

Г. А. Баглюк, Л. Н. Грищишина, С. Г. Пятачук\*

## ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОЙ КОГЕЗИИ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрено применение параметров относительных изменений локальной когезии бора из твердофазной присадки  $B_4C$ , рассчитанных в ЭПВ КТАИВ для априорных оценок перераспределения бора по подрешеткам компонентов и ожидаемой тенденции упрочнения износостойкого ГСФ-псевдосплава на основе железа.

### *Введение*

Порошковые псевдосплавы на основе железа, легированного твердофазными присадками типа карбоборидов, как известно, являются основой для создания перспективных многокомпонентных материалов повышенной износостойкости, которую обеспечивает особая микроструктура (рис. 1) с градиентными структурно-фазовыми состояниями (ГСФ) [1—18]. При спекании из порошковых компонентов ГСФ-материала имеют место многие из процессов фазообразования и сокристаллизации, как и в традиционных технологиях. Но известно, что особую роль как в процессе первичного механического нагружения (прессования порошковых смесей), так и при спекании играют именно процессы, активизирующие атомную когезию между атомами компонентов [2, 3]. Однако, как показано в работе [2], специфика топохимических реакций в твердофазном состоянии порошковых материалов с градиентными структурно-фазовыми состояниями такова, что для интерпретации некоторых эффектов и направленного их регулирования (в том числе структур срастания) необходимы априорные оценки на уровне атом-атомного взаимодействия атомов как всех компонентов, так и примесей. В настоящее время наиболее экономично и быстро это можно провести в приближении



Рис. 1. Микроструктура ГСФ-материала

Fig. 1. Microstructure of the GSPH-materials

\* Г. А. Баглюк — доктор технических наук, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; Л. Н. Грищишина — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же; С. Г. Пятачук — аспирантка, там же.

эффективно-парного взаимовлияния количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений (ЭПВ КТАИВ), некоторые результаты из которой будут рассмотрены далее.

Как показано в работах [2, 6], спекание сопровождается не только объемной и поверхностной, но и межзеренной диффузией атомов. При этом проявляется эффект нестехиометрии, как следствие термомеханических нагрузок на компоненты порошковой смеси. Поскольку порошковые частицы имеют не атомно-чистые поверхности, как принято было считать в приближении идеальных растворов, а примеснонасыщенные слои, то за счет этого самоорганизуются при определенных условиях примеснонасыщенные структуры срастания, ответственные за прочность порошковых материалов.

В настоящее время получило распространение применение твердофазного легирования порошками тугоплавких частиц типа карбоборидов, карбонитридов [3]. Одной из его целей есть направленное введение атомов малолегированных элементов, как регуляторов поверхностно-активных центров, для зарождения топологически связанных кластеров [8], сращивающих порошковые частицы в процессе спекания. Иерархия процессов, развивающихся на разных уровнях структурной организации фаз срастания, дана в *Приложении 1*.

К числу свойств ГСФ-материалов, поддающихся прямому изучению на макро-, микро- и мезоуровнях структурной организации твердого состояния, относят, как известно, твердость  $H_m$  и модули, в частности, объемного сжатия  $K = 1/\chi$  ( $\chi$  — сжимаемость как функция сил атомного сцепления (когезии) внутри атомной структуры [2, 4]). Из физики прочности известно, что на самом глубоком уровне в атомной подсистеме эти характеристики формируются совокупностью характеристик, зависящих от различий в атомных размерах всех атомов. Так, степень локальной дефектности определяют по формуле

$$\delta = \Delta R^{i-j} / R^j, \text{ где } R \text{ — атомные радиусы } i \text{ и } j \text{ компонентов.}$$

