

К вопросу о факторах, влияющих на искажения атомной решетки: комплексные исследования влияния примесей *d*-металлов в хроме

Л. Н. Грищишина

*Представлены результаты электронно-микроскопических, рентгенодифракционных и РФС исследований модельных сплавов хрома с *d*-металлами, имеющих единую ОЦК структуру, но разные типы магнитного упорядочения (*V* ОЦК-ПМ, *Mn* ОЦК-АФМ, *Fe* ОЦК-ФМ). Анализируется роль примесей в искажении атомной структуры *Cr* и колебаниях тонкого фазового состава, обуславливающего прочностные свойства.*

Ключевые слова: микротвердость, тонкий фазовый состав, изоморфное замещение, примеси, механоактивация.

Введение

Все более широкое применение в разных отраслях промышленности получают материалы на основе дисперсных систем, легированные разными твердофазными присадками и содержащие в виде примесей *d*-металлы. Как известно, качество таких материалов и рабочий ресурс во многом зависят от целого ряда технологических операций, связанных с обеспечением заданной степени дисперсности твердофазных компонентов, с изменением тонкого фазового состава, с достижением гомогенного распределения легирующих и примесных элементов по объему [1—12].

Из-за перекрывающихся коллективных эффектов от различных по природе элементов комплексные исследования на порошковых образцах представляют чрезвычайно сложную задачу. Однако положительного решения можно достичь на бинарных комбинациях, поэтапно изучая отдельные эффекты в образцах на взаимосвязанных между собой уровнях структурной организации твердого состояния ([5], рис. 4).

Этап теоретического моделирования, как правило, является исходным и предполагает прогнозный анализ взаимозаменяемости и конкурентоспособности между чужеродными атомами в решетке базового металла. Объективными данными для него могут быть результаты химического анализа основного и примесного состава. Для уточнения факторов влияния и микромеханизмов используют как теоретические оценочные критерии, так и экспериментальные результаты, подтверждающие прогнозную роль примеси в решетке базового металла, полученные комплексными взаимодополняющими исследованиями микроструктуры, как внешнего признака, и характеристик атомной и электронной структур каждого из образцов, отображающих взаимообусловленность локальных структурных и фазовых превращений.

Цель данной работы — изучение на модельных бинарных сплавах влияния *d*-металлов, являющихся примесями для порошкового хрома, на характеристики электронной и атомной подсистем его решетки и тонкий фазовый состав, контролирующий прочностные свойства.

Материалы и методы исследований

Модельные образцы получали на основе хрома электролитического промышленного Cr (ОЦК-АФМ, 99,97% (ат.)) сплавлением с малой добавкой *d*-металлов, имеющих одинаковую с хромом ОЦК кристаллическую структуру, но разный тип магнитного упорядочения в решетке, по-разному влияющего на межатомное взаимодействие и фазовую устойчивость атомной подсистемы: парамагнетика ванадия (V ОЦК-ПМ, 99,93% (ат.)), антиферромагнетика марганца (Mn ОЦК-АФМ, 99,89% (ат.)), ферромагнетика железа (Fe ОЦК-ФМ, 99,85% (ат.)).

Сплавы выплавлены в атмосфере инертного газа гелия в электродуговой печи с нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. По данным химического анализа, содержание углерода в образцах (погрешность $\pm 0,0005$) составляло 0,002—0,015%, азота — $\sim 0,005\%$, кислорода — 0,012%, содержание прочих малых примесей было ниже порога чувствительности принятой методики. Исследования химической неоднородности и микроструктуры образцов проводили по методу



Рис. 1. Микроструктура (x400) частиц порошкового хрома X97,5: *a* — оптическое изображение; *б* — изображение частички в отраженных электронах; *в* — распределение атомов Cr по частичке в рентгеновских лучах.

внешнего стандарта на микроанализаторе Superprobe-733, (оператор М. Е. Головкова) (рис. 1, таблица).

