

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Fe-B — ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, Р.А. Оганян, В.А. Миляев,  
Г.А. Шарпата, А.В. Ширков, А.И. Шульгин

*Проведено комплексное исследование влияния особенностей электронной структуры сплавов  $Fe_{65}M_{15}B_{20}$  (где  $M - Ni, Co, Cr, Mo, Nb, W, Ta$ ) на характер кристаллизации и твердость таких объектов. Обнаружена корреляция роста доли ионных составляющих образующихся химических связей со значением микротвердости и термической стабильностью сплавов.*

Металлические аморфные сплавы находят все более широкое применение в технике и научный интерес к таким материалам непрерывно растет. Однако мы еще далеки от полного понимания физики явлений, протекающих в этих объектах. Для дальнейшего прогресса в области исследований, разработок и применения аморфных металлических материалов представляется важным повышение их термической стабильности. На сегодняшний день имеется определенный экспериментальный материал о влиянии легирующих примесей на термическую стабильность металлических стекол [1, 2]. Наибольшее увеличение температуры кристаллизации  $T_{cr}$  имеет место при использовании в качестве добавок переходных металлов, стоящих в начале периодов. В [1] предполагалось, что  $T_{cr}$  в первую очередь определяется химической связью между атомами металла и металлоидом, образующейся в результате перехода d-заряда на вырожденный и незаполненный p-уровень примеси. Согласно расчетам, приведенным в [3], эффективнее всего увеличивают энергию связи металлоида элементы, стоящие в начале периодов и обладающие широкой зоной, лежащей выше d-зоны Fe. Экспериментальные подтверждения приведенной гипотезы в литературе отсутствуют; кроме того, в [3] не рассматривается вопрос, связанный с переносом заряда между атомами переходных металлов, который, согласно [4], также имеет место. Таким образом, физическая природа эффекта до сих пор полностью не раскрыта. В связи с этим целью настоящей работы являлось проведение комплексного исследования влияния особенностей электронной структуры сплавов  $Fe_{65}M_{15}B_{20}$  (где  $M - Ni, Co, Cr, V, Mo, Nb, W, Ta$ ) на характер процессов кристаллизации и твердость таких объектов.

Образцы в виде лент шириной 8 мм и толщиной 50 мкм были получены путем закалки из расплава на быстро вращающийся диск, при этом скорость охлаждения составляла  $10^6$  К/с. Структура образцов изучалась на основании данных по рентгеновскому рассеянию, полученных на дифрактометре ДРОН-3М. Термическая стабильность сплава оценивалась на основании калориметрических исследований, проведенных на установке "Setaram". Скорость нагрева составляла 10 К/с. Химическое состояние бора в сплавах исследовалось на рентгеновском ультрадлинноволновом спектрометре-монокроматоре с электронным микрозондом. Съемка выполнялась в следующем режиме: ускоряющее напряжение — 10 кВ, ток поглощенных электронов — 250 нА, ширина приемной щели — 30 мкм, шаговое сканирование с экспозицией в точке 15 с. Исследование особенностей электронной структуры переходных металлов в сплавах осуществлялось с помощью оже-электронной спектроскопии. Режим записи спектров: разрешение энергоанализатора — 0,3%; амплитуда модуляции — 2 В; ток первичного пучка — 0,5 мкА; энергия — 3 кэВ. Все спектры записывались в одном режиме работы усилительного тракта. Перед съемкой спектров поверхность образцов очищали травлением ионами аргона с энергией 4 кэВ. Измерение микротвердости сплавов проводилось на приборе ПМТ-3, при этом нагрузка на индентор составляла 100 г.

Результаты калориметрических исследований проиллюстрированы на рис. 1. Наблюдается последовательный рост  $T_{cr}$  при использовании в качестве добавок следующих элементов: Ni, Co, Cr, V, Mo, W, Nb и Ta. Температуры кристаллизации, оцененные по максимуму экзопиков, составляли соответственно 450, 467, 502, 566, 597, 611 и 617 °С.

