kiani S et al. *Phil. Mag.* **95** 985 (2015)
121. Kiani S et al. *Scripta Mater.* **100** 13 (2015)

High-melting point compounds: new approaches and new results

R.A. Andrievski

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
prosp. Akademika Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
E-mail: ara@icp.ac.ru*

This paper reviews current research and new approaches in the field of high-melting point (> 2000 °C) compounds such as carbides, nitrides, borides, and oxides. New experimental and theoretical results on the structure, physical and mechanical properties and application of these compounds are described. Manufacturing aspects are reviewed, and understudied research topics are identified.

Keywords: high-melting point compounds, carbides, nitrides, borides, oxides

PACS numbers: **61.46. – w**, 61.66.Fn, **71.15. – m**, 71.15.Mb

Bibliography — 121 references

Received 21 April 2016, revised 29 July 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (3) 296–310 (2017)

Physics – Uspekhi **60** (3) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037972>