

Примесная инженерия и механоактивация примесных центров порошковых систем

Л. Н. Грищишина

Обоснована необходимость привлечения теории примесной инженерии для прогнозирования оптимальных вариантов технологий при механосинтезе материалов на основе дисперсных систем.

Введение

Известно, что признаком стабильности уровня заданного свойства считают неизменность структуры. Исходя из этого, исторически первая модель геометрического описания строения твердой фазы выдвигает требование сохранения величины вектора трансляций атомов по узлам решетки, что позволяет добиваться простоты математического описания операций теории групп. В терминах термодинамики это означает, что все компоненты должны быть способны к взаимной растворимости в твердом состоянии и не нарушать пространственной симметрии решетки [1, 2].

Однако такое требование выполнимо только в идеальном случае “беспримесного” ансамбля дискретных частиц. Поэтому уже в последней трети XX ст. стало совершенно очевидно, что создание для техники будущего материалов нового поколения требует таких модельных приближений, которые бы не только помогали контролировать поведение чужеродных атомов в решетке, но и позволяли технологам научно-обоснованно управлять формированием свойств с их участием [1—14].

В настоящее время, вне сомнения, ведущая роль принадлежит атомам примесей в формировании уникальных свойств материалов разного назначения — от полупроводников и сегнетоэлектриков до жаростойких конструкционных, от инструментальных до нанодисперсных и консолидированных [8, 9]. Например, примеси в механизмах направленных твердофазных превращений выступают стабилизаторами тех метастабильных фаз, которые не всегда могут быть стабилизированы методами термической обработки и деформационного воздействия в неравновесных условиях.

Особую актуальность решение примесной проблемы приобрело для механосинтеза нанодисперсных систем на основе d -металлов, а также в области создания спецпокрытий при поверхностном упрочнении изделий веществами в метастабильном состоянии [15—20]. Анализ многочисленных источников позволил сделать вывод, что априорное прогнозирование поведения примесей и поверхностно-активных центров на контактных поверхностях металлических частиц именно до механосинтеза во многом способствовало бы как оптимизации технологий, так и улучшению прочностных характеристик материалов, а значит, расширению рабочих интервалов и нагрузок при эксплуатации изделий в условиях экстремальных нагрузок и агрессивных сред.

Механоактивация энергетической неоднородности решетки как управление примесным влиянием

Известно, что феномен энергетической неоднородности атомной структуры формируется вследствие локальных превращений с участием чужеродных химических элементов (чаще всего неконтролируемых по технологии), провоцируя процессы дефектообразования и нарушения трансляционной симметрии в атомной решетке. Интенсивность этих процессов находится в прямой зависимости от содержания примесей. Все это автоматически закладывает в атомную структуру будущих материалов те наследственные химические, структурные и морфологические характеристики, которые на стадиях твердофазных реакций синтеза, восстановления, химического смешивания и спекания будут ответственны за энергетическую неоднородность и уровень заданных прочностных характеристик.

Наиболее примесно-насыщенными являются металлические порошки, поверхность которых покрыта пленками соединений основного металла и примесей из технологических сред, контактирующих резервуаров и конструкций. Подтверждением могут служить результаты исследований примесного состава частиц металлических порошков, проведенных до процесса механоактивации (табл. 1). Следует подчеркнуть, что большинство исследователей считают это излишним и анализ примесного состава проводят редко, принимая за достоверность записи на упаковках с металлическими порошками. Не вполне понятным остается по-прежнему вопрос о том, какие именно изменения при малых деформациях происхо-

Т а б л и ц а 1. Данные качественного микрозондового исследования наличия примесей в частице порошкового железа (Superprobe-733)

EL	WL	COUNT	INTENSITY (LOG)	EL	WL	COUNT	INTENSITY (LOG)	EL	WL	COUNT	INTENSITY (LOG)
Y	6.45	104	*****	I	3.15	32	*****	BR	1.04	75	*****
RE	6.73	97	*****	TE	3.29	20	*****	TL	1.21	68	*****
SR	6.86	91	*****	CA	3.36	19	*****	GE	1.25	70	*****
SI	7.13	73	*****	SB	3.44	21	*****	PT	1.31	40	*****
RB	7.32	66	*****	SN	3.60	15	*****	IR	1.35	55	*****
LU	7.84	49	*****	K	3.74	13	*****	OS	1.39	180	*****++
YB	8.15	38	*****	IN	3.77	14	*****	W	1.48	42	*****
AL	8.34	41	*****	U	3.91	15	*****	TA	1.52	46	*****
ER	8.82	25	*****	CD	3.96	11	*****	HF	1.57	39	*****
SE	8.99	28	*****	TH	4.14	10	*****	NI	1.66	67	*****+++
HO	9.20	17	*****	AG	4.15	7	*****	TM	1.73	23	*****
DY	9.59	23	*****	PD	4.37	13	*****+	CO	1.79	34	*****
AS	9.67	20	*****	RH	4.60	5	****	EE	1.94	967	*****+++++++
MG	9.89	18	*****	CL	4.73	6	****	GD	2.05	18	*****
TB	10.00	18	*****	RU	4.85	5	****	MN	2.10	6082	*****+++++++
EU	10.96	12	*****	BI	5.12	6	***+	CR	2.29	7	****
GA	11.29	6	****	PB	5.29	4	***+	PR	2.46	6	****
SM	11.47	8	****	S	5.37	3	***	V	2.50	7	***+
NA	11.91	8	****	MO	5.41	4	****	CE	2.56	8	***+
ZN	12.25	7	****+	HG	5.65	4	****	LA	2.67	4	****
ND	12.68	5	****	NB	5.72	9	***+	TI	2.75	6	****
CU	13.34	3	***	AU	5.84	3	***	BA	2.78	3	***
**	15.80	2	**	ZR	6.07	2	**	CS	2.89	4	***+
F	18.32	1	*	P	6.16	126	*****++++	SC	3.03	4	***+