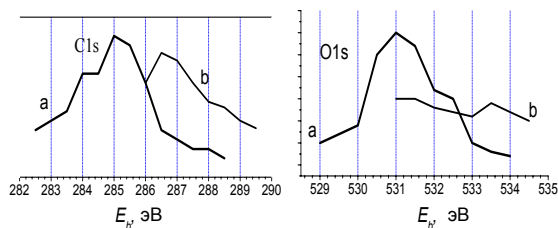
Изучение параметров электронной подсистемы образцов сплавов (% (мас.)) 97,5Cr—2,5V, 97,5Cr—2,5Mn, 97,5Cr—2,5Fe проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по спектрам валентных полос (ВП-РФС; спектро-

Распечатка микронзондового качественного анализа полного химического состава частицы порошкового хрома X97,5

EL	WL	COUNT	INTENSITY	EL	WL	COUNT	INTENSITY	EL	WL	COUNT	INTENSITY
Y	6.45	42	*****+	I	3.15	54	*****	BR	1.04	18	****+
RE	6.73	57	*****	TE	3.29	38	****+	TL	1.21	11	****
SR	6.86	12	****	CA	3.36	43	****+	GE	1.25	8	***+
SI	7.13	238	*****++	SB	3.44	18	***	PT	1.31	4	***
RB	7.32	17	****	SN	3.60	74	*****++	IR	1.35	2	**
LU	7.84	11	**	K	3.74	35	***+	OS	1.39	2	**
YB	8.15	15	**	IN	3.77	14	***	W	1.48	49	*****+
AL	8.34	48	****+	U	3.91	12	***	TA	1.52	3	****+
ER	8.82	23	***	CD	3.96	10	****+	HF	1.57	5	****
SE	8.99	47	*****	TH	4.14	7	***+	NI	1.66	6	****+
HO	9.20	13	**	AG	4.15	54	*****	TM	1.73	2	****+
DY	9.59	16	***	PD	4.37	11	**+	CO	1.79	4	****+
AS	9.67	14	*	RH	4.60	6	**	FE	1.94	65	*****
MG	9.89	18	**	CL	4.73	38	****+	GD	2.05	12	**+
TB	10.00	15	***	RU	4.85	5	**	MN	2.10	168	*****
EU	10.96	13	**	BI	5.12	5	**	CR	2.29	7137	*****
GA	11.29	4	**	PB	5.29	39	****+	PR	2.46	12	***
SM	11.47	8	***	S	5.37	67	*****++	V	2.50	18	****+
NA	11.91	5	**	MO	5.41	18	****+	CE	2.56	11	**+
ZN	12.25	47	*****	HG	5.65	4	**	LA	2.67	5	**
ND	12.68	3	**	NB	5.72	11	**+	TI	2.75	8	***
CU	13.34	125	*****++	AU	5.84	2	**	BA	2.78	23	****
**	15.8	2	*+	ZR	6.07	4	**	CS	2.89	2	**
F	18.32	49	*****	P	6.16	137	*****++	SC	3.03	5	**+

Примечание: используемый в технологиях порошковый хром марки X97,5, по сути, является высокохромистой микролегированной сталью с характерным тонким фазовым составом и с широким набором примесных элементов.

Рис. 2. Разделение C1s-линий углерода (слева) и O1s-линий кислорода (справа), внутрикристаллитных (a) и адсорбированных (b).



метры Kratos Analytic, оператор А. И. Сенкевич и ЭС-2401 в вакууме 10^{-7} Па, $\lambda = MgK_{\alpha}$). Поскольку точный анализ содержания легких элементов с 1Н по 8О на действующих кристаллах-анализаторах провести очень сложно, а РФС-метод является поверхностно-чувствительным, его можно привлекать для определения примесей, как на поверхности, так и во внутрикристаллитном объеме [7—9].

На рис. 2 представлен пример того, как проводится аналитическое исследование и разделение *связанного* и *несвязанного* состояний примесей углерода и кислорода в образцах.

Изучение тонкого фазового состава и контроль его отклонений проводили в медном излучении на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 со сцинтилляционным счетчиком и углеродным фильтром, устанавливаемым на дифрагированном пучке. Уточнение структурных параметров, степени искаженности элементарной ячейки и наличия кластерных образований выполняли методом трансмиссионной электронной микроскопии на JEM 100-CX.

