

Zagyi Péter

Melyik a legkeményebb anyag a világon?

- A) A gyémánt.
- B) Nem a gyémánt.
- C) De.

A cikk olvasása közben valószínűleg mindhárom választ be fogjuk karikázni, de a végén kettőt kiradírozunk. Vajon melyik marad?

A keménység fogalma

Noha a keménység egy meglehetősen hétköznapi fogalom, és általában nem sokat gondolkodunk azon, hogy mit is jelent, tudományos értelemben egyáltalán nem egyszerű definiálni, ill. számszerűen meghatározni.

Egy lehetséges megközelítés szerint a keménység azzal van összefüggésben, hogy az illető anyag képes-e megkarcolni egy másik anyag felületét. Ha igen, keményebb annál. Ennek alapján az anyagokat tehát sorrendbe lehet állítani (ezen alapul a jól ismert Mohs-féle keménységi skála, amely a sorrenden túl számértéket is rendel az egyes anyagokhoz). Ehhez az értelmezéshez számtalan hétköznapi tapasztalat kapcsolódik, mint például a gyémánt házilag azonosítása az üveg karcolásával. (Jól ismerik ezt azok a szélhámosok is, akik véletlenül mindig olyan kirakat előtt találnak állítólagos gyémántgyűrűt, amely kívülről műanyag védőfóliával van bevonva, hogy aztán a karcolással „bizonyíthassák” a drágakő valódiságát.)

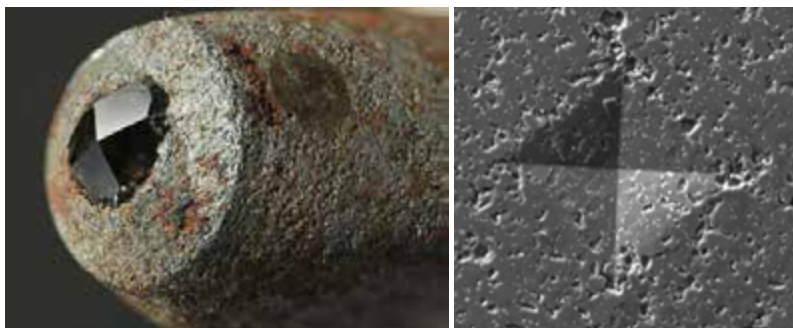
Ez a definíció azonban érthető módon nem alkalmas a keménység pontos kvantitatív leírására, hiszen csak arról beszél, hogy melyik anyag a keményebb, arról nem, hogy mennyivel keményebb. Éppen ezért kidolgoztak olyan eljárásokat, amelyekkel mérhető ez a tulajdonság. Ezen metódusok nem a karcoláson alapulnak, hanem a nyomás hatására bekövetkező deformálódáson. Érthetőbben: fognak egy szögletes (de pontosan meghatározott alakú és méretű) gyémánt-kristályt, és bizonyos erővel (és ideig) belenyomják a vizsgált anyagba. Ily módon keletkezik egy benyomódás a felületen, amelynek meghatározzák a méretét. Minél nagyobb, annál kevésbé kemény az

anyag. A keménység számszerű értékét pedig egy képlettel határozzák meg:

$$H_V = \frac{F}{A},$$

ahol F a kifejtett nyomóerő, A pedig a létrejött benyomódás alapterülete.

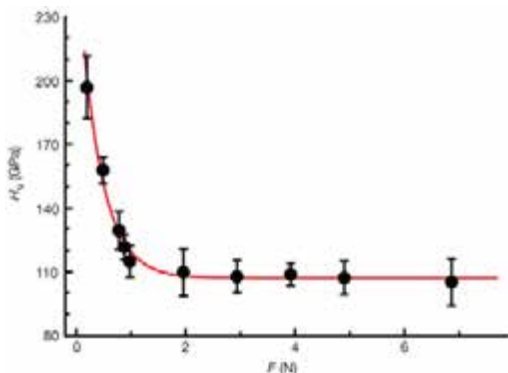
Az eljárás pontos paraméterei (a nyomás ereje, ideje, a gyémántkristály geometriája) függvényében nyilván változhat a benyomódás mértéke, ezért ezeket pontosan definiálni kell. Manapság leggyakrabban a Vickers-féle eljárást használják, és az abban foglaltak szerint mért keménységet Vickers-keménységnek nevezik (jele H_V). A képletből látható, hogy a Vickers-keménység nyomás dimenziójú mennyiség, leggyakrabban GPa-ban adják meg.



