

Информационная база данных вспомогательных микроскопических параметров энергетического взаимодействия (ВМПЭВ) для кальция, как элемента, изоморфно замещающего структурные позиции в атомной решетке материалов разного назначения

Л. Н. Грищишина

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев

Обсуждается применимость вспомогательных микроскопических параметров энергетического взаимодействия количественной теории атомно-изоморфных замещений для прогнозирования локальной энергетической неоднородности зерна материала и условий формирования структур срастания с участием кальция и примесей из числа $1\text{H}-94\text{Pи}$ при моделировании материалов разного назначения.

Ключевые слова: *вспомогательные микроскопические параметры, компенсационно-изоморфные замещения, ситуативный микромеханизм замещений, модельная решетка, структура срастания, кальций, титан, биомедицинский материал.*

Введение

В процессе создания материалов разного назначения, таких как конструкционные, инструментальные или биогенные тканям живых организмов, подбор микролегирующих добавок, активизирующих примесно-активные центры и зарождение межслоевых структур срастания, зачастую проводят либо интуитивно, либо по устаревшим схемам. И хотя искомое решение поставленной задачи иногда может быть угадано, однако закономерности, формирующие новое свойство, из-за *флуктуаций* примесного состава и вмешательства их в *компенсационно-изоморфные замещения* по-прежнему остаются нераскрытыми.

Научно-обоснованное прогнозирование реально "работающих" факторов влияния на энергетику и дефектность атомной структуры многочисленных примесей, неконтролируемых по технологии, может быть одним из подходов в управлении свойствами примеснонасыщенных гетерофазных и полидисперсных систем, как основы материалов самого разного назначения.

Цель работы — рассмотреть применимость вспомогательных микроскопических параметров энергетического взаимодействия (ВМПЭВ) для прогнозирования ситуативных механизмов замещения примесями атомов кальция в атомной решетке и структурах срастания материалов на основе титана.

Постановка задачи

Известно, что концепция атомного строения любых материальных объектов — это бесспорная основа современных научных теорий, подтвержденных многочисленными экспериментальными методами [1—25]. Вследствие этого такие атомные константы, как атомный радиус R , объем на атом Ω , кратчайшие межатомные расстояния $S_{\text{меж}}$, электроотрицатель-

© Л. Н. Грищишина, 2013

ность E_n (функция энергии связи внешних электронов атома с его ядром), определяемые методами прямых измерений [3, 15], позволяют прогнозировать *структурообразующую роль* атомов уже на теоретическом уровне. Известно, что стабильность свойств зависит от колебаний элементного состава материала.

В рамках развиваемого нами подхода [1, 2, 4, 5, 6, 7, 11 и др.] это достижимо, во-первых, на основе аттестационных карт АК1 (Приложение), дающих оценки *ситуативных механизмов компенсационных атомно-изоморфных замещений* структурных позиций в материале, и, во-вторых, посредством параметров ВМПЭВ выявления в группах конкурирующих по замещениям элементов наиболее энергетически выгодного химического состава. Затем через факторы влияния на параметры электронной, атомной структур и термодинамические потенциалы можно проводить корректировку не только микро-, но и макроскопических свойств материалов [17—19].

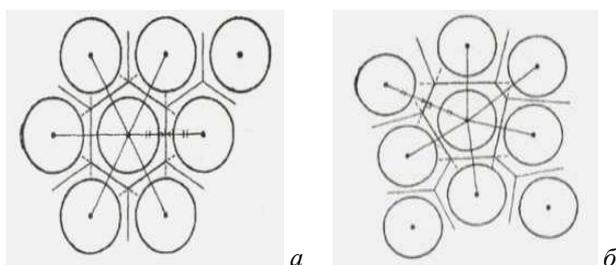
Исторически первым и потому более известным приёмом моделирования элементарной ячейки атомных структур (рис. 1), как носителя индивидуальных свойств нового материала было первичное прогнозирование на основе $\pm 15\%$ -ного критерия В. М. Гольдшмидта относительного несоответствия между радиусами чужеродных атомов и элемента-хозяина [6, 7]. В основу нашей системы аттестационных карт АК1 для экспресс-прогнозирования по всем элементам периодической таблицы (впервые опубликованных в работах [1, 2, 6, 7]) положен расчет конечных разностей атомных параметров (примесного и базового компонента) и их относительных взаимных несоответствий в гипотетической элементарной ячейке.

Согласно работам [4, 5], статистическую сумму вкладов в энергетическое состояние атомной структуры формируют атомная энергоёмкость, энергодинамический потенциал и параметры электронной подсистемы, контролирующие характер межатомных взаимодействий, от которых зависит либо *возможность*, либо *принципиальная недостижимость* сохранения уровня свойств материалов при изменении координационного числа из-за неизоморфных замещений [1—5, 21].

Представленные в Приложении аттестационные карты АК1 для элементов калия 19K, кальция 20Ca и скандия 21Sc демонстрируют неравноценность вкладов, привносимых в параметры разной физико-химической природы атомом чужеродного элемента в гипотетический многокомпонентный твердый раствор, состоящий из металлов-растворителей 1-го переходного периода.

По комбинации математических знаков, характеризующих либо положительное отклонение размерных или энергетических характеристик примесного элемента от нулевой оси на АК1, либо отрицательное их отклонение,

Рис. 1. Ячейка Вигнера—Зейтца из упорядоченной модельной решетки (а); искажение ячейки за счет изоразмерного, но энергетически неравноценного атома примеси в полиэдре Воронова—Дирихле (б).



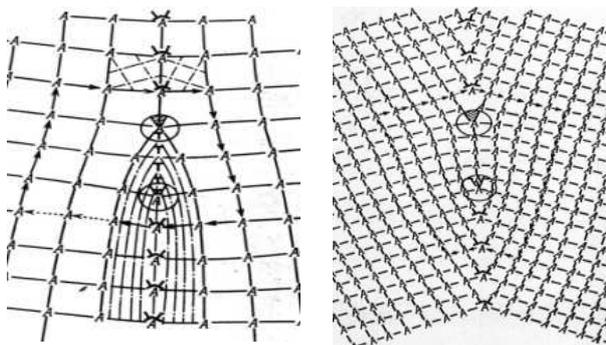


Рис. 2. Роль атомов примесей на межкристаллитных границах в модели решетки совпадающих узлов (а); дислокационные стыки двух кристаллитов (б).