Можно показать, что твердость  $H_m$  (по Моосу) зависит от зарядов  $z$  и радиусов  $R$  ионов, параметра решетки  $d$ , заряда электрона  $e$ . Кроме того, энергия кристаллической решетки  $U_{\text{реш}}$  тоже есть функцией этих же характеристик:

$$H_m = (f z_1 z_2) / d^m; \quad (1)$$

$$U_{\text{реш}} = (N_A \alpha_M z_1 z_2 e^2) / d^m. \quad (2)$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро;  $\alpha_M$  — константа Маделунга при  $m = 1$ . Если найти соотношение  $U_{\text{реш}}$  и мольного объема как функции объема на атом  $\Omega$ , то получим величину твердости:

$$H = U_{\text{реш}} / N_A \Omega. \quad (3)$$

Это позволяет проводить количественные сравнения твердости и сжимаемости, исходя из атомных характеристик, полученных методами прямых измерений на элементарных ячейках высокочистых моновеществ

в их твердом состоянии [4, 5]. Поскольку феномен когезии есть проявление сил межатомного (или межмолекулярного) взаимодействия в атомной решетке (и, следовательно, функция межатомных расстояний  $S_{\text{меж}}$ ), регулирование атом-атомного взаимодействия через локальное влияние атомных характеристик чужеродных атомов [9–14] можно выполнять начиная с прогнозных оценок по относительным разностям в атомных размерах и сжимаемости  $\chi$  для парных комбинаций. Тем более, что известно: во многих структурах  $S_{\text{меж}}$  выдерживаются с точностью до 0,001 нм для одинаковых парных комбинаций элементов.

Достаточно корректные оценки для реальных многокомпонентных систем можно получить в приближении эффективно-парного взаимовлияния количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений на парных комбинациях “атом железа как растворитель — атомы примесей из числа 1Н—94Рu”.

В ряде работ уже опубликованы данные по расчету вспомогательных микроскопических параметров взаимовлияния в паре комбинируемых элементов ПЭлХ =  $dE_n/dR$  ( $E_n$  — электроотрицательность как мера химического потенциала;  $R$  — атомный радиус), высокотемпературных параметров ВМП =  $\partial^2 H/\partial T \partial \Omega$  сплавляемости ( $H$  — энтальпия,  $T$  — температура,  $\Omega$  — атомный объем) и параметров относительных изменений локальной когезии  $PLK = d\chi/dS_{\text{меж}}$  для прогнозирования примесноактивированного относительного изменения локальной когезии ( $d\chi$  — изменение сжимаемости в области примесного атома в элементарной ячейке элемента-хозяина;  $dS_{\text{меж}}$  — локальное изменение в ячейке кратчайшего межатомного расстояния для данной пары). Некоторые пояснения к теории КТАИВ даны в *Приложении 2* и работах [7, 8, 11–15, 18].

### ***Обсуждение полученных результатов***

Легирование бором и углеродом по отдельности, как известно практикам, затруднено в силу ряда причин. Одна из них — сложность достижения гомогенного распределения по всем твердофазным составляющим псевдосплава на основе железа. В результате твердофазного легирования В<sub>4</sub>С в образцах, полученных по нашей технологии, удовлетворительная равномерность распределения была достигнута. Однако было установлено падение стехиометричности твердофазной присадки и так называемый эффект “исчезания” как по бору, так и по углероду (рис. 2).

Поскольку термообработка псевдосплава ведется в области 1300—1500 К, то есть в интервале стабильности  $\gamma_2$ -ГЦК-фазы железа (табл. 1), то одним из предположений появления эффекта потери стехиометрии может считаться версия о захвате подрешетками мигрирующих атомов малолегировующего элемента другими легирующими или примесными в самом железе элементами, так как для гипотезы выгорания бора необходимы более высокие температурные режимы.

Микронзондовые исследования дают основание утверждать, что все исследованные порошковые частицы являются мегапримесными (иногда до нескольких десятков примесей). Это есть следствие условий производства порошковых материалов и наличия в них реликтовых остатков из породо- и рудообразующих минералов (табл. 2).