дят в частицах при механоактивации в планетарных мельницах при контакте со стенками и размалывающими шарами.

Согласно работе [6], при размоле на исходные металлические частицы действуют малые деформационные нагрузки, что частично способствует, с одной стороны, фазовому наклепу, а с другой — формированию дислокационной структуры типа “сплетений”. Из этого следует, что деформационные эффекты в металлических порошках формируются теми же физическими явлениями, что и в компактных металлических образцах. Это позволяет рассматривать процессы механоактивации с участием примесей в рамках общих теорий, но с некоторыми допущениями:

1) в порошковых частицах реализуются те же процессы, что и в литых металлах; 2) деформационные воздействия создают дефекты и дислокационные центры; 3) характер взаимодействия примесных атомов с поверхностью твердого тела зависит от его химических и физических свойств (рис. 1).

Одним из вариантов связывания адсорбата считается *ионсорбция*, как процесс образования типично ионной связи между взаимодействующими атомами на поверхности [10].

Другим примером может служить ионсорбция атомов из порошковых добавок, которые определяют как *ионизованные поверхностные добавки*, способствующие формированию поверхностно-активных центров с образованием чисто химической связи (по модели локализованных состояний).

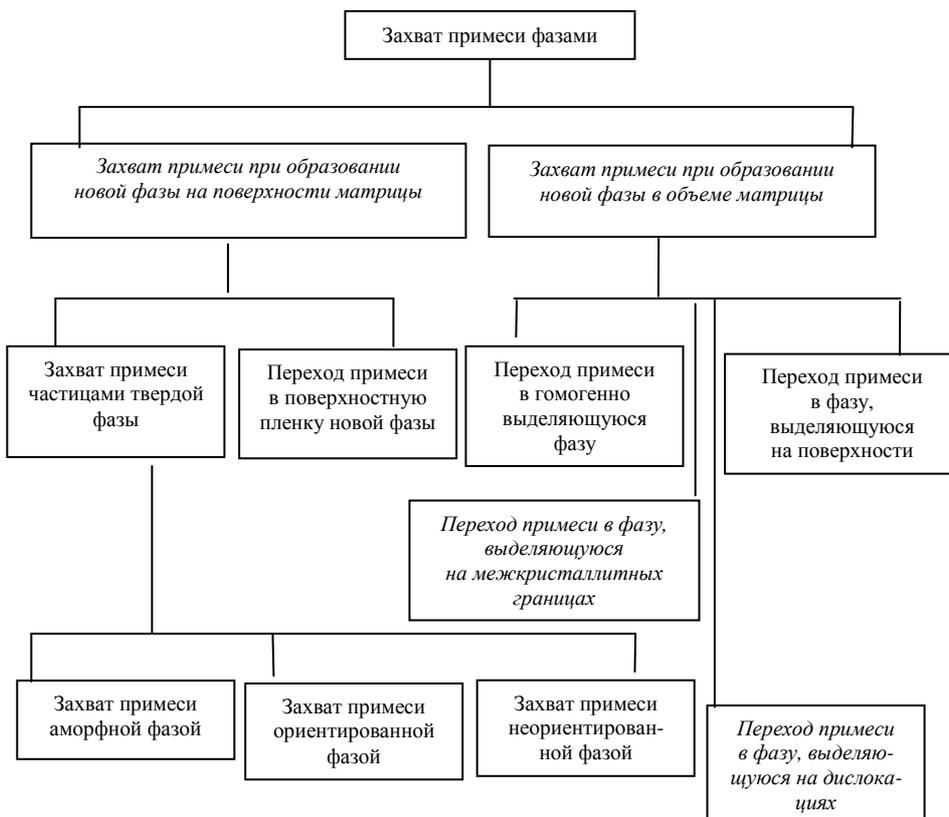


Рис. 1. Схема захвата примесных атомов.