выводится *двузнаковый определитель* [д. з. о.] *ситуативного механизма замещения структурной позиции* в твердом растворе, межкристаллитной области или в структуре срастания (рис. 2). Уже по наглядным признакам можно составить прогнозные выводы о возможных локальных энергетических флуктуациях, локальной дефектности и появлении собственной внутривещной деформации атомной структуры материала.

Для выявления элементов, более конкурентоспособных по замещению, требуется знание принципиально возможных примесей и привлечение параметров ВМПЭВ (табл. 1—3). Апробация метода показала, что параметр dE_n/dR (электроотрицательность E_n связана с квантовой волновой функцией*) даёт корректные прогнозы электронно-химического взаимодействия [11].

Обсуждение метода и ожидаемых прогнозов информационной базы и результатов

Известно, что контакты реагентов, шихты или расплава с материалами оборудования, рабочими жидкими и газообразными средами [12, 13] на конечные свойства влияют индивидуально. Это требует разнообразных прогнозных оценок адгезии, атомной когезии в зернах, частицах, на межкристаллитных границах любых материалов.

Экспериментальные исследования *in situ* зарождения монокластерных образований и формирования структур срастания между разными по природе веществами в реальности по ряду причин невыполнимы [17—19].

Поскольку Са нашел применение для металлургического получения таких металлов, как титан, уран, торий, цирконий, цезий, рубидий и ряда лантаноидов, то именно это создает опасность внезапной потери свойств материалов, содержащих такую активную лигатуру. Проблема ещё и в том, что наличие самых тяжелых и радиоактивных элементов, например из ураноносных руд, типа титаносиликатов потребует полного прогноза по всем примесям [11].

Одна из причин неизученности влияния неконтролируемых примесей из сырья породообразующих минералов — методические трудности точного

* На основе этого Олредом и Роховым [15] рассчитаны величины E_n для большинства элементов периодической таблицы, которые наиболее адекватны физической сущности E_n . Во-первых, E_n отражает силу взаимодействия электронов внешней оболочки с ядром заряда Z и константой экранирования s для атома радиусом R в твердом состоянии. Во-вторых, экспериментально доказана связь её с химической природой атомов: тот, у которого E_n больше, обладает акцепторной способностью, а с меньше E_n — донорной.

Т а б л и ц а 1. Качественный анализ примесей в железе (Superprobe-733, JEOL)

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	*****	KE	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	****+

определения полного состава примесей. Хотя некоторые методы, к примеру метод рентгеновского микрозондового анализа, в принципе могут дать качественный состав примесных элементов (табл. 1). Наибольшую сложность представляет исследование взаимовлияний компонентов и структурных перегруппировок атомов по межчастичным поверхностям полидисперсных материалов и вблизи межкристаллитных границ сплавов, где идут процессы внутренней адсорбции примесей, предопределяющие изменение фазового состава и свойств материала.

Согласно критериям Гольдшмидта и Юм—Розери, при вхождении примесей в решетку относительное несоответствие их размерных характеристик "включается" ранее прочих факторов, что регулирует преобразование топологических и метрических пространств в приграничной структуре до "срабатывания" фактора энергетической стабилизации решетки совпадающих узлов (рис. 2, [2]). Это можно проследить на примере соотношений базисных векторов в пограничных ячейках, удовлетворяющих условиям $A_1 = a_1$, $A_2 = a_2 + a_3$, $A_3 = -a_3$.

При перегруппировке атомов на границе ячеек разной кристаллографической симметрии (например, при переходе от гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки титана к искаженной кубической (ромбоэдрической) (\mathcal{R}) решетке кальция члены матрицы генератора атомных перестановок должны быть в три раза меньшими [19]. При переходе обратном, то есть из ромбоэдрической упаковки в гексагональную, соответственно, они увеличатся в такой же пропорции.

Матрица перехода ГПУ $\rightarrow \mathcal{R}$ Обратный переход $\mathcal{R} \rightarrow$ ГПУ

$$\begin{vmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

При этом за счёт большего радиуса Са (0,2184 нм), чем у Тi (0,1615 нм), обязательно произойдет и "разворот" межатомных связей на величины углов α в пропорции $\alpha = 2\pi m/n$ (при $m \leq |n|$), $n = 1, 2, 3, 4, 6$), величины изменений которых можно получить, вычисляя матрицы:

$$\begin{vmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{vmatrix}.$$

Уменьшение относительных несоответствий атомных размеров элементов парных комбинаций примесь—элемент-хозяин считается условием для лучшей "растворимости" элемента в твердом состоянии. Если это обусловлено перераспределением электронной плотности и зарядов, то оно повлечет усиление межатомных взаимодействий и связи могут стать максимально связывающими. В противном случае, увеличение различий в атомных размерах приведёт к ослаблению межатомных связей и к обусловленной этим локальной прочности примеснонасыщенного микрообъема.

Известно, что сочетание уникальных атомных и структурных параметров делает титан незаменимым для создания не только конструкционных и инструментальных материалов, но и изделий медицинского назначения, в том числе биосовместимых с молекулярными структурами живых организмов. Если провести сравнительный анализ марок титана разных технологий (табл. 2) и примесных составов, то станет очевидным, что в качестве основы материалов разного назначения можно использовать не всякий из них. Ранее уже обосновано, что условиям *компенсационного изоморфизма* отвечают только те из легирующих и примесей, у которых комбинации знаков размерных и энергетических несоответствий в [д. з. о.] подходящие. В табл. 2 приведены [д. з. о.] для комбинаций примесь—титан.

С физико-химической точки зрения сочетание знака энергетического вклада (первый, стоящий до числа) и знака размерного несоответствия атомов в паре комбинируемых элементов (за параметром в круглых скобках) определяют по конкретной парной комбинации (ситуации), характеру их относительного взаимовлияния. Если поменять сорт примеси на другой с иными знаками вкладов, то и характер отклика атома базового элемента на это изменится, а значит, и ситуативный механизм замещения станет иным (Приложение).