1. ábra. A Vickers-féle keménységmérés során használatos gyémántfej, ill. az általa létrehozott benyomódás korundban

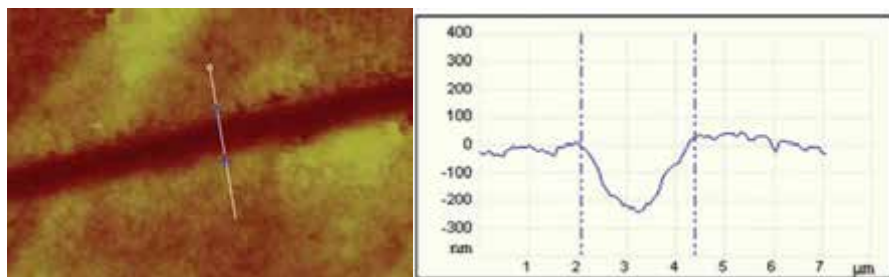
Érdekes, hogy a benyomódás mérete nem egyenesen arányos a nyomóerővel. Ez azt jelenti, hogy a hányadosuk (vagyis a mért keménység) függ a nyomóerő nagyságától. Ezért aztán többféle nyomóerő esetén is meghatározzák a keménységet, és általában a 2. ábrán láthatóhoz hasonló eredményt kapnak.

Vagyis a keménység értéke nagyobb erő esetén gyakorlatilag állandóvá válik: ezt az értéket fogadják el a kérdéses anyag Vickers-keménységének. (Figyeljük meg az alkalmazott nyomóerő nagyságát!)



2. ábra. A mért Vickers-keménység függése a nyomóerőtől. A függőleges vonalak a mérés hibahatárát jelentik. A vizsgált anyag keménysége jelen esetben 110 GPa körüli.

Érdekes tény, hogy a Mohs-féle keménység esetenként nincs összhangban a Vickers-félével. A gyémánt Vickers-keménysége pl. 90 GPa körül van [1], míg a rénium-diboridé (ReB_2) csak kb. 30 GPa [2, 3, 4, 5]. Mégis meggyőző bizonyíték van arra, hogy a rénium-diborid képes megkarcolni a gyémánt felületét. (Nagy felbontású mikroszkópos eljárással – ún. atomerő mikroszkóppal – vizsgálták a jelenséget. A technikáról bővebben olvashatunk itt: [6].)



3. ábra. Rénium-diborid karcnyoma gyémánton, ill. a karcolás profilja [4]

Akik figyelmesek voltak, most valószínűleg hajlanak afelé, hogy a B) a helyes válasz. Nem is a karcolás miatt (mostantól kezdve úgyis a Vickers-féle keménységet tekintjük mérvadónak), hanem a 2. ábráról leolvasható értékek láttán. Azok ugyanis valódi mérési eredmények. Vajon melyik anyagé?

Kemény és szuperkemény anyagok

Kemény mint a kő – tartja a mondás. De vajon mennyire kemény a kő? Mivel a kő nem túl egzakt kategória, nézzük meg néhány jól ismert „típusának” keménységét! A mészkő például (pontos összetételétől és szemcseméretétől függően) legfeljebb 1-2 GPa Vickers-keménységű lehet, a jóval keményebb bazalt pedig kb. 4-10 GPa értéket érhet el. A Mohs-skálán 6-os értéket képviselő kvarc 12 GPa, a 9-es (közvetlenül a gyémánt után álló) korund pedig 21 GPa Vickers-keménységű. [7] (Emlékezzünk a gyémánt 90 GPa-jára! A Mohs-skála nem lineáris.)

Szóval a hétköznapi értelemben keménynek tekintett anyagok messze elmaradnak az állítólagos csúcstartó gyémánt mögött. Az utóbbi évtizedekben rengeteg kutatás célozta meg nagyon kemény anyagok előállítását, ill. különösen nagy kihívás (volt?) a gyémántnál is keményebb anyag létrehozása vagy megtalálása. Ennek egyrészt racionális okai vannak: az iparban nagy szükség van kemény anyagokra. Másfelől pedig a gyémánt keménységének túlszárnyalása sokak számára az anyagtudomány Szent Grálja. [8]

Hogy ezek a törekvések mennyire sikeresek voltak, jól mutatja, hogy ma már a szuperkemény anyag (superhard material) elnevezés csak azokat illeti meg, amelyek 40 GPa fölötti keménységgel jellemezhetők, és bizony nincsenek is kevesen. Továbbá elárulunk egy adatot: 203 GPa a jelenleg ismert (mért) legnagyobb Vickers-keménység. Egyébként a 203 több, mint a 90.