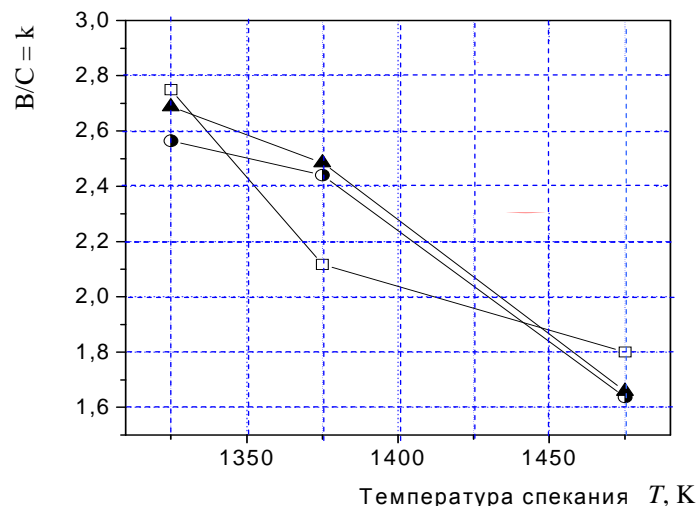


Рис. 2. Динамика нестехиометрии  $B_4C$  как функция  $T$  (К) и количества присадки (6 (□), 10 (○) и 15% (▲))

Fig. 2. Dynamics of  $B_4C$ —nonstoichiometry as a function from  $T$  (K) and contents of it (6 (□), 10 (○) and 15% (▲))

Т а б л и ц а 1. Термически активируемые изменения атомных характеристик для аллотропных фаз железа\*

T a b l e 1. Thermo-activation changes of the atomic characteristics for iron phases\*

Фаза, структура	Температура, К	$\mu_B$ магнетона Бора	Объем атома, $10^{-30} \text{ м}^3$
$\gamma_1$ -Fe (ГЦК)	До 1673	0,7	11,09
$\gamma_2$ -Fe (ГЦК)	1673—1183	2,8	12,06
$\varepsilon$ -Fe (ГПУ)	1183—1043	0	10,80
$\alpha$ -Fe (ОЦК)	Ниже 1043	2,2	11,70

\* В табл. 1 приведены зависимости магнитных  $\mu_B$  и симметричных ( $\delta$ -ОЦК)  $\rightarrow$  ( $\gamma_1$ -ГЦК)  $\rightarrow$  ( $\gamma_2$ -ГЦК)  $\rightarrow$  ( $\varepsilon$ -ГПУ)  $\rightarrow$  ( $\alpha$ -ОЦК) превращений в твердом состоянии в элементарной ячейке железа по мере снижения температуры, когда термически активированное перераспределение электронов недостроенной  $3d$ -оболочки (по спиновым подзонам со спинами *spin up* и *spin down*) формирует изменение магнитного момента на атоме, управляющее то уплотнением, то расширением электронных оболочек, контролирующее объем атомов  $\Omega$  железа и смену типа решетки через соответствующее координационное число КЧ [16, 17].

Т а б л и ц а 2. Фрагмент распечатки качественного микрозондового анализа примесного состава порошковой частицы железа (Superprobe-733)

Table 2. Part of quality microanalyser contents Fe-particle (Superprobe-733)

EL	WL	CNT	INTENS.	EL	WL	CNT	INTENS.
Y	6,05	169	*****	I	3,15	28	*****
Re	6,73	188	*****	Te	3,29	30	*****+
Si	7,13	209	*****	Sb	3,44	21	*****
Lu	7,84	86	*****	Sn	3,60	20	*****
Yb	8,15	91	*****	K	3,74	21	*****+
Al	8,34	77	*****	In	3,77	17	*****

*Отсюда следует постановка задачи:* проанализировать с помощью параметров ПЭЛХ =  $dE_n/dR$  микромеханизмы атомно-изоморфных замещений атомов железа примесными 1Н—94Pu; провести то же самое для бора как примеси в парных комбинациях с 1Н—94Pu элементами как его растворителями; выявить их конкурентоспособность к захвату атомов бора в пределах каждого типа микромеханизма замещения; рассчитать параметры  $PLK = d\chi/dS_{\text{меж}}$  для априорных оценок изменения локальной когезии за счет эффекта захвата бора примесями.