Кальций, база данных для которого представлена в настоящей работе, имеет важное научное и практическое значение не только как лигатура материалов металлургического применения или важный реагент межкристаллитной внутренней адсорбции на границах зёрен, но и как регулятор перераспределения модифицирующих добавок в материалах разного типа [12, 17, 21]. Особенно важно то, что кальций, являясь одним из основных структурных компонентов костных и хрящевых тканей живых организмов, выполняет роль регулятора жизненно важных функций всех органов [15—18].

Установлено, что микроколичества металлов-заместителей, таких как марганец, медь, цинк, серебро, а также бор, кремний, фосфор и сера,

Т а б л и ц а 2. Примесный состав титана разных технологий, относительные несоответствия атомных радиусов $\Delta R^{i-j}/R_i$, [д. з. о.] ситуативного микромеханизма замещения в системе Ti—примесь

При- месь	Титан, % (мас.)				$\Delta R^{i-j}/R_i$	[Д. з. о.] определитель
	ЭЛП	ВДП	МЭП	ВИЛС		
Титан	99,637	99,67	99,933	99,684	—	—
H, <i>ppm</i>	1,22	10,30	61,07	—	+28,98	[– на (+)]
B, <i>ppb</i>	0,0	11,50	—	228,67	–23,84	[– на (–)]
C, <i>ppm</i>	106,6	223,2	248,7	279,32	–20,68	[– на (–)]
N, <i>ppm</i>	19,62	13,13	39,53	104,25	+8,67	[– на (+)]
O, <i>ppm</i>	83,08	194,9	155,4	180,25	–0,56	[– на (–)]
Na, <i>ppb</i>	309,32	502,0	1646	24 977,0	+30,84	[+ на (+)]
P, <i>ppb</i>	389,18	8735,0	—	17 141,0	+2,48	[– на (+)]
S, <i>ppm</i>	3,335	2,321	2,662	9,817	+13,44	[– на (+)]
Cl, <i>ppm</i>	13,518	63,365	10,6	138,38	+17,65	[– на (+)]
Ar, <i>ppm</i>	2273,2	2092,3	—	—	+28,55	[+ на (+)]
K, <i>ppb</i>	852,0	80,5	2537,0	19 408,0	+62,23	[+ на (+)]
Ca, <i>ppm</i>	129,93	162,01	—	248,60	+35,23	[+ на (+)]
Zr, <i>ppm</i>	994,11	581,24	—	0,155	+9,66	[+ на (+)]

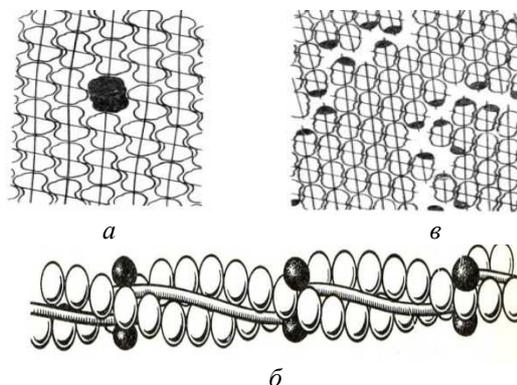
Примечание: ЭЛП — электронно-лучевой переплав, ВДП — вакуумно-дуговая плавка, МЭП — магнитоуправляемая электрошлаковая плавка. ВИЛС — разновидность ВДП, *ppm* — $10^{-4}\%$ (мас.), *ppb* — $10^{-7}\%$ (мас.).

именно по *компенсационному* механизму (при дефиците основных элементов) обеспечивают энергетическую устойчивость функций биологических структур, организованных на основе парных и цепочечных комбинаций (рис. 3) [18, 20, 22].

В особенности это важно для разработки модельных технологий биомедицинских материалов, самоорганизация структур срастания в которых требует (помимо учета условий *контролируемого* обмена веществ) *наличия* конкретных химических элементов.

Применяя ВМПЭВ (табл. 3), можно априорно выявлять тенденцию ожидаемых изменений локальной прочности атомной структуры как следствие влияния конкретной примеси. Подчеркнём, что проводить прогнозирование по АК1 и по dE_{ν}/dR *электронно-химического* $K_e/d\Omega$ и *энергодинамического* взаимовлияний целесообразнее задолго до разработки модельных

Рис. 3. Модели: истинный органический твердый раствор замещения (а), молекулярная структура (б), примеси по матрице межблочного типа (в).



Т а б л и ц а 3. Цифровая сетка с "двойным узлом" ВМПЭВ параметров*

Второй элемент	Примесь → (среда)	dEn/dR	$dKe/d\Omega$
1	2	3	4
1H	Ca → (H) H → (Ca)	+10,40999(-) -22,0398(-)	+19,555(+) -5,677(-)
2He	Ca → (He) He → (Ca)	- -	+727,737(+) -3,858(-)
3Li	Ca → (Li) Li → (Ca)	-0,2735(+) +0,3224(-)	-0,8876(+) +18,771(-)
4Be	Ca → (Be) Be → (Ca)	+0,3886(+) -0,0233(-)	-0,224(+) +63,846(-)
5B	Ca → (B) B → (Ca)	+0,642(+) -2,267(-)	-0,214(+) +189,968(-)
6C	Ca → (C) C → (Ca)	+0,828(+) -3,395(-)	-0,232(+) +113,023(-)
7N	Ca → (N) N → (Ca)	+2,705(+) -9,937(-)	+9,201(+) -1,861(-)
8O	Ca → (O) O → (Ca)	+1,953(+) -8,938(-)	+5,197(+) -1,473(-)
9F	Ca → (F) F → (Ca)	+7,0547(+) -30,028(-)	+6,061(+) -1,443(-)
10Ne	Ca → (Ne) Ne → (Ca)	- -	+113,879(+) -2,019(-)
11Na	Ca → (Na) Na → (Ca)	-0,8840(+) +0,8873(-)	-0,931(+) +1,352(-)
12Mg	Ca → (Mg) Mg → (Ca)	+0,6604(+) -0,9638(-)	-0,630(+) +2,645(-)
13Al	Ca → (Al) Al → (Ca)	+0,769(+) -1,500(-)	-0,527(+) +9,810(-)
14Si	Ca → (Si) Si → (Ca)	+1,355(+) -2,940(-)	-0,740(+) +12,678(-)
15P	Ca → (P) P → (Ca)	+1,549(+) -4,049(-)	+1,044(+) -1,019(-)
16S	Ca → (S) S → (Ca)	+2,986(+) -8,352(-)	+0,828(+) -0,891(-)
17Cl	Ca → (Cl) Cl → (Ca)	+4,2317(+) -13,2359(-)	+8,448(+) -2,399(-)
18Ar	Ca → (Ar) Ar → (Ca)	- -	+171,128(+) -4,662(-)
19K	Ca → (K) K → (Ca)	-0,858(-) +0,626(+)	+5,697(-) -0,971(+)

* По определению работы [5], энергодинамический потенциал K_e характеризует плотность энергии в объеме системы, которую задает собственная энергия вещества, состоящего из нуклидов данного сорта и атомной массы, сконцентрировавшейся при образовании из элементарных частиц протопланетной плазмы, создающей один из основных вкладов в энергию кристаллической решетки.