Третьим вариантом считается захват примесей и взаимодействие атомов с активным центром, формирующим молекулы новой фазы. Типичным примером может служить взаимодействие при окислении поверхности металла. Схема на рис. 1 отражает сложность возможных комбинаций фаз, одновременно образующихся при локализации примеси в решетке базового компонента.

Прогнозирование изменений в примесно-насыщенной атомной решетке многокомпонентного зерна материала теоретическими *методами из первых принципов* невозможно по целому ряду причин и в том числе из-за сложности математического аппарата квантово-химических и квантово-механических моделей, а также по причине отсутствия соответствующего программного обеспечения. Кроме того, множество недоступных для изучения фазовых составляющих самоорганизуется вследствие захвата примесей неразделимыми фазами (рис. 1—3).

В наших работах предложен прогнозный вариант комбинированного экспериментального подхода в исследовании первопричин локальных превращений, с образованием активных центров на которых формируются дефекты, фазы срастания, наноформы и другое [13—20].

О правомерности прогнозирования по атомным характеристикам изменений прочностных характеристик

Установлено, что прогнозирование предпосылок изменений в атомной структуре за счет примесей (сразу по всем элементам периодической системы) возможно в рамках количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений (КТАИВ), как одной из теоретических основ современной примесной инженерии.

К числу основных принципов КТАИВ, контролирующих энергетическую выгодность замещений между атомами примесей и основного компонента, относится фундаментальный принцип плотнейшей упаковки частиц в элементарной ячейке, химической индифферентности атомов и их энергетической эквивалентности* [13].

Напомним, что в атомной решетке указанное реализуется согласно математическим основам изоморфизма аффинных линейных пространств и теории групп пространственной симметрии, а условием сохранения прежней точечной группы симметрии выступает свойство инвариантности перестановок частиц в узлах ячейки [11]. Для каждого преобразования

* Кроме того, принят также ряд критериев, задающих доверительные интервалы отклонений от абсолютного сходства в характеристиках компонентов. В варианте эффективно-парного взаимовлияния принят $\pm 15\%$ -ный критерий Гольдшмидта для радиусов R ионных кристаллов, а также $\pm 13\text{—}14\%$ -ный критерий Юм-Розери для отклонений в межатомных расстояниях $\Delta S_{\text{меж}}/S_{\text{меж}}$ (как меры атомного диаметра). Микромеханизмы атомно-изоморфных взаимозамещений определяют, опираясь на следствия из физико-химического критерия А. Вестгрена и Г. Фрагмена [13, 15]. Обычно процесс укрупнения большинства дисперсных частиц и наноформ идет посредством агломерации парных комбинаций при участии примесных элементов. При их плотной упаковке расстояние между парой атомов в ячейке всегда близко к сумме их радиусов, вследствие этого базис a считают равным $a \cong 2R$. Это позволяет перейти к прямым оценкам по R .

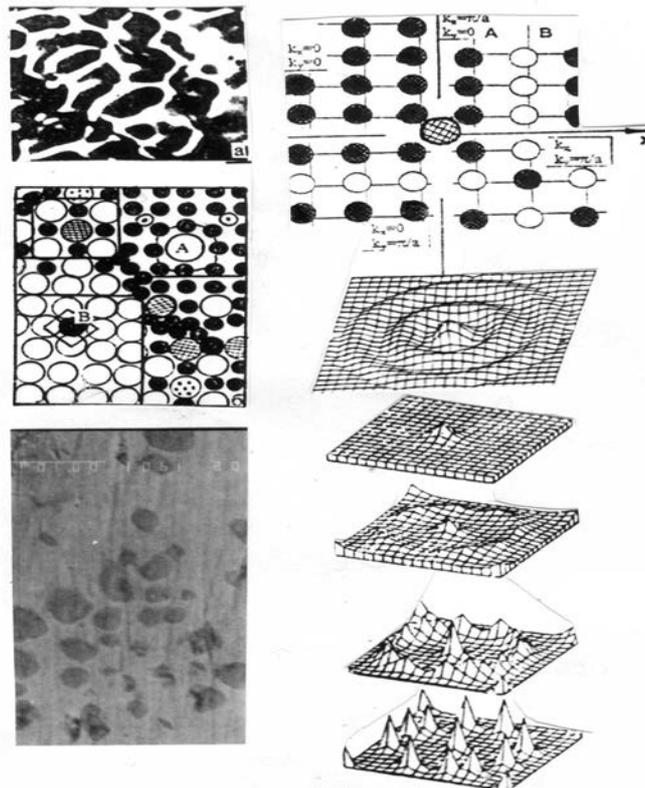


Рис. 2. Примесно-активированные изменения в атомной решетке.