Обсуждение результатов комплексных исследований

Общеизвестно, что вхождение примесных атомов разных размеров в структуру металла-хозяина приводит к значительным изменениям длин межатомных связей и углов между ними [1—6]. Такие суммарные эффекты влияют на векторы базиса элементарной ячейки, вызывают локальные искажения исходной кристаллической решетки и изменяют сопротивление атомных плоскостей сдвиговым нагрузкам. В теории прочности взаимосвязь таких эффектов принято устанавливать, используя параметр решетки $a = f(R_a)$, как функцию разниц в атомных радиусах R или кратчайших межатомных расстояниях $S_{\text{меж}}$. Так возникает естественная предпосылка для локальных внутрирешеточных напряжений в сопредельных элементарных ячейках атомной решетки, а большой статистический вес аналогичных эффектов изменяет прочностные характеристики зерна сплава.

Проанализируем полученные результаты с учетом примесного состава и их оценочных параметров (см. схему в Приложении). Примесный элемент ванадий (ОЦК-ПМ) в соответствии с его электронным строением и типом микромеханизма [+ на (+)] проявляет способность к замещению атомов хрома с донорным эффектом. Его конкурентоспособность, определяемая параметром (V:1,328), значительно ниже, чем у примесных элементов, остающихся из исходного сырья.

Атомы двух других модельных примесей: марганца (Mn:4,58) и железа (Fe:9,158) склонны к противоположному микромеханизму замещения типа [- на (-)], усиливающему ионную составляющую межатомного взаимодействия, и расположены в ряду непосредственно возле углерода

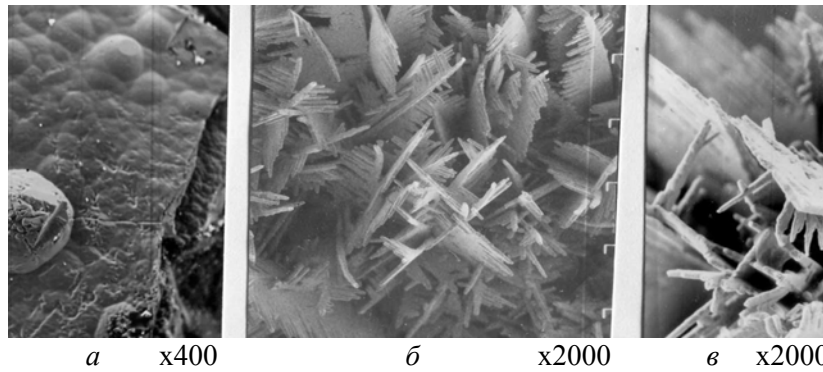


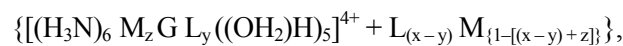
Рис. 3. Микроструктура электролитического хрома промышленного производства ($a = 0,28739$ нм, $H_{\mu} = 1,3$ ГПа) (а), хрома, полученного из водного раствора хромовой кислоты с металлфторсодержащей добавкой Na_2TiF_6 ($a = 0,31192$ нм, $H_{\mu} = 3,0$ ГПа) (б) и с металлфторсодержащей добавкой HF ($a = 0,28645$ нм, $H_{\mu} = 6,0$ ГПа) (в).

(С:6,261). За ними идет медь, которая, согласно диаграмме состояний, малорастворима в хrome, о чем свидетельствует ее очень большой прогнозный параметр dE_{μ}/dR (Cu:26,172) (см. схему в Приложении) электронно-химического взаимодействия. Поскольку марганец и железо участвуют в замещениях по микромеханизму с акцепторным воздействием на атомы хрома и в конкурентном ряду соседствуют с углеродом (см. Приложение), то при их сплавлении с хромом следует ожидать сложных взаимных изоморфных смесей типа $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, или $(\text{Cr}, \text{Mn})_7\text{C}_3$. Экспериментально это подтверждается при исследовании тонкого фазового состава исходного порошкового хрома марки X97,5 [10].