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
20Ca	Ca → (Ca)	0,00	0,00
	Ca → (Ca)	0,00	0,00
21Sc	Ca → (Sc)	+0,652(+)	-0,938(+)
	Sc → (Ca)	-0,906(-)	+5,479(-)
22Ti	Ca → (Ti)	+0,602(+)	-0,554(+)
	Ti → (Ca)	-1,033(-)	+7,406(-)
23V	Ca → (V)	+0,606(+)	-0,394(+)
	V → (Ca)	-1,239(-)	+8,214(-)
24Cr	Ca → (Cr)	+0,612(+)	-0,312(+)
	Cr → (Ca)	-1,402(-)	+6,330(-)
25Mn	Ca → (Mn)	+0,664(+)	-0,290(+)
	Mn → (Ca)	-1,560(-)	+4,037(-)
26Fe	Ca → (Fe)	+0,668(+)	-0,312(+)
	Fe → (Ca)	-1,630(-)	+7,422(-)
27Co	Ca → (Co)	+0,670(+)	-0,286(+)
	Co → (Ca)	-1,730(-)	+7,074(-)
28Ni	Ca → (Ni)	+0,692(+)	-0,279(+)
	Ni → (Ca)	-1,848(-)	+6,724(-)
29Cu	Ca → (Cu)	+0,744(+)	-0,291(+)
	Cu → (Ca)	-1,934(-)	+5,004(-)
30Zn	Ca → (Zn)	+0,887(+)	-0,01289(+)
	Zn → (Ca)	-2,012(-)	+0,0379(-)
31Ga	Ca → (Ga)	+1,399(+)	-0,413(+)
	Ga → (Ca)	-3,199(-)	+1,864(-)
32Ge	Ca → (Ge)	+1,985(+)	-0,596(+)
	Ge → (Ca)	-4,797(-)	+2,572(-)
33As	Ca → (As)	+1,987(+)	-0,324(+)
	As → (Ca)	-5,319(-)	+0,986(-)
34Se	Ca → (Se)	+3,537(+)	+3,161(+)
	Se → (Ca)	-9,818(-)	-1,746(-)
35Br	Ca → (Br)	+6,364(+)	+45,436(+)
	Br → (Ca)	-18,402(-)	-3,767(-)
36Kr	Ca → (Kr)	-	+2050,219(-)
	Kr → (Ca)	-	-31,553(+)
37Rb	Ca → (Rb)	-0,758(-)	+17,090(-)
	Rb → (Ca)	+0,505(+)	-0,800(+)
38Sr	Ca → (Sr)	-0,619(-)	+9,321(-)
	Sr → (Ca)	+0,541(+)	-2,342(+)
39Y	Ca → (Y)	+5,461(+)	-0,420(+)
	Y → (Ca)	-2,731(-)	+0,640(-)
40Zr	Ca → (Zr)	+0,633(+)	-0,338(+)
	Zr → (Ca)	-0,915(-)	+0,898(-)
41Nb	Ca → (Nb)	+0,449(+)	-0,545(+)
	Nb → (Ca)	-0,714(-)	+5,958(-)
42Mo	Ca → (Mo)	+0,489(+)	-0,434(+)
	Mo → (Ca)	-0,861(-)	+5,530(-)

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
43Tc	Ca → (Tc)	+0,522(+)	-0,387(+)
	Tc → (Ca)	-1,070(-)	+5,806(-)
44Ru	Ca → (Ru)	+0,563(+)	-0,366(+)
	Ru → (Ca)	-1,134(-)	+6,159(-)
45Rh	Ca → (Rh)	+0,602(+)	-0,339(+)
	Rh → (Ca)	-1,234(-)	+4,094(-)
46Pd	Ca → (Pd)	+0,526(+)	-0,303(+)
	Pd → (Ca)	-0,980(-)	+2,213(-)
47Ag	Ca → (Ag)	+0,728(+)	-0,207(+)
	Ag → (Ca)	-1,359(-)	+0,780(-)
48Cd	Ca → (Cd)	+1,087(+)	+1,7879(+)
	Cd → (Ca)	-1,930(-)	-1,2787(-)
49In	Ca → (In)	+1,627(+)	+0,2837(+)
	In → (Ca)	-2,763(-)	-0,3978(-)
50Sn	Ca → (Sn)	+2,286(+)	+0,113(+)
	Sn → (Ca)	-4,435(-)	-0,170(-)
51Sb	Ca → (Sb)	+3,286(+)	+2,0477(+)
	Sb → (Ca)	-6,500(-)	-1,548(-)
52Te	Ca → (Te)	+5,540(+)	+6,040(+)
	Te → (Ca)	-11,640(-)	-2,854(-)
53I	Ca → (I)	+71,736(+)	+797,956(+)
	I → (Ca)	-153,479(-)	-44,138(-)
54Xe	Ca → (Xe)	-	+321,781(-)
	Xe → (Ca)	-	-3,966(+)
55Cs	Ca → (Cs)	-0,7535(-)	+30,250(-)
	Cs → (Ca)	+0,44999(+)	-0,574(+)
56Ba	Ca → (Ba)	-0,6175(-)	+26,959(-)
	Ba → (Ca)	+0,5086(+)	-1,976(+)
57La	Ca → (La)	+0,7189(+)	+0,3938(+)
	La → (Ca)	-0,7851(-)	-0,4303(-)
58Ce	Ca → (Ce)	+0,4473(+)	+0,4675(+)
	Ce → (Ca)	-0,503(-)	-0,5271(-)
59Pr	Ca → (Pr)	+0,3453(+)	+0,8948(+)
	Pr → (Ca)	-0,3841(-)	-0,9148(-)
60Nd	Ca → (Nd)	+0,3300(+)	+1,30095(-)
	Nd → (Ca)	-0,3684(-)	-1,2213(-)
61Pm	Ca → (Pm)	+0,3048(+)	+1,33225(+)
	Pm → (Ca)	-0,3424(-)	-1,23768(-)
62Sm	Ca → (Sm)	+0,2942(+)	+4,2880(+)
	Sm → (Ca)	-0,3316(-)	-2,4010(-)
63Eu	Ca → (Eu)	-0,9307(-)	+31,2382(-)
	Eu → (Ca)	+0,8750(+)	-7,2351(+)
64Gd	Ca → (Gd)	+5,2313(+)	+0,66659(+)
	Gd → (Ca)	-11,6425(-)	-0,72523(-)
65Tb	Ca → (Tb)	+0,5047(+)	+0,52325(+)
	Tb → (Ca)	-0,5916(-)	-0,59894(-)