A keménység nyomában

Vajon milyen anyagok lehetnek ennyire kemények? Milyen anyagszerkezeti jellemzők állnak a különlegesen nagy keménység hátterében?

Amikor az anyag a nyomás hatására deformálódik, a benne lévő atomok (molekulák, ionok) mindenképpen elmozdulnak, a rács torzulása miatt a köztük lévő kémiai kötések megnyúlnak, ill. összenyomódnak, netán felszakadnak. Ha a rács szerkezete olyan, hogy ezeket a torzulásokat kevésbé teszi lehetővé, akkor a deformációval szembeni nagy ellenállás, azaz nagy keménység várható. Jól ismert például, hogy a fémrácsban általában nem különösebben gátolt a fématomok elmozdulása, így általában nem számíthatunk kiemelkedő keménységre. Ha a rácsban már eleve vannak rácshibák (pl. üresen

maradó rácshelyek), szintén eléggé könnyen megtörténhet az elmozdulás (szemléletesen elképzelve: a nyomás hatása elől van hová ugrani). Nyilvánvaló, hogy a rácsot összetartó kötések erőssége is meghatározó tényező a keménység tekintetében. Az eddigieket sokszorosán meghaladó alaposságú elméleti fejtegetések alapján a következő feltételek bizonyultak szükségesnek a különlegesen nagy keménység létrejöttéhez [9]:

1. Az átlagos kötési energia nagy.
2. Az egységnyi térfogatra eső kémiai kötések száma nagy.
3. Az egy atomra jutó vegyértékelektronok száma nagy.
4. A kötések irányítotttsága nagyfokú – azaz a kötések döntően kovalens jellegűek, mind a fémes, mind az ionos jelleg csökkenti a várható keménységet.

Ezek alapján a szuperkemény anyagok kémiai összetételüket tekintve végeredményben két nagy csoportba sorolhatók:

1. A második periódus közepén található elemek (B, C, N, O) atomrácsos kristályai.
2. Az előbbi elemeknek átmenetifémekkel alkotott vegyületei.

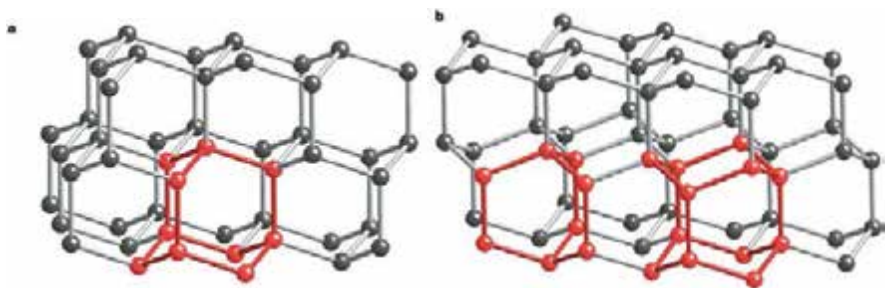
Elég könnyű ezt megérteni: Csak a második periódus atomjai elég kicsik ahhoz, hogy közöttük kellően erős kovalens kötések alakuljanak ki, ill. elég nagy legyen az egységnyi térfogatra eső kötések száma a kialakuló háromdimenziós hálózatban. A másik csoport létjogosultságát pedig a 3. feltételben kell keresni.

Vizsgáljunk meg néhányat a ma ismert szuperkemény anyagok közül!

Az 1. csoport tagjai között nyilvánvalóan legismertebb a gyémánt. A szén egyéb módosulatai ismert okokból szóba sem jöhetnek szuperkemény anyagként, úgyhogy léphetnénk is tovább... de akkor lemaradnánk sok izgalomról. A szénnek ugyanis nem a gyémánt az egyetlen atomrácsos, kovalens kötések háromdimenziós hálózatával jellemezhető módosulata!