Известно, что микроколичества примесей из технологических сред служат эффективными активаторами формирования кластерных новообразований островкового и цепочечного типов; на них легко образуются фазы срастания, генетически связанные также и с дефектами разной природы [12]. Проявление влияния разных примесей на морфологию поверхности частиц и образцов хрома разных технологий, на параметры его решетки a и микротвердость по Виккерсу H_{μ} можно видеть на рис. 1 и 3.

Аналогичные эффекты свидетельствуют о наличии в решетке дефектов химической природы типа комплексов с переносом заряда (д. х. п. КПЗ), способных к формированию в твердофазном состоянии игольчатых и так называемых веерных структур.

Наибольшее содержание д. х. п. КПЗ наблюдается как в решетках переходных металлов йодидных и фторидных технологий, так и просто при наличии d - или f -металлов в шихте или других металлов в виде их примесей [12]:



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

Микроструктуры исследованных бинарных сплавов с модельными примесями отличаются (рис. 4). Для сплава с содержанием 2,5% (мас.) железа с хромом в литом состоянии наиболее четко формируются признаки разветвленных образований, а после отжига при $T = 1250$ К наблюдалось частичное дробление (рис. 4, в).

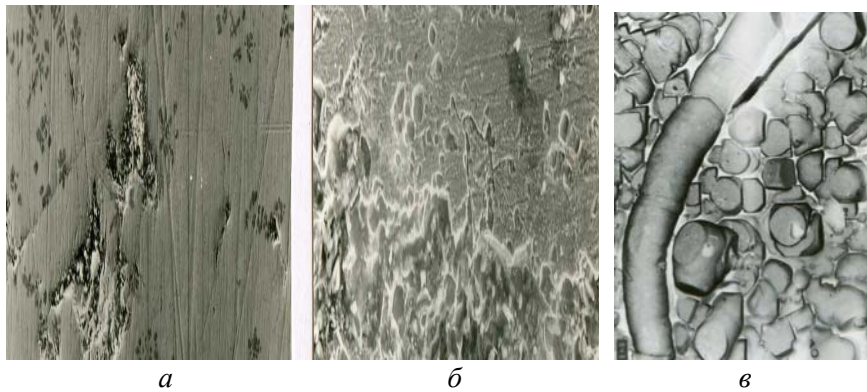


Рис. 4. Изменения микроструктуры (x3000) хрома при вхождении в ОЦК решетку атомов *d*-металлов с разным типом магнитного упорядочения: *a* — 97,45% (ат.) ОЦК-АФМ Cr—2,52% (ат.) ОЦК-ПМ V; *б* — 97,49% (ат.) ОЦК-АФМ Cr—2,43% (ат.) ОЦК-АФМ Mn; *в* — 97,35% (ат.) ОЦК-АФМ Cr—2,48% (ат.) ОЦК-ФМ Fe.

Содержание 2,5 атома чужеродного элемента в 100 узловом микрообъеме ОЦК решетки может считаться микропримесью, поскольку влияние всего 2,5 структурных позиций в решетке сравнимо с воздействием локальной энергетической флуктуации [1]. Тем не менее, по данным трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа, в кристаллической решетке образца состава 97,35 ОЦК-АФМ Cr—2,48 ОЦК-ФМ Fe наблюдалось заметное искажение расположения отражений в элементарной ячейке и регистрировалось сокращение расстояний между кристаллографическими плоскостями (110), (002), (112), (022) (рис. 5, *a*). Такие эффекты означают появление локальных напряжений, что и сопровождалось повышением микротвердости до 1,55 ГПа в сплаве.

При сплавлении с марганцем (97,49 ОЦК-АФМ Cr—2,43 ОЦК-АФМ Mn) проявление эффектов уменьшения межплоскостных расстояний отмечалось для (220), (002) и (110) кристаллографических плоскостей. Кроме этого, имело место наложение дифракционных линий фаз типа изоморфных смесей на сильные линии хрома, что может быть результатом локальных выделений примеснонасыщенных частиц (рис. 5, *в*, рис. 6).