На схемах 1 и 2 представлены вспомогательные микроскопические параметры ПЭЛХ =  $dE_n/dR$  для железа, как растворителя примесей из числа 1Н—94Pu и в порядке конкурентоспособности, на схеме 3 — параметры локальной когезии  $PLK = d\chi/dS_{\text{меж}}$ . Все данные обобщены по *двузнаковым определителям* [д. з. о.], как указателям на сочетание вкладов, приносимых по размеру и электронно-химическому фактору ( $E_n$  — электроотрицательность в терминах Пирсона и [4]). Это помогает определять тип микромеханизма замещения позиции или вакансии в подрешетке элемента-растворителя.

Следует сделать более подробные пояснения относительно знаков до и после рассматриваемых параметров. Для математического моделирования процесса замещения, как известно, требуется знание описаний относительного физико-химического “качества” замещаемой структурной позиции атома-предшественника. Естественно, что это должно характеризовать то, как чужеродные атомы по размеру и энергетике отличаются от атома-хозяина. С этой целью при параметрах приведены два знака, указывающие на относительный вклад размерных и энергетических характеристик примеси в парную комбинацию примесь—хозяин как самостоятельную единицу атомной подсистемы (СЕАП). Так формируются четыре комбинации *двузнаковых определителей* [д. з. о.], характеризующих индивидуальные микромеханизмы взаимовлияния в паре примесь—основной атом: если при  $dE_n/dR$  указаны [– на (–)], [+ на (+)],

**С х е м а 1. Параметры электронно-химического взаимодействия  $dE_n / dR$  по [д. з. о.]-квадрантам для металла-растворителя Fe и 1H— 94Pu примесей**

**S c h e m e 1. Parameters of electronical-chemical influence  $dE_n / dR$  on [t. s. d.]-quadrants for Fe as a metal-soluble and 1H—94Pu as admixtures**

[- на (+)]	[+ на (+)]
(Bi: 0,041), (Zn: 0,137), (Sn: 0,153), (Po: 0,153), (Sb: 0,297), (Si: 0,315), (Te: 0,532), (H: 0,589), (Ga: 0,593), (J: 0,648), (Gd: 0,697), (Y: 0,846), (Ge: 0,925)	(Pb: 0,149), (In: 0,299), (Tl: 0,354), (Cs: 0,416), (Rb: 0,4619), (Hg: 0,475), (Cd: 0,490), (Ra: 0,513), (K: 0,519), (Ba: 0,543), (Sr: 0,578)
(P: 1,481), (As: 1,530), (Se: 1,554), (S: 1,635), (Br: 1,635)	(Eu: 0,641), (Ca: 0,668), (Yb: 0,682), (Na: 0,77213), (Th: 0,792), (Ce: 0,795), (Pr: 0,805), (La: 0,808), (Nd: 0,815), (Tb: 0,829), (Pm: 0,833), (Sm: 0,841), (Dy: 0,846), (Lu: 0,850), (Al: 0,855), (Ho: 0,859), (Er: 0,860), (Ir: 0,870), (Tm: 0,884), (Sc: 0,942), (Mg: 0,983)
(Cl: 2,094), (N: 3,577), (F: 3,786), (O: 8,207), (Cu: 47,335)	(Zr: 1,004), (Ag: 1,018), (Hf: 1,05), (Au: 1,034), (Os: 1,229), (U: 1,229), (Ta: 1,241), (Pu: 1,324), (Ti: 1,350), (W: 1,405), (Re: 1,408), (Pt: 1,411), (Nb: 1,648), (Mn: 1,811), (Li: 1,819), (V: 2,096), (Mo: 2,105), (Rh: 2,180), (Pd: 2,289), (Tc: 2,563), (Ru: 2,743), (Cr: 8,602)
[- на (-)]	[+ на (-)]
(Co: 1,844), (B: 2,044), (Ni: 2,783), (C: 5,692)	(Be: 0,887)

то это признак твердорастворного замещения, а при двузнаковых определителях [- на (+)], [+ на (-)] следует ожидать микромеханизмы типа химического взаимодействия (схема 1). Подчеркнем, что [д. з. о.] со смешанными знаками, как правило, свидетельствуют об ожидаемом локальном внутрифазовом превращении типа упорядочения с образованием соединений или изоморфных смесей.