симметрии $g_i \in G$, переводящего точки из положения $x \rightarrow x'$, с реализацией соответствующих функций $F(x') = F(x)$ состояний системы справедливо и обратное преобразование посредством операции

$$g^{-1}[x'] = x.$$

Также известно, что число возможных точечных групп бесконечно, однако на их основе выделяют 14 простых решеток и 230 групп Федорова, а для кластерных образований типа наночастиц принято 65 классов хиральности. При нарушениях правильной геометрии в атомной подсистеме (если при этом не нарушен принцип химической индифферентности) искажения квалифицируют как дефект типа укладки, в противном — это кластер д. х. п., то есть дефект химической природы, обуславливающий изменения в электронной подсистеме, а следовательно, и в локальном химизме, что при механосинтезе наносистем играет решающую роль. Таким образом, при замене атомов одного сорта по структурным позициям на атомы легирующих или примесных элементов могут реализоваться два основных микромеханизма непрерывной перестройки структуры: *без изменения координационного числа (КЧ), углов и длин связей как условия сохранения пространственной организации атомов (то есть твердого раствора) и с изменением КЧ, углов и длин связей и переходом к иной пространственной организации атомов.*

На рис. 2 видно, что примесно-активированные состояния задают тип микроструктуры, от которой зависит уровень свойств твердофазной системы. Одной из первоочередных задач механосинтеза, по данным

многочисленных источников, считается разработка методов управления хемосорбционными поверхностно-активными центрами, обеспечивающими синтез новообразований в твердом состоянии в особенности в интервале температур 320—400 К, когда еще для многих химических элементов с большим атомным объемом глубокая диффузия в твердую решетку не установилась [15].

В силу осесимметричного характера эффективно-парных взаимодействий правомерно полагать, что любые свойства и характеристики, также подчиняющиеся принципу осесимметричности, должны проявлять согласованное поведение с изменениями в тенденции размерных несоответствий атомов компонентов. Это позволяет ожидать, что поведение относительных разниц $\Delta N/N$ и для других модулей будет согласовываться, а значит, и прогнозироваться по размерному и другим факторам в рамках КТАИВ. К примеру, модуль всестороннего сжатия β есть величина, обратная второй производной от атомной когезии $E_{\text{сц}}$ по Ω [11]:

$$1/\beta = -\Omega \cdot d^2 E_{\text{сц}} / d^2 \Omega. \quad (1)$$

Ее рассчитывают по разным характеристикам: $E_{\text{сц}} = -N_A \cdot U$, где N_A — константа Авогадро, или через параметры электронной структуры и потенциальную энергию $U(S_{\text{меж}})$ взаимодействующих частиц:

$$E_{\text{сц}} = -N_A \cdot U(S_{\text{меж}}) \simeq -\alpha \gamma_d. \quad (2)$$

Здесь α — константа; γ_d — ширина части валентной полосы, заполненной d -электронами, ответственными за формирование в сплаве обобщенной полосы и свойств кристалла.

Известно, что деформационные взаимодействия, возникающие за счет значительных отклонений в размерах атомов, создают в атомной решетке поля статических локальных искажений между примесными и основными атомами, что, в свою очередь, ведет к формированию собственных внутрирешеточных напряжений. В результате, с одной стороны, повышается твердость, а с другой — одновременно снижается пластичность.

При рассмотрении взаимосвязанных эффектов сдвиговой деформации и механически активированной миграции примесей вдоль кристаллографических плоскостей скольжения считается установленным, что величина сопротивления атомных плоскостей сдвиговой нагрузке тоже есть функция относительных различий в атомных размерах (через связь с параметром решетки $d = f(R_a)$ и радиусах всех компонентов, как базисных составляющих при его формировании). Зависимость величины λ , через которую выражают размер ядра дислокаций, также устанавливается через объем в расчете на атом Ω_a :

$$\lambda = f(\Omega_a). \quad (3)$$

В ряде работ подчеркивают, что энергия взаимодействия W_η дислокаций с примесными атомами тоже является функцией размерного фактора и $\eta = \Delta G_{i-j} / G_j$ различий в модулях сдвигов веществ основного и примесного элементов $W_\eta = G b^2 R_j \eta / 20$.

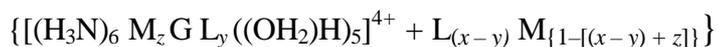
Поскольку замещение примесью позиций структуры происходит с соблюдением фундаментальных принципов, то, согласно критерию Вестгрена и Фрагмена, атомы-заместители могут разместиться только в

таких позициях, где выполняется условие их химической идентичности предшествовавшему атому, то есть элементу-хозяину данной позиции [15].