A legközelebbi „rokon” talán a lonsdaleit nevű módosulat, amelyet hexagonálisnak hívnak (ellentétben a gyémánttal, amely köbös). A kristálytani megnevezések az elemi cella alakjára vonatkoznak. Hogy mennyire közeli rokonról van szó, azt jól mutatja a 4. ábra, amelyen a gyémánt és a lonsdaleit szerkezetét láthatjuk. Nem kell nagyon

felületesnek lenni ahhoz, hogy azonosnak véljük őket. Pedig nem azok! (Legkönnyebben talán azt vehetjük észre, hogy a lonsdaleit szerkezetében kád konformációjú hatos gyűrűk is vannak.)



4. ábra. A gyémánt (a) és a lonsdaleit (b) kristályszerkezete

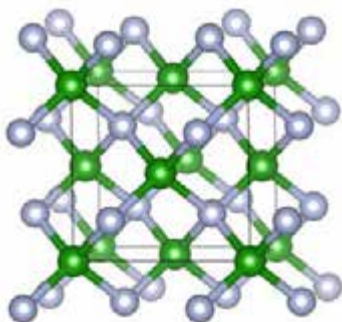
A lonsdaleit egy meteoritban fedezték fel 1967-ben [10], és – noha belőle egykristályt nem sikerült előállítani – elméleti számítások szerint keménysége megközelíti, sőt akár meg is haladhatja a gyémántét. [1] (A keménységet – mint láttuk – elméleti oldalról is vizsgálják. Az utóbbi években már olyan megbízható modelleket állítottak fel, amelyek segítségével kiszámítható egy – akár hipotetikus – anyag keménysége, a szerkezete ismeretében. [33-35]) Aztán 2009-ben robbant a bomba: egy kutatócsoport elméleti számításai szerint a lonsdaleitben nyomás alatt olyan szerkezeti átrendeződés megy végbe, amelynek következtében 147 GPa körüli értékre nő a Vickers-keménysége. [11] Ez akkora szenzáció volt, hogy a magyar nyelvű hírportálok is beszámoltak róla (pl. [12]). Az a bizonyos Szent Grál...

Későbbi vizsgálatok lehűtötték a kedélyeket: a lonsdaleit igazából nem is létezik. (Legalábbis amit annak hittünk, az nem az). Egy magyar kutatócsoport részvételével végzett vizsgálatban bebizonyosodott, hogy valójában a jól ismert köbös szerkezetű gyémánt nanoszerkezetű nanokristályai alkotják, szerkezeti hibákkal megtűzdelve. [13] A felfedezésről magyar nyelven is olvashatunk. [14] (A lonsdaleit szerkezete különben okozhat még fejtörést. [15])

Ettől még az elméleti számítások igazak lehetnek. Ha egyszer mégis sikerül hexagonális lonsdaleit-egykristályt előállítani, az nyomás alatt vélhetően átrendeződve elérheti a gyémánt keménységének másfélszeresét. De azért ez így mégsem az igazi, mondhatnánk azt is, hogy „nem ér”.

Léteznek, ill. létezhetnek más szén-allotrópok is. [16-22] Van köztük olyan, amit már előállítottak, számos szerkezetet pedig elméleti jóslatok valószínűsítenek. Mindegyikre kiszámították a várható keménységet, és többnyire 80 GPa fölötti értékeket kaptak, de egy esetben sem nagyobbat a gyémánténál. [1] (A legérdekesebb talán az a módosulat, amelyik szintén köbös szerkezetű, de a szénatomok egy kocka csúcsain helyezkednek el.)

Elméleti szempontból is érdekes továbblépési lehetőség, ha a gyémántban egy szénatompárt B–N atompárral helyettesítünk. A vegyértékelektronok száma így változatlan marad (izoelektronos szerkezetet kapunk), csak a kötés lesz poláris. Valóban régóta ismert anyag a köbös bór-nitrid (c-BN), amelynek gyémántrácsa van.



5. ábra. A köbös bór-nitrid kristályszerkezete

Keménysége azonban csak kb. 63 GPa. [1] Ezt azzal magyarázzák, hogy a kötés polaritása csökkenti annak felszakítási energiáját. A bór-nitridnek is vannak más izomorf módosulatai, például a lonsdaleittel analóg hexagonális (ún. wurtzitszerű) módosulat itt valóban előállítható. Keménysége nagyjából azonos a gyémántszerű, köbös módosulatával [1], de a lonsdaleitnél előrejelzett nyomás alatti átrendeződés ebben az esetben is bekövetkezik, ami az elméleti jóslatok szerint valamivel 90 GPa fölötti keménységet eredményez. [11, 23] Nem kapunk a szívünkhöz, de a B válasz megint erősödött kicsit.