1	2	3	4
66Dy	Ca → (Dy)	+0,4773(+)	+2,0137(+)
	Dy → (Ca)	-0,5625(-)	-1,5726(-)
67Ho	Ca → (Ho)	+0,459(+)	+1,3970(+)
	Ho → (Ca)	-0,5431(-)	-1,2544(-)
68Er	Ca → (Er)	+0,5037(+)	+1,3215(+)
	Er → (Ca)	-0,6049(-)	-1,2060(-)
69Tm	Ca → (Tm)	+0,4729(+)	+2,5834(+)
	Tm → (Ca)	-0,5720(-)	-1,7287(-)
70Yb	Ca → (Yb)	+0,9863(+)	+57,8698(+)
	Yb → (Ca)	-1,0245(-)	-14,1028(-)
71Lu	Ca → (Lu)	+0,6298(+)	+0,3472(+)
	Lu → (Ca)	-0,7865(-)	-0,4401(-)
72Hf	Ca → (Hf)	+0,646(+)	-0,419(+)
	Hf → (Ca)	-0,913(-)	+1,365(-)
73Ta	Ca → (Ta)	+0,635(+)	-0,418(+)
	Ta → (Ca)	-1,091(-)	+2,487(-)
74W	Ca → (W)	+0,640(+)	-0,387(+)
	W → (Ca)	-1,208(-)	+3,323(-)
75Re	Ca → (Re)	+0,660(+)	-0,337(+)
	Re → (Ca)	-1,330(-)	+2,969(-)
76Os	Ca → (Os)	+0,685(+)	-0,320(+)
	Os → (Ca)	-1,463(-)	+3,114(-)
77Ir	Ca → (Ir)	+0,722(+)	-0,292(+)
	Ir → (Ca)	-1,566(-)	+2,295(-)
78Pt	Ca → (Pt)	+0,654(+)	-0,268(+)
	Pt → (Ca)	-1,290(-)	+1,569(-)
79Au	Ca → (Au)	+0,723(+)	-0,082(+)
	Au → (Ca)	-1,353(-)	+0,241(-)
80Hg	Ca → (Hg)	+1,198(+)	+11,731(+)
	Hg → (Ca)	-2,0438(-)	-1,9594(-)
81Tl	Ca → (Tl)	+1,8361(+)	+4,571(+)
	Tl → (Ca)	-2,9268(-)	-2,0486(-)
82Pb	Ca → (Pb)	+2,5569(+)	+4,6999(+)
	Pb → (Ca)	-4,3012(-)	-2,208(-)
83Bi	Ca → (Bi)	+5,2275(+)	+12,405(+)
	Bi → (Ca)	-8,9999(-)	-3,9309(-)
84Po	Ca → (Po)	+8,8977(+)	+27,887(+)
	Po → (Ca)	-15,7500(-)	-6,3588(-)
88Ra	Ca → (Ra)	-0,5212(-)	+23,298(-)
	Ra → (Ca)	+0,4188(+)	-1,858(+)
90Th	Ca → (Th)	+0,6361(+)	+0,857(+)
	Th → (Ca)	-0,7462(-)	-0,8884(-)
92U	Ca → (U)	+0,5252(+)	-0,069(+)
	U → (Ca)	-0,78915(-)	+0,15728(-)
94Pu	Ca → (Pu)	+0,4491(+)	+2,7000(+)
	Pu → (Ca)	-0,6720(-)	-1,7313(-)

технологий с тем, чтобы сократить число технологических циклов по оптимизации заданных характеристик и свойств материалов. Это способствует сокращению ресурсных затрат и энергосбережению, что, в свою очередь, снижает себестоимость инновационной научной разработки для любых материалов.

Типы ситуативных механизмов

Твердорастворный механизм с сохранением дальнего порядка в кристаллической решетке определяет [д. з. о.] со знаками [– на (–)]. Первый знак "минус" для dE_n/dR указывает на возможное локально-акцепторное влияние примеси, обладающей большей электроотрицательностью, чем у "элемента-растворителя", и меньшим атомным радиусом (минус за параметром в скобке). Из этого следует, что [д. з. о.] при параметре dE_n/dR определяет "качество" замещаемой позиции (донорная или акцепторная). Ожидается увеличение ионной доли в межатомной связи.

Твердорастворный механизм ([+ на (+)]) прогнозирует "растворимость" с потенциально локальной донорной функцией атома примеси, ибо у него E_n всегда меньше, чем у условного "элемента-растворителя", да ещё с большим радиусом. Такие определители характеризуют склонность системы к локальным компенсационным замещениям. Конкурентоспособность примесей с одинаковым [д. з. о.] в твердорастворных механизмах замещений снижается при увеличении dE_n/dR .

Механизм с двузначным определителем [– на (+)] прогнозирует кластерирование с донорно-акцепторным взаимодействием. При замещениях позиций структуры примесными элементами с таким сочетанием размерного и энергетического вкладов возникает предпосылка для самоорганизации переноса заряда и формирования упрочняющих решетку дефектов химической природы типа д. х. п. КПЗ [11].