Обсуждение примеров прогнозирования

Пример 1. В наших работах [15—20] содержатся табличные и графические данные с пояснениями, обеспечивающие прогнозирование по атомным характеристикам, их первым и вторым производным не только влияния точечных дефектов, но и кластерных новообразований. При этом особое внимание уделялось самоорганизующимся в твердом состоянии (за счет сил переноса заряда и при участии примесей) дефектам химической природы на основе *d*-металлов. Это могут также быть кластеры типа $\pi\sigma$ (He/Ag—H)— $\sigma\pi$ (*d*-металл—F/J), которые обладают уникальной способностью быть активными центрами (рис. 3, 4) как при формировании дислокаций роста и деформации, так и при образовании на них нанокристаллических форм.

Из табл. 1 и формулы примесно-насыщенных д. х. п. следует, что йодидная и фторидная технологии, как поставщики атомов галогенов, в частности йода J и фтора F, через процесс кластерообразования типа КПЗ создают внутривещеточные напряжения (и, значит, упрочняют атомную решетку) за счет более коротких, чем в металле, донорно-акцепторных связей между атомными группировками в кластере:



(где L, M — *d*-металлы; G (J, F) — галогены; *x*, *y*, *z* — содержание).

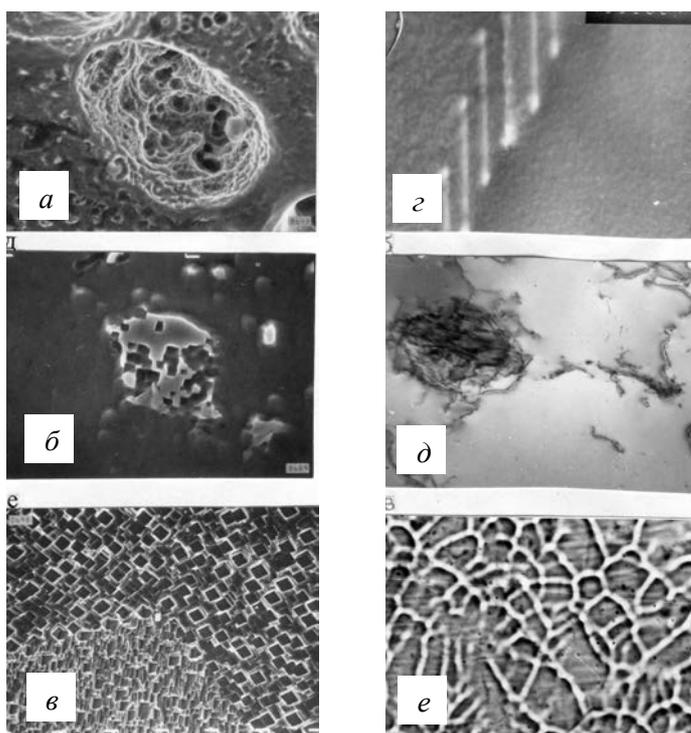


Рис. 3. Примеры д. х. п. в частицах до (а) и после отжига и электрохимического растворения (б, в), на дислокациях (г, д) и в матрице (е, Sr-обогащенные прожилки на поверхности литого материала 60Cr—40Fe, x150).

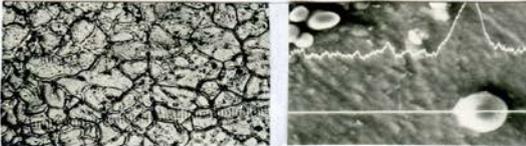
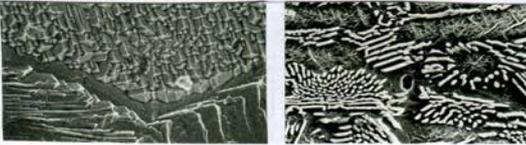
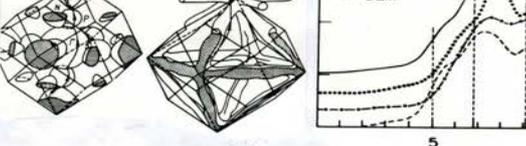
<p>I</p> <p>Макроуровень ($10^6 + 10^{-2}$ м)</p> <p>Зерна первичной кристаллизации, макродефекты отливок, сегрегации, частицы</p>	<p>Исследуют зависимость свойств от T, P, V, M, E, ρ, μ а также от координат (X, Y, Z) и от времени t</p> 
<p>II</p> <p>Микроуровень ($10^3 + 10^{-5}$)</p> <p>Зерна вторичной кристаллизации, границы зерен, их морфология</p>	<p>Микроструктуру исследуют как функцию локальных значений P, V, M, E, N, ρ, μ</p> 
<p>III</p> <p>Субмикроуровень ($10^6 + 10^{-7}$ м)</p> <p>Блоки, двойники, выделения, крупные нанокристаллы (1000-100 нм)</p>	<p>Изменения анализируют как функции от величин локальных $p, v, t, e, n, \mu, \text{ЭО}, K_3, \Sigma_m$</p> 
<p>IV</p> <p>Мезоуровень ($10^4 + 10^{-10}$ м)</p> <p>Дислокации, дефекты упаковки, мелкие нанокристаллы ($10^{-6}, 1$ нм)</p>	<p>Исследуют функциональную связь $K_3, \Sigma_m, t, E_{св}, n, \mu$</p> 
<p>V</p> <p>Атомная подсистема ($10^{-11} + 10^{-15}$)</p> <p>элементарные ячейки д.у., д.к.п., кластеры</p>	<p>Исследуют сопоставимость атомных характеристик $R, S_{меж}, \Omega, \text{ЭО}$ и $K_3, \Sigma_m, t, \nu, n, \mu$ всех компонентов</p> 
<p>VI</p> <p>Электронная подсистема ($10^{-12} + 10^{-18}$ м)</p> <p>Поверхности Ферми; валентные полосы; электронные уровни, другое</p>	<p>Исследуют перенос заряда $Q, E_{св}$ электронов по энергетической шкале, E_F уровня Ферми, $N(E), N(E_F)$, другие</p> 