Nem muszáj minden C–C atompárt lecserélni. Számos jól definiált sztöchiometriával jellemezhető „BCN” vegyület létezik (pl. BCN, BC₂N, BC₄N), számos különféle kristályszerkezettel. [1, 24] A legkeményebb is csak kb. 70 GPa-t „tud” a számítások szerint. (Heterogyémántnak is nevezik az ilyen anyagokat.)

Nem közelíti meg a 90 GPa-t semmilyen egyéb anyag a B–C–N–O elemek további kombinációiból. Néhány izgalmasabbat azért talán érdekes lehet megemlíteni.

Régóta ismertek atomrácsos szén-nitrogén biner vegyületek. Ezek közül a béta-szén-nitrid (β -C₃N₄) keménységét elméleti számítások a gyémánténál nagyobbak jósolták [25]. Későbbi, pontosabb kalkulációk ezt nem erősítették meg. [26] (Érdekes elgondolkodni egy kicsit a C₃N₄ sztöchiometriája és az atomjainak vegyértékelektron-szerkezete közötti összefüggésről.)

A bór a kémia fenegyereke. Már elemi állapotban sem egyszerű a szerkezete (sokáig nem is tudták felderíteni az egyes allotrópok struktúráját). A 2000-es évek elejéig 3 módosulata volt ismert (α -B₁₂, β -B₁₀₆ és T-192 néven. A számok azt jelzik, hogy az elemi cella hány bóratomot tartalmaz, az utolsóban a T a tetragonális kristályszerkezetre utal.) Aztán nagy nyomáson sikerült előállítani a γ -B₂₈-at, amely a legkeményebbnek bizonyult az ismert allotrópok közül (H_V = 50 GPa). [27] Említést azonban nem elsősorban emiatt érdemel. Szerkezetét lényegében kősórácsához hasonlíthatjuk, amelynek rácspontjain felváltva B₂ párok, ill. B₁₂ ikozaéderek vannak. Ami a legérdekesebb: jelentős mértékű töltésszétválás figyelhető meg. A (B₂)^{δ+}(B₁₂)^{δ-} felírásban δ értéke 0,5–0,6. [28]

Néhány évvel ezelőtt előállítottak egy olyan gyémántrácsos anyagot, amelyben a szénatomok egy részét bóratomok helyettesítik, véletlenszerű eloszlásban, BC₅ sztöchiometriával (ami feltehetően a legnagyobb elérhető bórtartalmat jelenti a gyémántrácsban). Keménysége kb. 71 GPa, ugyanakkor érdekes (de nem váratlan) tulajdonsága, hogy félvezető (ellentétben a gyémánttal, ami a létező legjobb szigetelő). [29]

Végül, hogy az oxigén se maradjon ki, említsük meg a bór egy kevésbé ismert oxidját, a B₆O-t, amelynek keménysége éppen eléri a 40 GPa-os határt [30], ill. a még elő nem állított, de elméleti számítások szerint 50 GPa körüli keménységgel jellemezhető, gyémántrácsos B₂CO-t. (Vegyük észre, hogy ez is izoelektronos a gyémánttal, hiszen $2 \cdot 5 + 6 + 8 = 4 \cdot 6$.) [31]

Végeredményben tehát mind a ténylegesen előállított anyagokon elvégzett mérések, mind az elméleti számítások azt mutatják, hogy nincs a gyémántnál keményebb anyag (leszámítva a bór-nitrid egyik

módosulatának nyomás alatti „keményedését”, de ezt az eredményt akár diszqualifikálhatjuk is). [32]

A korábban említett 2. csoportban (átmenetifém-boridok, -nitridek, -karbidok) sincs egyetlen olyan sem, amely megközelítené a gyémánt keménységét. A talán legjobban ismert volfrám-karbid (WC) keménysége is „csak” 30 GPa. (Ez az anyag az egyik összetevője az iparban gyakran használt különlegesen kemény vídiának.) [1]

Nanokristályok

Az eddigiekben többnyire a vizsgált anyagok egykristályainak keménységéről volt szó. Régi megfigyelés azonban, hogy a nagyon kis méretű kristályokból (mikrokristályokból) álló anyagok keménysége felülmúlja az egykristályok keménységét. (Természetesen nem egyetlen mikrokristályt, hanem a mikrokristályokból álló tömör anyagot, esetleg vékony felületi réteget lehet ily módon vizsgálni, ill. adott esetben felhasználni gyakorlati célokra.)