При однотипных знаках между элементами [+ на (+)] и [- на (-)] обычно подтверждается ожидаемое взаимозамещение по твердорастворному микромеханизму, то есть имеет место захват примеси подрешеткой с сохранением типично металлического межатомного взаимодействия, что и

**С х е м а 2. Параметры электронно-химического взаимодействия  $dE_n/dR$  для бора как примеси в других элементах-растворителях, сгруппированных по [д. з. о.]-квадрантам и в порядке конкурентоспособности**

**S c h e m e 2. Parameters of electronical-chemical influence  $dE_n / dR$  on [t. s. d.]-quadrants for boron as the admixture to other elements-solubles**

[- на (+)]	[+ на (+)]
Нет	Нет
[- на (-)]	[+ на (-)]
(P: 0,0189), (Te: 0,077), (Ge: 0,083), (Sb: 0,378), (Po: 0,429), (Ga: 0,519), (Sn: 0,5995), (Bi: 0,605), (Si: 0,703), (Pb: 0,921)	(H: 0,035), (J: 0,146), (Y: 0,166)
(In: 1,172), (Zn: 1,237), (Tl: 1,244), (Cu: 1,412), (Hg: 1,429), (Cd: 1,452), (Ni: 1,713), (Al: 1,834), (Ir: 1,864), (Co: 1,967), (Ag: 1,992)	(As: 0,206), (S: 0,461), (Se: 0,480)
(Au: 2,005), (Os: 2,041), (Fe: 2,044), (Mn: 2,1), (Re: 2,184), (Ra: 2,203), (Th: 2,27), (Pt: 2,214), (Yb: 2,236), (Mg: 2,239), (Sc: 2,255), (Sr: 2,26), (Ba: 2,256), (Ca: 2,267), (W: 2,273), (Lu: 2,276), (Rb: 2,278), (Zr: 2,28), (Ta: 2,285)	(Gd: 0,49), (Br: 0,64), (Cl: 0,762)
(Hf: 2,308), (Eu: 2,308), (Tb: 2,346), (Ce: 2,349), (Er: 2,361) (Dy: 2,368), (Cs: 2,372), (La: 2,38), (Ti: 2,383), (Ho: 2,384), (Pr: 2,389), (Tm: 2,391), (K: 2,403), (Nd: 2,403), (Pm: 2,427), (Sm: 2,439), (V: 2,458), (Rh: 2,482), (U: 2,501), (Cr: 2,507), (Na: 2,5), (Pa: 2,519), (Pu: 2,584), (Ac: 2,626), (Np: 2,68), (Ru: 2,71), (Pd: 2,795), (Nb: 2,809), (Tc: 2,857), (Mo: 2,869), (Li: 3,935), (Be: 31,788)	(N: 1,089), (F: 1,318), (O: 1,745)
	(C: 4,321)

способствует рассеянию сигнала от малолегированного элемента, обуславливая как бы эффект его “исчезания”.

С позиции физико-химического смысла в основе интерпретации двузнаковых определителей вклада примеси [д. з. о.] при параметрах  $PLK = d\chi/dS_{\text{меж}}$  лежат представления о подвижности энергетической плотности при сжатии атомов: если она малоподатлива при нагрузках, то первый знак отрицательный. В противоположном случае, то есть при значительной податливости атомной подсистемы и хорошей сжимаемости, — положительный знак. В сочетании с минусом за цифрой параметра (второй знак в круглой скобке) следует ожидать слабый контакт атомов; при положительном втором знаке сцепление (когезия) будет более устойчивым за счет избыточного объема чужого атома и перекрывания с атомом-хозяином в данной области. Относительно вторых знаков в скобках, указывающих на размерное несоответствие, следует подчеркнуть,

что во всех случаях они предупреждают о возможности появления локальной собственной решеточной деформации: если “плюс”, то ожидается расширяющая локальная деформация, а при “минусе” — локально-стягивающая. В работах [3, 7, 8] рассмотрение сопровождается иллюстрациями, графиками и аттестационными картами АК 1 и АК 11 типов, моделирующими как энергетические различия вторых элементов в парной комбинации примесь—хозяин подрешетки, так и размерные отклонения, ответственные за масштабные градиенты в решетке основных компонентов.