Рис. 4. Исследование признаков наличия примесно-насыщенных дефектов химической природы КПЗ, как центров активации механосинтеза: T — температура макросистемы; P — давление в системе; V, M, E — объем, масса и полная энергия системы; G, F — свободные энергии Гиббса и Гельмгольца; N — число частиц; ρ — плотность; μ — химический потенциал; t — время процесса; p — локальное давление; v — локальный объем; m — локальная масса; e — локальное значение энергии; n — число частиц в микрообъеме; ЭО — электроотрицательность; K_3 — энергодинамический потенциал по Р. А. Волченковой; Σ_m — атомная энергоемкость; $E_{св}$ — энергия связи электронов по энергетической шкале; Q — заряд на атоме; E_F — энергия уровня Ферми; $N(E)$ — плотность электронных состояний; $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

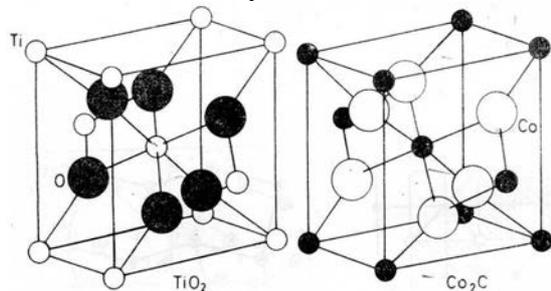
Пример 2. Известно, что зарождение поверхностно-активных центров как мест формирования новой фазы химического соединения островкового типа или в виде сплошного слоя является следствием процесса реакционной диффузии, которой обычно предшествует адсорбция примесей из рабочих атмосфер или их миграция по междоузлиям к поверхности. Способность адсорбатов передавать или принимать электроны принято оценивать в *атом-атомных взаимодействиях* посредством величин электроотрицательности E_n , а в рамках КТАИВ — с помощью производной по радиусу элемента-хозяина решетки dE_n/dR и ряда других [17, 18]. Последняя является вспомогательным микроскопическим параметром электронно-химического взаимодействия атомов в паре комбинируемых химических элементов.

Среди примесей в частичке порошкового железа всегда присутствуют атомы таких переходных металлов, как парамагнитный титан и ферромагнитный кобальт. Следует подчеркнуть, что разные магнитные структуры d -металлов играют важную роль в образовании д. х. п., поскольку способствуют упрочнению межатомных взаимодействий за счет вклада в обменное взаимодействие, имеющее природу полевого взаимодействия [11]. Это дает основание сделать прогнозный вывод о возможном формировании при участии кислорода и углерода из рабочей атмосферы на поверхности твердой частицы новообразования в виде изоморфной смеси (неразделимой фазы) из молекул TiO_2 , рутила и низшего карбида Co_2C (рис. 5).

По данным структурного анализа, расположение атомов металлов в их элементарных ячейках отвечает примеру инверсии их структурных позиций. А поскольку известно, что карбид Co_2C структурно-изоморфен нитриду кобальта, то при наличии азота в рабочей атмосфере на структурно-однородной поверхности будут иметь место либо три активных центра с различной энергетикой из-за различия химического состава, либо сложная неразделимая фаза с непредсказуемыми последствиями для свойств. Прогнозирование таких новообразований легко провести по готовым таблицам из наших работ.

Пример 3. Подробное рассмотрение процедуры прогнозирования в рамках примесной инженерии проведем на примере поиска элементов-компенсантов для корзины фуллерена [18—20].