A jelenség felfedezőiről a Hall-Petch-effektus nevet viseli. Hátterében leegyszerűsítve az áll, hogy a nyomás hatására az anyagban már eleve meglévő rácshibák (diszlokációk), ill. a deformálódás miatt keletkező újabb rácshibák „vándorolnak”, és a szemcsehatárok akadályozzák e diszlokációk elmozdulását.

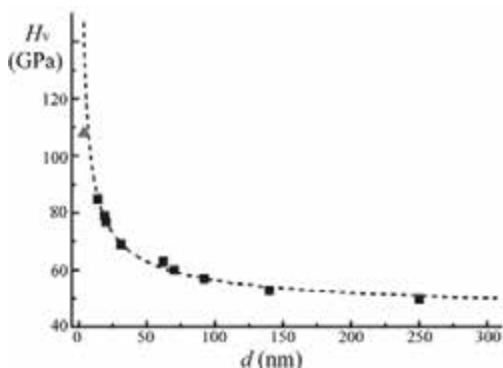
Létezik egy másik mechanizmus is, ami a kis méretű kristályokból álló anyagok keménységének növekedéséhez vezet. Ez azonban még kisebb mérettartományban jelentkezik, nanokristályok (100 nm-nél kisebb kristályok) esetén. Ennek lényege leegyszerűsítve a következő.

Egy kémiai kötés felszakítása lényegében a molekulapályákon tartózkodó elektronok gerjesztését, magasabb energiaszintre juttatását jelenti. Háromdimenziós kötészálózattal rendelkező anyagokban nem is egyedi kötésekről, ill. molekulapályákról, hanem ún. vegyértéksávról beszélhetünk, ahol alapállapotban az elektronok tartózkodnak. Energiaközlés hatására az elektronok magasabb energiaszintre, az ún. vezetési sávba kerülhetnek. (Szemléletesen: lokalizációjuk megszűntével megvalósulhat a rácson belüli elmozdulásuk, ezáltal az áramvezetés.) A vegyértéksávot és a vezetési sávot az ún. tiltott sáv választja el egymástól. Megfigyelték, és elméletileg értelmezték is, hogy a nagyon kicsiny kristályokban megnő a tiltott sáv szélessége (ezt a kvantum

bezártság – quantum confinement – jelenségével magyarázzák, amire most nem térhetünk ki.)

A tiltott sáv szélességének növekedése gyakorlatilag a kötések felszakításához szükséges energia növekedését jelenti, ami érthető módon a keménység növekedéséhez is vezet. A szuperkemény anyagok kutatásának új útja tehát a nanokristályok világába vezet. [36]

Az anyagot felépítő mikrokristályok mérete és a keménység közötti összefüggést többféle anyagon, többek között köbös bór-nitriden, ill. gyémánton is igazolták. [37-39] Ez azt is jelenti, hogy sikerült felülmúlni a gyémánt egykristály 90 GPa-os keménységét is. Például a 2. ábrán látható mérési eredmény (110 GPa keménység) nanokristályos köbös bór-nitridre vonatkozik [38].



6. ábra. A kristályméret és a keménység kapcsolata a köbös bór-nitrid esetén [37, 38]

A legnagyobb értéket, a már említett 203 GPa-t nano-ikerkristályos gyémánttal sikerült elérni. [40] (Az ikerkristályokban két vagy több kristály „összenő”, meghatározott kristálysík mentén.)



7. ábra. Pirit ikerkristályok

A nano-ikerkristályos gyémántnak – korábban elképzelhetetlenül nagy keménységén túl – más előnyös tulajdonságai is adódtak. Régóta ismert tény, hogy a gyémánt magas hőmérsékleten oxigén jelenlétében elég könnyen oxidálódik (gyakorlatilag elég). Ez a hőmérséklet 800 °C környékén van a természetes gyémánt esetén, csökkenő kristálymérettel pedig csökken, egészen 680 °C-ra (10-15 nm kristályméretnél). A nano-ikerkristályos gyémánt esetén viszont csak kb. 1050 °C-on következik be az oxidáció. Korábbi vizsgálatok felderítették, hogy a grafit a gyémátnál valamivel alacsonyabb hőmérsékleten lép reakcióba az oxigénnel, továbbá azt is, hogy a gyémánt a vizsgált hőmérséklet-tartományban elkezd grafitá alakulni – mint tudjuk, a grafit termodinamikailag stabilabb, mint a gyémánt, így az átalakulás ténye nem meglepő. Viszont nanotermodinamikai (ilyen is van) megfontolások szerint kb. 5 nm-es kristályméret alatt a gyémánt a stabilisabb módosulat, így a grafitá alakulás nem következik be, ami hozzájárul az oxidációval szembeni stabilitáshoz. [40]