Механизм с двузначным определителем [+ на (–)] прогнозирует взаимовлияние, повышающее долю ковалентности связи в ближней координационной сфере, а также указывает на наличие потенциально возможного локального изменения координационного числа, что обусловит формирование локальных "стопоров" для дислокаций роста или дислокаций деформации. По мере увеличения числовых значений $dK_e/d\Omega$ нарастает "высота" энергетического барьера, создаваемого в атомной ячейке примесью, а конкурентоспособность снижается по сравнению с элементами, имеющими меньшее значение параметра.

Апробация совместного применения АК1 и ВМПЭВ на системах с разным примесным составом показала, что статистическое нарастание количества парных комбинаций с [д. з. о.] смешанных знаков совпадает с данными по усилению в структурах атомной когезии (энергии атомного сцепления), ответственной за устранение высокотемпературной ползучести сплавов и разных материалов.

Выводы

Выявление ситуативного механизма замещения атомов основного компонента примесным элементом удобнее проводить с помощью сгруппированных по [д. з. о.] схем 1 и 2.

Конкурентоспособность примеси-замещения определяют два фактора: тип [д. з. о.] ситуативного механизма замещения и размерное несоответствие атомов примесей базису элементарной ячейки основного компонента.

Развитие обсуждаемого подхода в период с 1992 по 2013 гг. проводилось с учетом физических принципов и теории групп пространственной симметрии; физико-химических концепций кристаллического и атомного изоморфизма, начиная от основоположников Э. Митчеллиха, Д. И. Менделеева, В. И. Вернадского и их учеников А. Е. Ферсмана, В. В. Щербины. Все это потребовало привлечения математической теории конечных разностей и основ изоморфизма аффинных линейных пространств, как фундаментальных положений о сохранении и трансформации атомно-периодических структур конденсированных состояний.

Представляется целесообразным расширение комплексных исследований и вычислительных экспериментов в аспекте примесной инженерии и с учетом ситуативных механизмов замещения по типам [д. з. о.]. Это способствовало бы как разработке новых подходов в математическом моделировании, так и сокращению ресурсных и энергетических затрат при полициклической доводке модельных технологий до их реальной коммерческой кондиции.

Приложение

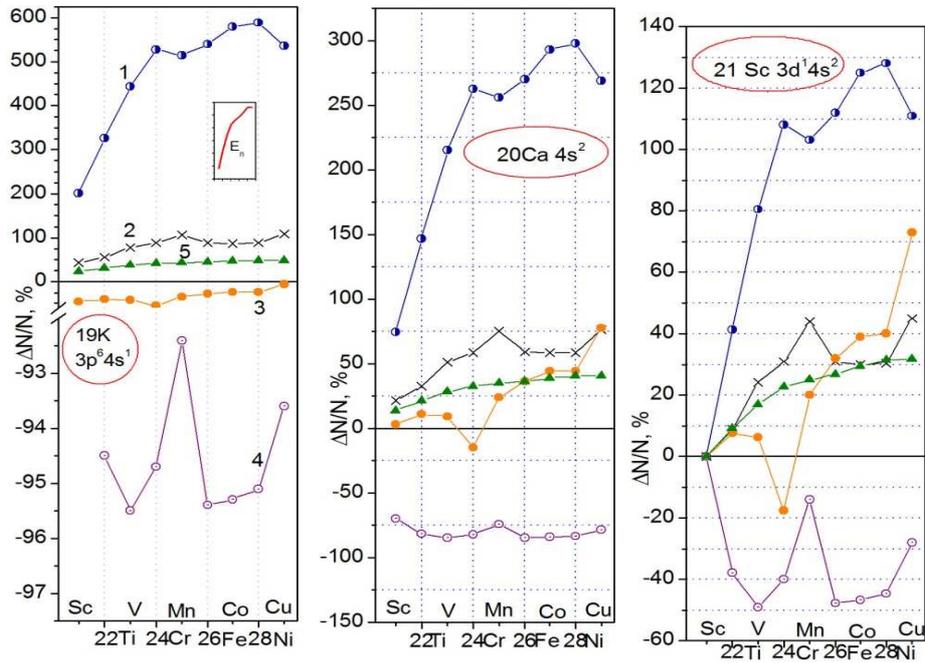
Кальций

Известно шесть стабильных изотопов кальция: ^{40}Ca (96,94%), ^{42}Ca (0,667%), ^{43}Ca (0,135%), ^{44}Ca (2,09%), ^{46}Ca (0,003%), ^{48}Ca (0,187%). Атомная масса основного — 40,08 ат. ед. Они существуют только в виде соединений и входят в состав 400 минералов. Наиболее распространены силикаты и алюмосиликаты, например диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, другие [17]. Особое промышленное значение имеют гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 , фосфорит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{CO}_3)$, его изоморфные смеси с примесными элементами, флюорит CaF_2 . В металлургическом производстве соединения кальция и природные минералы применяют для удаления примесей кислорода, азота, серы и фосфора из различных сплавов, а также для очистки аргона от примесей азота. Кальций превосходная лигатура для алюминиевых и магниевых сплавов. Легирование кальцием в комплексе с Ti и В способствует устранению сегрегаций серы и межкристаллитному охрупчиванию [12, с. 77].

Для биомедицинских целей применяют апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ и разные фосфаты кальция в виде гидроксилapatитов и их изоморфных смесей с модифицирующими элементами [18, т. 2].