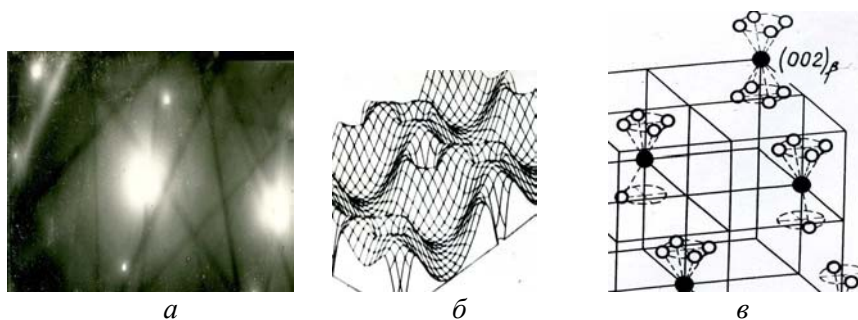
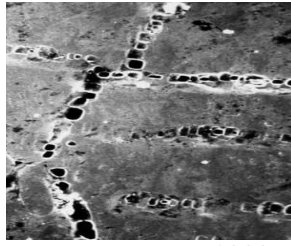
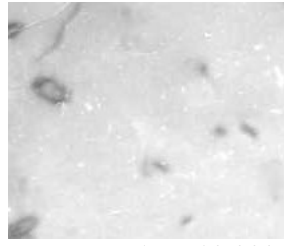


Рис. 5. Пространственное искажение ОЦК элементарной ячейки (*a*) за счет вхождения чужеродных атомов с большим радиусом и иным фактором рассеяния и модельное изображение искаженного энергетического распределения (*б*) и локального упорядочения примеси на узлах (*в*).



а x 1000



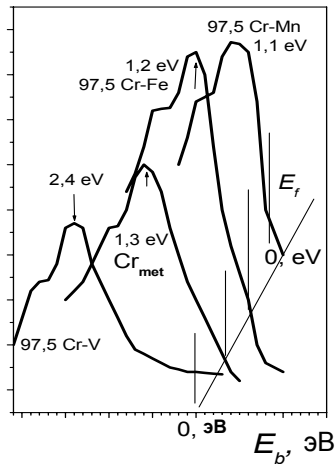
б x 10 000

Рис. 6. Микроструктура сплавов хрома с марганцем после отжига и анодного растворения в 1-мольном растворе H_2SO_4 (а) и с ванадием ($\gamma-V_2C_{0,9}O_{0,1}$, $a = 0,2884$ нм, $c = 0,4571$ нм, ТЭМ-снимок в светлом поле) (б).

хrome, формирует в сплаве Cr—V меньшую химическую активность, чем Mn проявляющий акцепторную роль в микромеханизме типа [– на (–)]. При этом ожидается меньшая плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_f)$.

На электронном уровне предпосылки для изменений в межатомных связях, как известно, создаются неустойчивостью энергетического уровня Ферми, что регулируется перераспределением электронов по энергетической шкале обобщенной валентной полосы сплава (рис. 7).

На рис. 7 видно, что расположение пиков РФС ВП сплавов с марганцем и железом и отдельно с ванадием относительно пика ВП Cr ($E_{св} = 1,3$ эВ) указывает на противоположное влияние этих малых добавок



на распределение электронов по энергетической шкале. Ванадий, у которого пик дальше от уровня Ферми (2,4 эВ), создает понижение энергетики решетки, а пики ВП с Fe ($E_{св} = 1,2$ эВ) и Mn ($E_{св} = 1,1$ эВ), более близкие к уровню Ферми, повышают энергетiku, то есть будут способствовать локальным фазовым отклонениям. Величины ординат валентных полос на уровне Ферми (принимаемые за меру плотности

Рис. 7. Смещения пиков РФС валентных полос сплавов хрома с ванадием и хрома с марганцем и железом относительно пика ВП Cr.