Egy másik érdekes eredmény a töréssel szembeni ellenállás növekedése volt a „hagyományos” gyémánthoz képest. (Ez nem azonos a keménységgel. A gyémánt például könnyen összetörik, ha rácsapunk egy kalapáccsal.)

Számítással megbecsülték azt is, hogy elvileg mi az a keménység, amit el lehet érni, ha a nanoikrek méretét sikerül tovább csökkenteni. (A kutatás során 5 nm-es átlagos méretet értek el. Az elvi alsó határ 0,6 nm körül van. Rendkívül nagy kihívás azonban úgy szabályozni a körülményeket, hogy ilyen kis ikerkristályok keletkezzenek. A kiindulási anyag egyébként szén-nanohagyma. Erről bővebben is olvashatunk magyar nyelven. [41])

A számítások azon alapulnak, hogy kvantitatív összefüggést lehet felállítani a keménység és a kristályméret között a kvantum bezártság elmélete alapján. Az említett 0,6 nm-es mérethez 394 GPa keménység tartozik. [40] (A gyémánt esetén. Más anyagoknál, ahol a makroszkopikus egykristály keménysége kisebb, a nanokristályos anyag keménysége is kisebb lesz.)

Az olvasóban is, de jó néhány kutatóban is felmerült a kétely, hogy pontosan lehet-e a hagyományos gyémántfejes keménységmérővel meghatározni az annál keményebb anyagok keménységét. A rekorder nano-ikerkristályos gyémánt előállítói mindenesetre elég meggyőző

módon érvelnek amellett, hogy méréseik eredménye nagyon is releváns [42].

Látjuk tehát, hogy bizony, felül lehet múlni a gyémánt keménységét is. Kétszeresen biztosan, de könnyen lehet, hogy négyszeresen is. Eddig azt hittük, hogy a legkeményebb anyag a gyémánt. Most viszont kiderült, hogy tényleg.

Irodalom

- [1] Zhang, X. et al. First-principles structural design of superhard materials. *The Journal of chemical physics* 138.11 (2013): 114101.
- [2] Chung, H. Y. et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure. *Science* 316.5823 (2007): 436-439.
- [3] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Solozhenko, V. L.: Comment on „Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure”. *Science* 318.5856 (2007): 1550-1550.
- [4] Chung, H. Y. et al.: Response to „Comment on Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure”. *Science* 318.5856 (2007): 1550-1550.
- [5] Qin, J. et al.: Is rhenium diboride a superhard material? *Advanced Materials* 20.24 (2008): 4780-4783.
- [6] Inzelt Gy.: Kalandozások a kémia múltjában és jelenében, Budapest, 2003. 185-190.
- [7] Winkler, E: Stone in architecture: properties, durability. Springer Science & Business Media, 2013. 32-38.
- [8] Brazhkin, V. V., Lyapin, A. G., Hemley, R. J.: Harder than diamond: dreams and reality. *Philosophical Magazine A* 82.2 (2002): 231-253.
- [9] Oganov, A. R., Lyakhov, A. O.: Towards the theory of hardness of materials. *Journal of Superhard Materials* 32.3 (2010): 143-147.
- [10] Frondel, C., Marvin, U. B.: Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. (1967): 587-589.
- [11] Pan, Z. et al. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite. *Physical review letters* 102.5 (2009): 055503.