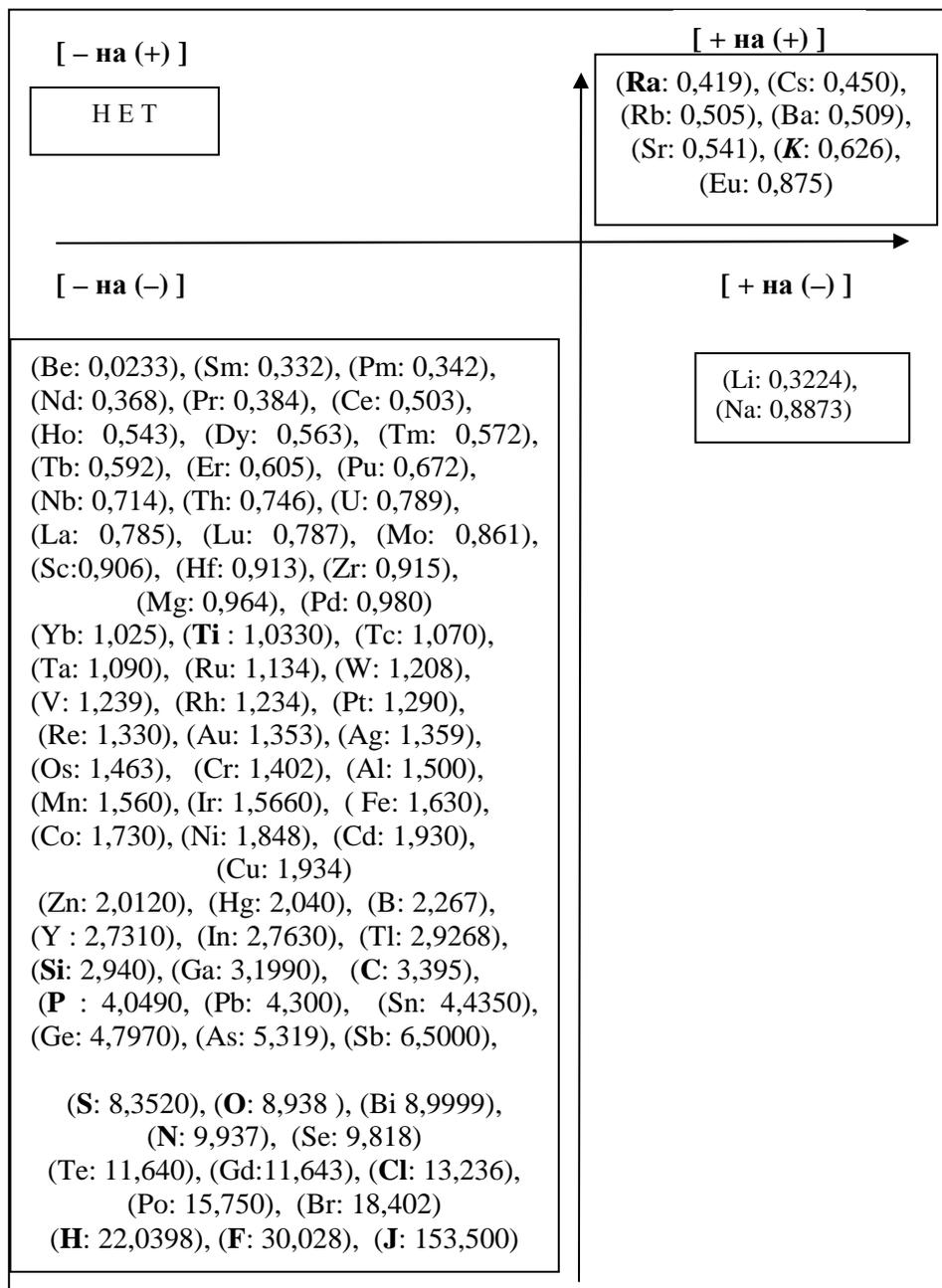
Аттестационные карты

АК1 типа "Один постоянный примесный элемент — ряд переменных металлов-растворителей" для прогнозирования размерной и энергетической совместимости атомов в единой структуре.



На общем поле АК1 в единой процентной шкале для сравнения представлены кривые зависимости относительных несоответствий $\Delta N/N$ (%) = $(N^i - N^j)/N^j$ размерных ($S_{\text{меж}}, \Omega$) и энергетических (E_n, K_e, Σ_m) характеристик **примесей** — N^i близких атомных номеров калия (19К), кальция (20Ca) и скандия (21Sc) и **3d-металлов-растворителей** — N^j : 1 — объём на атом $\Delta\Omega/\Omega\%$ [3]; 2 — кратчайшее межатомное расстояние $\Delta S_{\text{меж}}/S_{\text{меж}}$ [3]; 3 — атомная энергоёмкость $\Delta\Sigma_m/\Sigma_m$ [4, 5]; 4 — энергодинамический потенциал $\Delta K_e/K_e\%$ [4, 5]; 5 — электроотрицательность $\Delta E_n/E_n$ [15].

С х е м а 1. Определение ситуативного механизма замещения атома кальция с донорным или акцепторным д. з. о. при параметрах электронно-химического взаимодействия dE_n/dR примесных элементов из числа 1H—94Pu



С х е м а 2. Определение типа ситуативного механизма замещения атома кальция по д. з. о. параметров энергодинамического $dK_e / d\Omega$ взаимовлияния примесных элементов из числа 1H—94Pu

<p>[– на (+)]</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>(Cs: 0,574), (Rb: 0,800), (K: 0,971), (Ra: 1,858), (Ba: 1,976), (Sr: 2,342), (Xe: 3,966), (Eu: 7,235), (Kr: 31.553).</p> </div>	<p>[+ на (+)]</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>Н Е Т</p> </div>
<p>[– на (–)]</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>(Sn: 0,170), (In: 0,3978), (La: 0,430), (Lu: 0,44), (Ce: 0,527), (Tb: 0,5989), (Gd: 0,725), (Th: 0,888), (S: 0,891), (Pr: 0,9148)</p> <p>(P: 1,019), (Er: 1,2060), (Nd: 1,221), (Pm: 1,238), (Ho: 1,254), (Cd: 1,278), (F: 1,443), (O: 1,473), (Sb: 1,548), (Dy: 1,573), (Tm: 1,729), (Pu: 1,731), (Se: 1,746), (N: 1,861), (Hg: 1,959)</p> <p>(Ne: 2,02), (Tl: 2,049), (Pb: 2,08), (Cl: 2,399), (Sm: 2,4010), (Te: 2,854)</p> <p>(Br: 3,767), (He: 3,858), (Bi: 3,931), (Ar: 4,662), (H: 5,677), (Po: 6,359),</p> <p>(Yb: 14,103), (J: 44,138)</p> </div>	<p>[+ на (–)]</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>(Zn: 0,0379), (U: 0,1573), (Au: 0,241), (Y: 0,640), (Ag: 0,78), (Zr: 0,898), (As: 0,986)</p> <p>(Na: 1,352), (Hf: 1,365), (Pt: 1,569), (Ga: 1,864), (Pd: 2,213), (Ir: 2,295), (Ta: 2,487), (Ge: 2,572), Mg: 2,645), (Re: 2,969)</p> <p>Os: 3,114), (W: 3,323), (Mn: 4,037), (Rh: 4,094), (Cu: 5,004), (Sc: 5,479), (Mo: 5,53), (Tc: 5,806), (Nb: 5,958)</p> <p>(Ru: 6,159), (Cr: 6,330), (Ni: 6,724), (Co: 7,074), (Ti: 7,406), (Fe: 7,422), (V: 8,214), (Al: 9,810),</p> <p>(Si: 12,678), (Li: 18,771),</p> <p>(Be: 63,846), (C: 113,023), (B: 189,968),</p> </div>