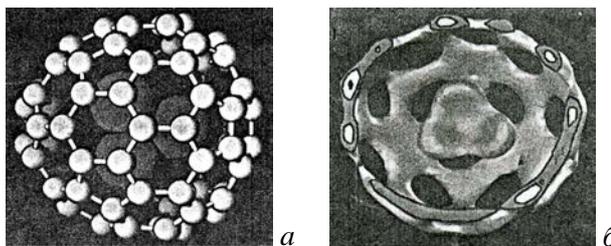
Согласно теории КТАИВ, для стабильных твердофазных наноформ управляющими параметрами являются две производные: dE_n/dR — от электроотрицательности E_n по радиусу R (как аналог химического потенциала μ , регулирующего свободную энергию G системы частиц); и $dK_E/d\Omega$ — от энергодинамического потенциала K_E (характеризующего энергетический барьер для замещения) по атомному объему Ω . Тип микромеханизма взаимозамены одного атома на другой определяет,



энергетический барьер для замещения) по атомному объему Ω . Тип микромеханизма взаимозамены одного атома на другой определяет,

Рис. 5. Инверсия структурных позиций металлических атомов.

Рис. 6. Структура (а) металлофуллера и карта распределения зарядовой плотности (б) в корзине фуллера Sc₃@C₈₂.



прежде всего, комбинация знаков от исходных величин E_n , K_E в производных, *стоящих до*, а также от R , Ω , *стоящих после* параметров (то есть двузнаковые определители (д. з. о.) [- на (-)], [+ на (+)], [- на (+)], [+ на (-)]).

На рис. 6 представлена структура металлофуллера Sc₃@C₈₂ из работы [21] и карта распределения зарядовой плотности внутри корзины, занятой (сцентрированным на атоме водорода) кластером из трех атомов скандия с расстоянием Sc—Sc около 0,23 нм по сравнению с известным 0,3254 нм. Поскольку Sc дорогостоящий элемент, то атомами каких более доступных по цене металлов можно заполнить корзину эндоэдрического металлофуллера?

Анализ вспомогательных микроскопических параметров dE_n/dR для парных комбинаций атомов компонентов системы “углерод—скандий—центрирующий водородный атом” показал, что водород, как и скандий, относительно базового элемента углерода дает донорный микромеханизм типа [+ на (+)] с избыточным размерным эффектом (табл. 2, 3).

По параметру $dK_E/d\Omega$, характеризующему энергетическую выгодность, атом водорода как относительно углерода, так и скандия выступает фактором, понижающим энергетику наноформы, а следовательно, сообщаю-

Т а б л и ц а 2. Характеристики активности водорода относительно d-металлов

Система	dE_n/dR	$dK_E/d\Omega$
H→(C)	+0,256(+)	-0,280(+)
H→(Sc)	-5,037(+)	-1,789(+)
H→(Ti)	-2,039(+)	-0,832(+)
H→(Cr)	-0,760(+)	-0,443(+)

Т а б л и ц а 3. Характеристики активности d- и f-металлов относительно углерода

Система	dE_n/dR	$dK_E/d\Omega$
Y→(C)	+0,209(+)	-0,331(+)
Zr→(C)	+1,339(+)	-0,546(+)
Hf→(C)	+1,396(+)	-0,582(+)
Ag→(C)	+1,751(+)	-0,933(+)
Nb→(C)	+1,965(+)	-0,816(+)
W→(C)	+2,035(+)	-1,063(+)
Mo→(C)	+2,286(+)	-1,084(+)
Tc→(C)	+2,608(+)	-1,318(+)

щим фазовую стабильность. По своей природе большинство *d*- и *f*-переходных металлов, согласно dE_n/dR [+ на (+)], проявляют склонность к донорному микромеханизму замещения. Так, помимо скандия [+1,258(+)], к донорному микромеханизму [+ на (+)] тоже склонны (Ti 1,810), (Cu 2,911), (Fe 3,390), (Cr 3,502) относительно углерода в порядке конкурентоспособности. Однако для замещения позиций в фуллерене надо по $K_E/d\Omega$ (как у Sc = 0,480) достичь понижения энергетики.

С учетом априорного прогноза для примера 3 можно сделать ряд практических выводов.

1. Конкурентоспособность атома-заместителя зависит от микромеханизма и величин параметров.
2. Для параметров металлов-заместителей Sc *внутри* корзины фуллерена справедливы условия:

$$0 < [+dE_n/dR(+)] < 2;$$

$$0 < [-dK_E/d\Omega(+)] < 1.$$

3. Параметры атомов-катализаторов как *внешних* заместителей могут удовлетворять условиям:

$$[+dE_n/dR(+)] > 2;$$

$$[-dK_E/d\Omega(+)] > 1.$$

4. Наиболее вероятными заместителями Sc могут стать *иттрий, цирконий, гафний, серебро* и другие металлы с аналогичными характеристиками.