На примере парных комбинаций с углеродом можно убедиться (табл. 3), что мигрирующие атомы углерода в парах с примесными в железе  $d$ -металлами проявляют способность вхождения в их подрешетку по твердорастворному микромеханизму с акцепторной тенденцией, характеризующейся значительным параметром электронно-химического влияния  $PE_{лX} = dE_n/dR$ .

В нашем варианте при отжигах в области чуть выше  $\gamma_2$ -превращения ГЦК-решетки железа, согласно экспериментальным данным [4], углерод и другие примеси хорошо растворяются в нем за счет непосредственного заселения узловых структурных позиций, а не по межузельным. Изменение содержания углерода из твердофазной присадки  $B_4C$  обуславливает его твердорастворное упрочнение и повышает параметры решетки карбида Fe, что ведет к смене группы симметрии. Более подробно это будет рассмотрено в последующих публикациях.

Анализируя совместно схемы 1 и 2, можно сделать следующие выводы.

Большинство примесных элементов с [д. з. о.] типа [+ на (+)] в решетке железа играют роль доноров, отдавая электроны атомам железа.

Для атомов бора (схема 2), у которого [д. з. о.] с обратными знаками [– на (–)] имеет место акцепторное свойство. Поэтому перенос заряда ожидается от растворяющих его элементов к самому бору\*.

Среди металлов, растворяющих бор, — гафний и эрбий, а также калий и неодим энергетически эквивалентны в парных комбинациях с ним.

Совместный анализ трех схем позволяет установить, что по соотношению атомных характеристик между элементами, с которыми у атомов бора такой микромеханизм [– на (–)], бор потенциально способен к захвату вакансиями из подрешеток таких компонентов (примесей).

Проявление нестехиометрии есть подтверждение реализации микромеханизма типа [– на (–)] замещений бором вакансий, а повышение микротвердости — указание на увеличение в связи с этим локально-стягивающих напряжений в атомной решетке, что можно интерпретировать как эффект твердорастворного упрочнения бором.

Сделанные выводы подтверждаются аналогичным типом [д. з. о.] при параметрах относительных изменений локальной когезии  $d\chi/dS = PLK$ .

---

\* Интерпретация знаков при параметрах  $dE_n/dR$ , характеризующих относительные различия атомов в парной комбинации, основана на результатах квантово-механических расчетов в приближении когерентного потенциала (ПКП) при исследовании переноса заряда в бинарных сплавах  $d$ -металлов, подтвержденных комплексом физико-химических методов [8, 18].



Т а б л и ц а 3. Параметры для анализа микромеханизма взаимозамещения углерода по подрешеткам примесных элементов в железе

T a b l e 3. Parameters for determination of a substitution micro-mechanism for the iron admixtures

Примесь→ (хозяин)	$\Delta R/R$ , %	$dE_n/dR$	Примесь→ (хозяин)	$\Delta R/R$ , %	$dE_n/dR$
C→(V)	-13,9	-5,184(-)	V→(Fe)	+5,5	+2,096(+)
C→(Cr)	-9,8	-6,261(-)	Cr→(Fe)	+0,6	+8,602(+)
C→(Mn)	-10,4	-5,398(-)	Mn→(Fe)	+1,3	+1,811(+)
C→(Fe)	-9,2	-5,692(-)	Nb→(Fe)	+15,2	+1,648(+)

С х е м а 3. Параметры локальной когезии PLK по [д. з. о.]-квадрантам для бора как примесного элемента относительно прочих элементов

S c h e m e 3. The local cohesion parameters PLK on [t. s. d.]-quadrants for boron as admixture into of other elements-solubles