*Напомним, что энергетически выгодное замещение способствует увеличению устойчивости структуры, которая будет сохраняться до тех пор, пока в электронной подсистеме решетки поддерживаются условия неизменности углов между связями и их длин. Связь характеристик глубинного электронного подуровня с характеристиками микроуровня структурной организации решетки устанавливается через соотношение между энергией уровня Ферми E_f и такими термодинамическими характеристиками, как свободная энергия Гиббса G или свободная энергия Гельмгольца F , энтропия решетки как системы дискретных частиц S , температура T и объем V :

$$\mu \approx (\partial G / \partial n_i)_{P,T,ni} \approx (\partial F / \partial n_i)_{V,T,ni} \approx -T(\partial S / \partial n_i)_{E,V} \approx E_f.$$

электронных состояний) указывают на большую склонность атомной подсистемы образцов с Mn и Fe к растворимости других примесей, что и подтверждается меньшей коррозионной стойкостью, чем для сплава с ванадием, и сложной их микроструктурой.

Если сравнить величины плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_f) \approx 25$ для чистого хрома с таковыми для модельных систем, то комбинация с атомами ванадия дает заметное понижение до $N(E_f) \approx 20$, что обусловит более слабую способность к взаимодействию в решетке с примесями и, значит, лучшую коррозионную стойкость.

В парных комбинациях Cr—Mn отмечалось повышение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_f) \approx 30$ и для Cr—Fe с $N(E_f) \approx 35$ также. Это указывает на увеличение склонности к растворимости других примесей, что создает предпосылку для эволюции тонкого фазового состава с участием именно этих компонентов в решетке хрома.

Выводы

Примесные элементы, имеющие одинаковую ОЦК структуру с хромом как базовым компонентом, но разные типы магнитного упорядочения (парамагнитный V, антиферромагнитный Mn, ферромагнитное Fe), оказывают противоположное влияние на положение пика валентных *d*-электронов относительно исходного Cr, контролирующего протяженность межатомных связей. Это провоцирует локальную искаженность атомной решетки и создает предпосылки для эволюции тонкого фазового состава.

Флуктуационные эффекты от примесей, локально искажающих атомную структуру, следует относить к технологическим факторам, которые регулируют на уровне электронной подсистемы энергию, углы и длины межатомных связей в сплавах, содержащих элементы с незаполненными внутренними *d*- и *f*-электронными оболочками.

Комплексные исследования с привлечением теоретического анализа в рамках количественной теории атомно-изоморфных замещений (КТАИВ) для прогноза парного взаимовлияния компонентов и аттестации многокомпонентных систем могли бы способствовать ускорению технологических разработок и значительному сокращению ресурсо- и энергозатрат.

В современных условиях проведение комплексных аттестационных исследований исходного технологического сырья является одной из актуальных задач материаловедения. В особенности это касается исходного сырья для разработки наноструктурных материалов и дисперсных композиционных материалов как наиболее перспективных для техники будущего и имеющих высокий спрос на внешнем рынке.

Автор благодарит доктора химических наук Н. Д. Иванову за представленные образцы хрома фторидной технологии и совместные их исследования.

1. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982. — 380 с.
2. Danylenko M., Podrezov Yu., Firstov S. et al. Gradient structure formation by severe plastic deformation // Materials Science Forum. — 2006. — **503—504**. — P. 787—792.

3. *Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В.* Химические диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. — К.: Наук. думка, 1990. — 246 с.
4. *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. 180—192.
5. *Грицишина Л. Н.* Примесная инженерия и механоактивация примесных центров порошковых систем // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2009. — Вып. 16. — С. 142—153.
6. *Грицишина Л. Н.* К проблеме примесной инженерии: прогнозирование конкурентоспособности элементов-компенсантов // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 16. — С. 135—147.
7. *Грицишина Л. Н.* Роль электронной структуры в фазовых превращениях сплавов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1990. — 157 с.
8. *Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. — К.: Наук. думка, 1983. — 287 с.
9. *Основы аналитической электронной микроскопии* / Под ред. Дж. Дж. Грена. Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1984. — 583 с.
10. *Грицишина Л. Н., Саяк М. П., Уварова И. В. и др.* Примесная инженерия: к проблеме контроля влияния примесей на качество наноматериалов // Материалы Междунар. конф. МЕЕ'2010, Понизовка, сент. 20—25, 2010. — С. 108.
11. *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.
12. *Грицишина Л. Н.* О роли физико-химической природы промежуточных соединений типа комплексов с переносом заряда (КПЗ) в формировании свойств 3d-сплавов // Актуальные проблемы в материаловедении. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1996. — С. 28—54.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Оценочные параметры конкурентоспособности в замещениях по структурным позициям решетки хрома для 1N—94Ru элементов

Моделирование замещений атомов элемента-хозяина примесными атомами по его структурным позициям проводят в рамках разных подходов. Наиболее наглядным и вместе с тем корректным является прогнозирование эффективно-парного взаимовлияния количественной теории атомно-изоморфных взаимозамещений (КТАИВ).