1. *Westgren A.* The crystal structure of iron and steel / A. Westgren, G. Phragmen // *Zeitschr. Phys. Chem.* — 1922. — Bd. 102. — S. 1.
2. *Грицишина Л. Н.* Критерий Вестгрена—Фрагмена и факторы, определяющие способность примесей к изоморфному взаимозамещению компонента по подрешетке структуры / Л. Н. Грицишина, В. И. Трефилов // *Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов.* — К. : Ин-т. пробл. материаловедения НАНУ, 2004. — С. 28—69.

3. *Физическое металловедение* / Под ред. У. Кана и П. Хаазена. Т. 1. — М. : Металлургия, 1987. — 2000 с.
4. *Волченкова Р. А.* Энергетическое состояние однокомпонентных систем и их валентность // Изв. АН СССР. Металлы. — 1984. — № 4. — С. 233—237.
5. *Волченков С. Ю.* Энергодинамика однокомпонентной системы / С. Ю. Волченков, Р. А. Волченкова // Там же. — 1984. — № 6. — С. 194—203.
6. *Грицишина Л. Н.* К вопросу о критериях оценки растворимости химических элементов в 3d-металлах. В 3-х ч. / Л. Н. Грицишина, В. Н. Минаков, В. И. Трефилов. — (Препр. / НАН Украины Ин-т пробл. материаловедения. — 1995. — № 5 (ч. 1). — 29 с.; — 1996. — № 11 (ч. 2). — 40 с.; — 1998. — № 3 (ч. 3). — 85 с.
7. *Грицишина Л. Н.* Микроскопическая теория додиаграммного выбора элементного состава нового материала на основе 3d-, 4d-, 5d-металлов // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1999. — Ч. 1. — С. 76—91; ч. 2. — С. 182—190.
8. *Грицишина Л. Н.* Метод додиаграммного экспресс-прогнозирования способности атомов компонентов к изоморфной взаимозаменяемости и ее влияния на силы сцепления / Л. Н. Грицишина, В. И. Трефилов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2002. — Вып. 35. — С. 66—79.
9. *Анисимов В. И.* Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях / [В. И. Анисимов, В. П. Антропов, В. А. Губанов и др.] / Отв. ред. акад. Г. П. Швейкин. — М. : Наука, 1989. — 224 с.
10. *Бугаев В. Н.* Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов / В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко. — К. : Наук. думка, 1989. — 183 с.
11. *Грицишина Л. Н.* Примесная инженерия: влияние энергетических факторов атомной и электронной подсистем на упрочнение зерна титановых сплавов // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2012. — Вып. 18. — С. 170—183.
12. *Троцан А. И.* Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, А. И. Иценко. — К. : КiM, 2009. — 272 с.
13. *Грицишина Л. Н.* Априорные оценки относительного влияния примесных элементов из рабочих атмосфер // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 15. — С. 108—121.
14. *Grishchishyna L. N.* The admixture engineering: What kind of an atoms will have encaged of fullerenes // ICHMS` 2009, XI Internat. conf., Crimea, Ukraine. — P. 334—335.
15. *Химия и периодическая таблица* / Ред. К. Сайто. — М. : Мир, 1982. — 319 с.
16. *Yean-Ren et al.* Molecular dynamics investigation of the mechanical properties of gallium nitride nanotubes under tension and partigue // Nanotechn. — 2004. — **15**, No. 12. — P. 1737—1744.
17. *Физический энциклопедический словарь* / Гл. ред. А. М. Прохоров. — М. : Сов. энциклопедия, 1984. — 943 с.
18. *Химическая энциклопедия. В 5-ти т.* / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М. : БРЭ, 1988—1998.
19. *Современная кристаллография. В 4-х т.* / Гл. ред. Б. К. Вайнштейн. — М. : Наука, 1979—1981.
20. *Грицишина Л. Н.* Об энергетических предпосылках развития на атомно-электронном подуровне твердого тела микромеханизма самоорганизации межфазных структур срастания // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2005. — Вып. 14. — С. 47—56.

21. Грицишина Л. Н. Примесная инженерия и механоактивация примесных центров порошковых систем // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2009. — Вып. 16. — С. 142—153.
22. Рамбиди Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Берёзкин. — М. : Физматлит, 2009. — 456 с.
23. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Российский химический журн. — 2002. — XLIV, № 5. — С. 22—29.
24. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
25. Каплан Н. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М. : Наука, 1982. — 312 с.

Інформаційна база даних допоміжних мікроскопічних параметрів енергетичного взаємовпливу для кальцію, як елемента, що ізоморфно заміщує структурні позиції в атомній ґратці матеріалів різного призначення

Л. Н. Грицишина

Обговорюється придатність допоміжних мікроскопічних параметрів енергетичного взаємовпливу з кількісної теорії атомно-ізоморфних взаємозаміщень до прогнозування умов утворення структур зрощування на активних центрах з елементом Са та домішками з поміж 1Н—94Рu при моделюванні властивостей матеріалів різного призначення.

Ключові слова: *допоміжні мікроскопічні параметри, ізоморфні заміщення, ситуативний мікромеханізм, модельна ґратка, структура зрощування, кальцій, титан, біосумісний матеріал.*

Information data base from the auxiliary microscopical parameters of an energy influence for an Ca, as isomorphical-substitution of structure positions in the atomic lattice from different materials

L. N. Grishchishyna

Application of the auxiliary microscopical of an atomic energy influence for calcium isomorphical with 1H—94Pu on the growth structure forming by means isomorphical substitutions in model atomic lattic for biomedical material are discussing.

Keywords: *Auxiliary microscopical parameters, isomorphical substitutions, situative micromechanism, model lattice, a growth structure, calcium, titanium, biomedical material.*