- [12] <http://www.origo.hu/tudomany/20090223-ket-ritka-asvany-is-kemenyebb-a-gyemantnal.html>
- [13] Németh P. et al.: Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nature communications* 5 (2014).
- [14] Németh P.: Az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia szerepe a nanogyémántok szerkezetének vizsgálatában. *Magyar Kémikusok Lapja* 70.6 (2015): 184-186. Online: <http://mkl.mke.org.hu/2015-evi-szamok/2015-junius/539-teljes-szam-2015-junius.html>
- [15] Salzmann, C. G., Murray, B. J., Shephard, J. J.: Extent of stacking disorder in diamond. *arXiv preprint arXiv:1505.02561* (2015).
- [16] He, Ch, L., Sun, Z., Zhong, J.: Prediction of superhard carbon allotropes from the segment combination method. *Journal of Superhard Materials* 34.6 (2012): 386-399.
- [17] Cheng, C. et al. A possible superhard orthorhombic carbon. *Diamond and Related Materials* 43 (2014): 49-54.
- [18] Liu, Y., Lu, M., Zhang, M.: First-principles study of a novel superhard sp^3 carbon allotrope. *Physics Letters A* 378.45 (2014): 3326-3330.
- [19] Oganov, A. R. et al.: Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75.1 (2013): 47-77.
- [20] Zhao, Z. et al.: Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C_8 . *Physical review letters* 107.21 (2011): 215502.
- [21] Sharapa, D. et al.: Cubic C_8 : An Observable Allotrope of Carbon? *ChemPhysChem* (2015).
- [22] Liu, P., Cui, H., Yang, G. W.: Synthesis of body-centered cubic carbon nanocrystals. *Crystal Growth and Design* 8.2 (2008): 581-586.
- [23] Oleinik, G. S.: On the mechanism of hardening wurtzitic boron nitride under an indenter. *Journal of Superhard Materials* 35.2 (2013): 93-96.
- [24] Komatsu, T. et al.: Creation of superhard B-C-N heterodiamond using an advanced shock wave compression technology. *Journal of Materials Processing Technology* 85.1 (1999): 69-73.

- [25] Liu, A. Y., Cohen, M. L.: Prediction of new low compressibility solids. *Science* 245.4920 (1989): 841-842.
- [26] He, J. et al.: Predicting hardness of dense C_3N_4 polymorphs. *Applied physics letters* 88.10 (2006): 101906-101906.
- [27] Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Oganov, A. R.. On the hardness of a new boron phase, orthorhombic γ -B₂₈. *Journal of superhard materials* 30.6 (2008): 428-429.
- [28] Oganov, A. R. et al.: The high-pressure phase of boron, γ -B₂₈: Disputes and conclusions of 5 years after discovery." *Journal of Superhard Materials* 33.6 (2011): 363-379.
- [29] Solozhenko, V. L. et al.: Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC₅. *Physical review letters* 102.1 (2009): 015506.
- [30] He, D. et al. Boron suboxide: as hard as cubic boron nitride. *Applied physics letters* 81.4 (2002): 643-645.
- [31] Li, Y., Li, Q., Ma, Y.: B₂CO: A potential superhard material in the BCO system. *EPL (Europhysics Letters)* 95.6 (2011): 66006.
- [32] Kurakevych, O. O.: Superhard phases of simple substances and binary compounds of the BCNO system: from diamond to the latest results (a Review). *Journal of Superhard Materials* 31.3 (2009): 139-157.
- [33] Tse, J. S.: Intrinsic hardness of crystalline solids. *Journal of Superhard Materials* 32.3 (2010): 177-191.
- [34] Šimunek, A., Vackář, J.: Hardness of covalent and ionic crystals: first-principle calculations. *Physical review letters* 96.8 (2006): 085501.
- [35] Gao, F. et al.: Hardness of covalent crystals. *Physical review letters* 91.1 (2003): 015502.
- [36] Veprek, S.: Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31.5 (2013): 050822.
- [37] Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Le Godec, Y.: Creation of Nanostuctures by Extreme Conditions: High-Pressure Synthesis of Ultrahard Nanocrystalline Cubic Boron Nitride. *Advanced Materials* 24.12 (2012): 1540-1544.

[38] Tian, Y. et al.: Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. *Nature* 493.7432 (2013): 385-388.

[39] Tse, J. S., Klug, D. D., Gao, F.: Hardness of nanocrystalline diamonds. *Physical Review B* 73.14 (2006): 140102.

[40] Huang, Q. et al.: Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. *Nature* 510.7504 (2014): 250-253.

[41] Braun T.: A kristályos szénnanokémia matrjoskababái. *Magyar Kémikusok Lapja* 67.6 (2012)

Online: http://www.mtakszi.iif.hu/kszi_aktak/doc/BrT_19.pdf

[42] Xu, B., Tian, Y.: Ultrahardness: measurement and enhancement. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.10 (2015): 5633-5638.