Зная из микронзондового анализа (таблица) примесный состав порошкового хрома Х97,5 и привлекая оценочные критерии из схемы, полученные в рамках КТАИВ [6], можно выделить главные из них, чтобы

Вспомогательные микроскопические параметры dE_n/dR электронно-химического взаимодействия примесей 1H—94Pu (в твердом состоянии) для прогноза конкурентоспособности в замещении по структурным позициям в решетке хрома

[- на (+)]	[+ на (+)]
(Pb:0,0177), (Bi:0,178), (Po:0,288), (<u>Sn:0,352</u>), (Sb:0,483), (<u>Si:0,659</u>), (Te:0,715), (<u>H:0,760</u>), (<u>J:0,808</u>), (Zn:0,861), (Gd:0,898), (P:1,988), (<u>O:9,604</u>), (Ga:0,982), (Y:1,059), (Ge:1,285), (Se:1,868), (Br:1,913), (As:1,946), (S:1,979), (Cl:2,443), (<u>N:4,157</u>) (<u>F:4,248</u>)	(Ir:0,000), (In:0,130), (Tl:0,211), (Cd:0,269), (Hg:0,285), (Os:0,366), (Cs:0,394), (Rb:0,436), (Al:0,452), (Ra:0,477), (<u>K:0,489</u>), (Ba:0,505), (Sr:0,536), (Eu:0,592), (<u>Ca:0,612</u>), (Yb:0,621), (<u>Ag:0,673</u>), (Au:0,684), (Th:0,7109), (Na:0,714), (Ce:0,721), (Pr:0,733), (La:0,734), (Nd:0,742), (Tb:0,748), (Lu:0,756), (Pm:0,758), (Dy:0,763), (Er:0,774), (Ho:0,775), (Sm:0,766), (Tm:0,795), (Sc:0,816), (Re:0,816), (<u>Mg:0,838</u>), (Zr:0,862), (Pt:0,892), (Hf:0,897), (Ta:0,978), (<u>W:0,996</u>), (U:1,0608), (Ti:1,081), (Pu:1,1451), (V:1,328), (Rh:1,388), (Nb:1,43), (Li:1,725), (Mo:1,762), (Pd:1,832), (Ru:1,985), (Tc:2,048)
[- на (-)]	[+ на (-)]
(B:2,507), (Co:3,714), (Ni:4,261), (Mn:4,58), (<u>C:6,261</u>), (Fe:9,158), (<u>Cu:26,172</u>)	(Be:0,421)

Примечание: подчеркиванием выделены примесные элементы из рудообразующих минералов, дающих реликты в хrome промышленного производства и подлежащие анализу в первую очередь; жирным шрифтом выделены те из переходных металлов, которые использовались для модельных образцов.

определить их конкурентоспособность в замещении позиций хрома в ОЦК решетке и выявить ожидаемые искажения или отклонения.

Поскольку замещение позиций структуры обычно моделируется в соответствии с рядом фундаментальных принципов теории атомного строения и с физико-химическим критерием Вестгрена и Фрагмена [11], атом-заместитель должен удовлетворять условию размерного соответствия (по атомному радиусу R), или иначе изоморфности, и химической идентичности (по электроотрицательности E_n) относительно атомов элемента-хозяина решетки. Выявление групп элементов, имеющих разные знаки отклонений по R и E_n , означает определение микромеханизмов замещения примесями позиций структуры хрома с разными знаками вкладов, приносимых *элементами-заместителями* в элементарную ячейку решетки *элемента-хозяина*: энергетический вклад характеризует первый знак у параметров (схема), а по размеру — второй знак в скобках.