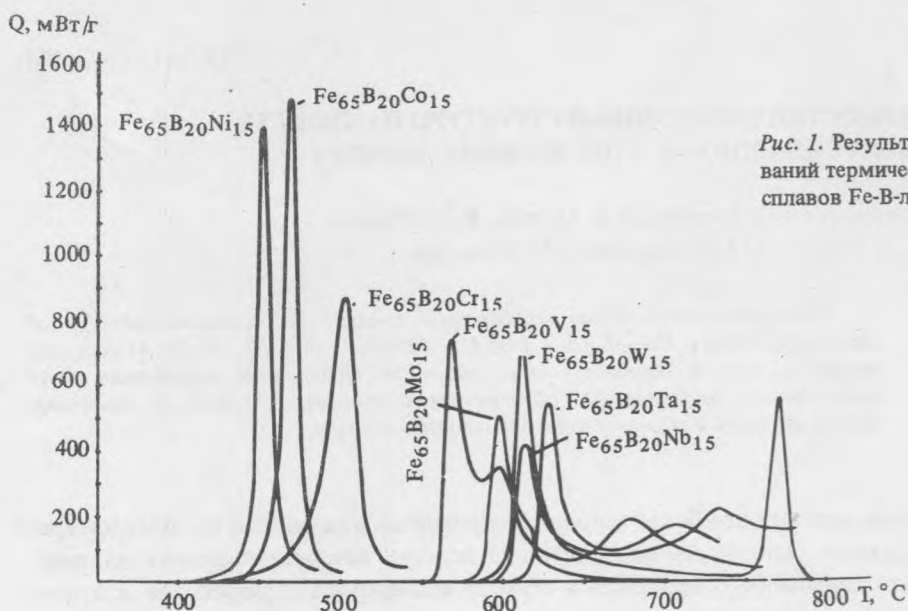


Рис. 1. Результаты калориметрических исследований термической стабильности аморфных сплавов Fe-B-легирующий элемент.

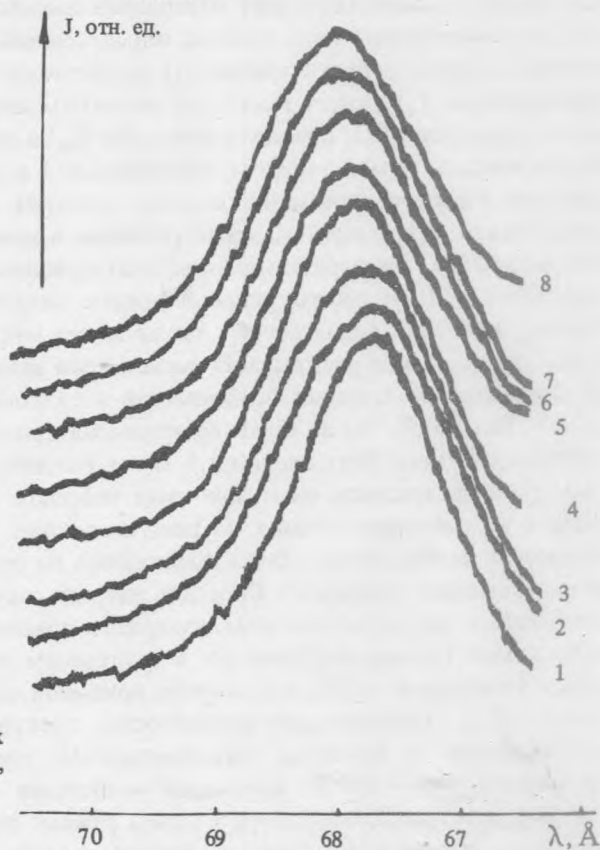


Рис. 2. Эмиссионные к-спектры в аморфных лентах  $Fe_{65}M_{15}B_{20}$  M – Ni (1), Co (2), Cr (3), Mo (4), V (5), W (6), Nb (7), Ta (8).