[- на (+)] Нет	[+ на (+)] (C: 14,492)
[- на (-)]	[+ на (-)]
(Au: 0,0595), (Nb: 0,0986), (V: 0,238), (Np: 0,475), (Hf: 0,810), (Sn: 0,813), (Cu: 0,839), (Ti: 0,892), Ag: 0,99)	(Pd: 0,03979)
(U: 1,085), (Zr: 1,087), (Pa: 1,148), (Th: 1,267), (Al: 1,37)	(Pu: 0,111), (Cr: 0,156), (Ni: 0,185), (Co: 0,219), (Ta: 0,287)
(Pb: 1,416), (Cs: 1,424), (Si: 1,437), (Gd: 1,438), (Tb: 1,438), (Er: 1,446), (Ho: 1,454), (Lu: 1,458), (Ra: 1,457), (Y: 1,461), (Rb: 1,464), (Tm: 1,469)	(Rh: 1,320), (Mo: 1,361), (Pt: 1,364), (Tc: 1,632)
(Sr: 1,502), (Ba: 1,506), (Sc: 1,508), (Ac: 1,515), (K: 1,52), (Sm: 1,525), (In: 1,536), (Ca: 1,553), (Eu: 1,553), (Ce: 1,559), (Pm: 1,581), (Yb: 1,592), (Nd: 1,597)	(W: 2,009), (Ru: 2,084), (Re: 2,674)
(Pr: 1,613), (Be: 1,615), (Cd: 1,621), (Mg: 1,627), (La: 1,63), (Po: 1,647), (Ge: 1,674), (Tl: 1,687), (Zn: 1,6995)	(Os: 3,303), (Ir: 3,920)
(Na: 1,708), (Hg: 1,714), (Bi: 1,746), (Sb: 1,777), (Ga: 1,966)	
(Li: 2,01), (Te: 2,04), (As: 2,195), (Dy: 2,23), (Mn: 2,33)	
(Se: 3,006), (P: 3,333), (S: 4,44)	

### Заключение

Представленные результаты являются составной частью комплексных теоретико-экспериментальных исследований, сопровождающих отработку технологии износостойких сталей с градиентными структурно-фазовыми состояниями, предназначенных для производства инструментов, работающих в условиях экстремальных нагрузок и агрессивных сред. Использование прогнозных оценок теории КТАИВ по ожидаемому влиянию твердофазной присадки  $V_4C$  как регулятора, формирующихся при спекании структур срастания, позволило выявить важные материаловедческие эффекты и улучшить прочностные свойства.

В заключение авторы благодарят академика Ю. В. Найдича за ценные замечания, которые были высказаны в процессе обсуждения материала представленной статьи.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто застосування параметрів відносних змін локальної когезії бору з твердофазної присадки  $V_4C$ , які розраховано у наближенні ЕПВ КТАІВ для апріорних оцінок перерозподілу бору по підгратницям компонентів, а також для очікуваної тенденції зміцнення зносостійких ГСФ-псевдосплавів на основі заліза.

1. Козлов Э. В., Глезер А. М., Громов В. Е. Градиентные структурно-фазовые состояния в твердых телах // Изв. РАН. Сер. Физ. — 2003. — **67**, № 10. — С. 1374—1377.
2. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. — К.: Наук. думка, 1990. — 246 с.
3. Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. В. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. — К.: Техника, 1992. — 128 с.
4. *Физическое материаловедение* / Под ред. У. Канна и П. Хаазена: В 7-ми т. — М.: Металлургия, 1987. — Т. 1. — 655 с.
5. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — К.: Наук. думка, 1982.
6. *Проблемы нестехиометрии* / Под ред. А. Рабенау. — М.: Металлургия, 1975. — 303 с.
7. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. — М.: Атомиздат, 1973. — 284 с.
8. Грицишина Л. Н., Баглюк Г. А., Позняк Л. А. О влиянии факторов атомной и электронной подсистем легирующих и примесных элементов на формирование дефектов химической природы, упрочняющих твердые растворы // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений, сплавов и металлов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2002. — С. 108—135.
9. Грицишина Л. Н. Электронная структура и атомный изоморфизм, как факторы, обуславливающие способность химических элементов к растворимости в твердом состоянии в  $3d$ -металлах и их бинарных сплавах // Современные проблемы физического материаловедения. —