Выводы

Механоактивацию примесных центров желательно проводить только после идентификации всех примесей и контрольного анализа исходного фазового состава порошковых компонентов, который при хранении продолжает изменяться по еще неустановленной закономерности.

Особое внимание следует уделять выявлению предпосылок самоорганизации д. х. п. КПЗ, поскольку именно этот тип механоактивируемых дефектов на поверхности твердых частиц не только способствует упрочнению, но и контролирует процесс консолидации нанокристаллитов при спекании.

Атомы галогенов (фтора, хлора, брома, йода) во всех системах на основе *d*-металлов являются активаторами самоорганизации д. х. п. и особую роль в этом процессе играет азот.

Наилучшие результаты механоактивации кластеров д. х. п. обеспечит применение специально подобранных составов рабочих атмосфер на его основе.

Нами установлено, что признаки д. х. п. для бинарных систем на основе *d*-металлов проявляются на всех уровнях структурной организации твердых растворов переходных металлов, поэтому с целью ресурсо- и энергосбережения, а также для достижения гарантированного успеха (или конкурентных преимуществ) технологам желательно располагать теоретическим прогнозом возможного примесного влияния на механоактивацию поверхностно-активных центров, как важного условия механосинтеза. Без этого результаты не всегда могут быть правильно поняты и верно интерпретированы, а значит, возможность управления заданными свойствами будет утрачена.

Автор выражает благодарность доктору физико-математических наук Ю. Н. Подрезову за участие в обсуждении материалов статьи и ряд ценных замечаний.

1. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974. — 384 с.
2. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких материалов. — К.: Наук. думка, 1975. — 315 с.
3. *Скороход В. В.* Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений. — К.: Техника, 1982. — 147 с.
4. *Товстюк К. Д.* Полупроводниковое материаловедение. — К.: Наук. думка, 1984. — 264 с.
5. *Бугаев В. Н., Татаренко В. А.* Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. — К.: Наук. думка, 1989. — 184 с.
6. *Подрезов Ю. Н., Фирстов С. А.* Деформационное упрочнение порошковых материалов // Структура и прочность порошковых материалов. — К., 1993. — 175 с.
7. *Скороход В. В., Уварова И. В., Рагуля А. В.* Физико-химическая кинетика в наноструктурных системах. — К.: Академперіодика, 2001. — 180 с.
8. *Козлов Э. В., Глезер А. М., Громов В. Е.* Градиентные структурно-фазные состояния в твердых телах // Изв. РАН. Сер. Физ. — 2003. — 67, № 10. — С. 1374—1377.
9. *Рагуля А. В., Скороход В. В.* Консолидированные наноструктурные материалы. — К.: Наук. думка, 2007. — 374 с.
10. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980. — 488 с.
11. *Современная кристаллография* / Под ред. Б. К. Вайнштейна. — Т. 1, 2. — М.: Наука, 1974.
12. *Дыбков В. И.* Кинетика твердофазных химических реакций. — К.: Наук. думка, 1992. — 126 с.
13. *Грицишина Л. Н.* Электронная структура и атомный изоморфизм как факторы, обуславливающие способность химических элементов к растворимости в твердом состоянии в 3d-металлах и их сплавах // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1997. — С. 143—188.
14. *Грицишина Л. Н.* Микроскопическая теория додиаграммного выбора элементного состава нового материала на основе 3d-, 4d-, 5d-металлов. Ч. 1 // Там же. — 1999. — С. 76—91.
15. *Грицишина Л. Н., Трефилов В. И.* Критерий Вестгрена-Фрагмена и факторы, определяющие способность примесей к изоморфному взаимозамещению компонентов по подрешетке структуры // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений, сплавов и металлов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — С. 28—69.
16. *Грицишина Л. Н.* Об энергетических предпосылках развития на атомно-электронном подуровне твердого тела микромеханизма самоорганизации // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2005. — Вып. 14. — С. 47—56.
17. *Грицишина Л. Н.* Априорные оценки относительного влияния примесных элементов из рабочих атмосфер // Там же. — 2006. — Вып. 15. — С. 108—121.
18. *Грицишина Л. Н.* К проблеме примесной инженерии: прогнозирование конкурентоспособности элементов-компенсантов // Там же. — 2007. — Вып. 16. — С. 135.
19. *Грицишина Л. Н.* К проблеме моделирования точечных дефектов как мест зарождения структур срастания в твердых растворах, легированных кремнием // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 9. — С. 65—70.
20. *Уськова Н. А., Грицишина Л. Н., Баглюк Г. А.* К проблеме компенсационного изоморфизма компонентов при формировании структур срастания между фазами эвтектических плазменно напыленных покрытий // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 14. — С. 99—107.
21. *Masaki Takata, Eiji Nishibori, Makoto Sakata.* Triangle scandium cluster imprisoned in a fullerene cage // Phys. Rev. Lett. — 1999. —