В рамках нашей задачи достаточно будет проведения прогнозного анализа по одному из принятых параметров электронно-химического взаимодействия, то есть по ПЭлХ = $[dE_n/dR]$. Это обусловлено тем, что электроотрицательность E_n является аналогом химического потенциала μ ,

который рассчитывают в виде первой производной от свободной энергии Гиббса G и по числу частиц в элементарном объеме n_i . Поэтому этот параметр dE_n/dR аналогичен второй производной от указанных величин и имеет связь с такой характеристикой электронного спектра, как энергия уровня Ферми E_f .

В схеме примеси классифицированы по микромеханизмам, которые допускают замещение в структуре в зависимости от комбинации вкладов в элементарную ячейку, отображаемых сочетанием знаков [д. з. о.].

Так, сочетание знаков типа [+ на (+)] указывает на *донорное свойство* атома примеси (первый плюс) и его больший, чем у атома-хозяина радиус (второй плюс в скобках). Такие примеси обычно способствуют локальному усилению доли металлоковалентной составляющей в межатомных взаимодействиях и способны к твердорастворному микромеханизму замещений.

Сочетание [- на (-)] указывает на *акцепторное свойство* атомов примеси с меньшим радиусом, склонных к участию в твердорастворном микромеханизме замещений с усилением доли ионной составляющей в межатомном взаимодействии. Микромеханизмы химического типа имеют [д. з. о.] с сочетанием разных знаков вкладов: [+ на (-)] либо [- на (+)].

В микромеханизме типа [- на (+)] первый знак минус при параметрах dE_n/dR интерпретируют как указание на акцепторную способность атома примеси с большим радиусом (плюс в скобке), чем у элемента-хозяина.

В случае микромеханизма типа [+ на (-)] имеем указание на донорную способность атомов с меньшим радиусом относительно элемента-хозяина.

Из схемы следует, что большинство элементов периодической системы характеризуется способностью к участию в замещениях структурных позиций в решетке хрома с донорным эффектом по твердорастворному микромеханизму типа [+ на (+)] с усилением доли металлоковалентной составляющей в межатомных взаимодействиях.

Среди них у иридия с его нулевым параметром (Ir:0,000) прогнозируется абсолютная атомно-изоморфная совместимость с хромом. Далее следуют элементы, которые имеют убывающую степень конкурентоспособности, в их числе (Al:0,452). Марганец и железо склонны к участию в микромеханизме противоположного типа [- на (-)].

Относительно легких примесных элементов, которые участвуют в замещениях по микромеханизму типа [- на (+)], усиливающему донорно-акцепторные эффекты, отметим, что с их участием в решетке хрома, прежде всего, следует ожидать простых соединений, а также образования изоморфных смесей типа оксикарбонитридов и сложных силицидов.

До питання про фактори, що зумовлюють спотворення атомної ґратки: комплексні дослідження впливу домішків *d*-металів в хромі

Л. М. Грицишина

*Представлено результати електронно-мікроскопічних, рентгенодифракційних та РФС досліджень модельних сплавів хрому з *d*-металами, які мають єдину*

ОЦК структуру, але різні типи магнітного упорядкування (V ОЦК-ПМ, Mn ОЦК-АФМ, Fe ОЦК-ФМ). Аналізується роль домішок у формуванні локальних змін у атомній структурі, тонкому фазовому складі й мікротвердості матеріалу.

Ключові слова: мікротвердість, тонкий фазовий склад, ізоморфне заміщення, домішки, механоактивація.

**To the Question about the condition distortion factors into
the atomical lattice: The complex investigations
of the admixture *d*-metals influence on Chromium**

L. N. Grishchishyna

*This paper dealt with for the transmission-electronic microscopy, X-ray diffraction and XPS investigation of the modeling Cr *d*-metals alloys (V BCC-PM, Mn BCC AFM, Fe BCC FM), as admixtures in X97,5; it was shown that this admixture elements form the local modifications of a thin phase composition, distortions in atomic lattice and change of microhardness for materials.*

Keywords: microhardness, a thin phase composition, isomorphical substitutions, admixtures, mechanoactivation.