- К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1997. — С. 143—188.
10. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. — М.: Наука, 1984. — 245 с.
  11. 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.
  12. Грицишина Л. Н., Трефилов В. И. Метод додиаграммного экспресс-прогнозирования относительного влияния примесных и малолегированных элементов // Там же. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2002. — С. 107—140.
  13. Грицишина Л. Н., Трефилов В. И. Критерий Вестгрена-Фрагмена и факторы, определяющие способность примесей к изоморфному взаимозамещению компонента по подрешетке структуры // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений, сплавов и металлов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — С. 28—69.
  14. 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. — С. 47—56.
  15. Грицишина Л. Н. К проблеме примесной инженерии: прогнозирование конкурентоспособности элементов-компенсантов // Там же. — 2007. — Вып. 16. — С. 135—147.
  16. Weiss R. I., Mazzone G. The electronic structure of the  $3d$ -transition metals // J. Appl. Cryst. — 1981. — 14. — P. 401—416.
  17. Физический энциклопедический словарь. — М.: Сов. энциклопедия, 1984. — 834 с.
  18. Грицишина Л. Н., Лисенко А. А., Трефилов В. И. Комплексное исследование влияния изоморфизма и электронной структуры компонентов сплавов  $d$ -металлов на формирование их свойств. — К., 1999. — 67 с. (Препр. / НАН Украины Ин-т пробл. материаловедения: № 4).

Поступила 12.12.07

**Bagljuk G. A., Grishchishyna L. N., Pjatachuk S. G.**

**Application of the local cohesion parameters for interpretation of a material science effects into powder materials**

This paper dealt with of application of the boron local cohesion parameters (PLC) for iron powder materials with the solid-phase dopants B<sub>4</sub>C. The PLC were calculated by EPI QTAIS-approach and they may be to interpretation of material science effects into a GSPH-materials.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1**  
*Иерархия развития процессов при введении твердофазных добавок*



**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

**Пояснения к теории атомно-изоморфных взаимозамещений**

Феномен атомного и кристаллического изоморфизмов, как проявления полного подобия строения веществ, внешней огранки кристаллов, обеспечивающих органичное совмещение (замещение в решетке) разных веществ, был открыт еще в 1819 г. немецким химиком Митчерлихом. На атомном уровне развитие идеи продолжено Менделеевым, Лауэ, Брэггами, Вернадским, Ферсманом, Даркеным и Гурри, Пирсоном, а также в трудах многих отечественных ученых.

Понятийный аппарат и терминология современных публикаций соответствуют таковым из трудов основателей теории атомного и кристаллического изоморфизмов (см., например, [4, 7]) и их предшественников. Достаточно обстоятельные обзоры и исторические справки по данной проблеме содержатся и в наших работах (см. [9—13]).

В количественной теории атомно-изоморфного взаимозамещения КТАИВ используется ряд основных принципов из теории твердого тела, контролирующих энергетическую выгодность взаимодействия между компонентами. К ним, прежде всего, относятся принцип химической индифферентности и энергетической эквивалентности, а также плотнейшей упаковки. Кроме того, принят также ряд критериев, задающих доверительные интервалы отклонений от абсолютного совпадения в размерных характеристиках атомов компонентов и, в частности,  $\pm 15\%$ -ный критерий Гольдшмидта для радиусов  $\Delta R/R$ ,  $\pm 13\text{—}14\%$ -ный критерий Юм—Розери для межатомных расстояний  $\Delta S_{\text{меж}}/S_{\text{меж}}$ , как меры

допустимого изменения потенциальной энергии взаимодействия частиц, согласно подходу Борна—Оппенгеймера.

### ***К роли размерного фактора компонентов***

Известно, что превышение допустимых отклонений размеров примесных атомов с неизбежностью влечет за собой искажения: локальную поляризацию заряда в окрестности такого атома, создающего предпосылку фазовых превращений; перегруппировку атомов и формирование дефектной области [4, 8, 9].

### ***Роль электронно-химического фактора (определение электроотрицательности $E_n$ по Пирсону) как меры химического потенциала***

Главной движущей силой при высокотемпературных процессах, помимо градиентов концентрации, выступает разность химических потенциалов. Это справедливо даже в случаях так называемой восходящей диффузии (диффузия в гору), когда поток атомов определенного сорта мигрирует из области, где таких атомов малое количество, в область с повышенным их содержанием. Восходящая диффузия, как известно, лучше идет в поле неоднородной упругости, где есть элементы с разной сжимаемостью [4, 17].