Одновременно с ростом термической стабильности образцов наблюдалось и увеличение их твердости. Полученные данные приведены в табл. 1. Наблюдаемую зависимость невозможно объяснить ни исходя из температур плавления вводимых примесей, ни рассматривая различия атомных объемов. Поэтому нами были изучены особенности химического состояния элементов, образующих аморфный сплав. Предварительное исследование макрораспределения бора, проведенное на ультрадлинноволновом рентгеновском

микроанализаторе, показало, что для сплавов всех составов имеются значительные неоднородности в распределении бора, обнаруживаемые при сканировании по поверхности образцов. Поэтому для регистрации спектров выбирались участки на свободной поверхности лент, в пределах которых концентрация бора была равномерной. Наблюдаемые спектры (рис. 2) не обладали ярко выраженной структурой, однако было зарегистрировано постепенное увеличение сдвига максимумов и центров тяжести полосы  $K_{\alpha}$  бора в сплавах при прохождении ряда: Ni, Co, Cr, Mo, V, W, Nb и Ta. Такие изменения могут быть связаны с увеличением гибридизации d-электронов металлов с 2p-электронами бора. Малая величина химического сдвига линии  $K_{\alpha}$  бора обуславливается низкой концентрацией легирующих d-металлов. Однако наблюдается определенная корреляция положения линии со значениями  $T_{Cr}$  сплавов.

Таблица 1

Свойства аморфных сплавов  $Fe_{65}M_{15}B_{20}$  в зависимости от природы легирующего элемента (см. текст)

Легирующий элемент	Ni	Co	Cr	V	Mo	W	Nb	Ta
Температура кристаллизации, °C	450	467	502	566	597	611	613	622
Микротвердость по Виккерсу, Н/мм <sup>2</sup>	7200	7200	7360	7550	7600	7910	8020	8100
$I_{LVV}/I_{LMM}$	—	—	1,61	1,63	1,65	1,70	1,76	1,81
$I_{LVV}/I_{LMV}$	—	—	1,01	1,02	1,15	1,21	1,21	1,25

Оже-переходы, в которых участвуют один или два валентных электрона, несут информацию о структуре валентной зоны вещества. Поэтому форма линии сильно зависит от химического окружения атома исследуемого вещества. Оже-спектры Fe имеют четко разделенные переходы с участием внутреннего и валентного уровней. Обнаружено значительное изменение в относительных интенсивностях LMM-, LMV- и LVV-переходов в спектрах железа в зависимости от природы легирующего элемента. Близость энергетических положений линий, соответствующих оже-переходам Fe, Co и Ni, не позволяет в случаях использования кобальта и никеля в качестве легирующих элементов определить интенсивность переходов с достаточной точностью. Значения отношений интенсивностей переходов с участием внутренних и валентных электронов для исследованных сплавов приведены в табл. 1. Увеличение интенсивностей LMV- и LVV-переходов отражает увеличение заселенности 3d-уровня при химическом взаимодействии [5, 6]. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что электронная плотность на атомах железа в сплавах увеличивается последовательно при добавлении Cr, V, Mo, W, Nb и Ta.

Энергетических сдвигов перечисленных выше линий не наблюдается. Энергетические сдвиги оже- и фотоэлектронных спектральных линий связаны с большим различием в электроотрицательностях взаимодействующих атомов и характером электронного состояния в сплавах, а именно, наличием свободных электронов. Кроме того, перенос заряда в нашем случае обусловлен виртуальным взаимодействием, что принципиально отличается от переноса заряда в случае металл — кислород. Перенос заряда между атомами с различным числом d-электронов подробно изучен в рентгеноэмиссионной спектроскопии. В книге [7] дан обстоятельный обзор экспериментальных и теоретических данных по этому вопросу.

Увеличение количества d-электронов у атомов железа свидетельствует об увеличении ионной составляющей образующейся химической связи. Увеличение доли ионной составляющей приводит к тому, что значение микротвердости сплава и его термическая стабильность растут. Одновременно наблюдается увеличение гибридизации d-электронов металла с 2p-электронами бора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Donald I.W., Davies H.A. *Phil. Mag.*, **42**, 277 (1980).
2. Манохин А.И. и др. *Аморфные сплавы*, М., *Металлургия*, 1984.
3. Дунаевский С.М. *Физика металлов и металловедение*, **56**, 1214 (1983).
4. Alonso J.A., Grifal C.O. *J. Phys. Chem. Soc.*, **39**, 79 (1978).
5. Абрамов В.О. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 9, 52 (1989).
6. Дементьев А.П., Жибути Т.М. *Поверхность*, № 3, 96 (1987).
7. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. *Электронная локализация в твердом теле*. М., *Наука*, 1976.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 12 апреля 1990 г.