

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ АМОΡФНОГО СПЛАВУ $Fe_{75}Ni_4Si_2Mo_3B_{16}$ МЕТОДАМИ ЕОС ТА РФЕС

**М.О.Васильєв, Г.Г.Галстян**

Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,  
вул.Вернадського, 36, Київ, 03142  
e-mail:vasil@imp.kiev.ua

Методом електронної оже-спектроскопії (ЕОС) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) для аморфної стрічки складу  $Fe_{75}Ni_4Si_2Mo_3B_{16}$  встановлено суттєве відхилення концентрації хімічних елементів у приповерхневій області від стехіометричного складу, характерного для об'єму аморфної стрічки. Пошаровий аналіз за допомогою іонного травлення показав також значну неоднорідність розподілу аналізованих елементів по товщині аморфної стрічки до глибини 100÷200 нм. Якісний характер цього розподілу не змінюється при переході від вільної до контактної сторони стрічки, проте спостерігаються помітні кількісні відмінності.

В останні роки вивченню властивостей поверхні аморфних металічних сплавів (АМС) приділяється велика увага у зв'язку з проблемою досягнення оптимального комплексу фізичних та хімічних властивостей аморфних матеріалів різноманітних композицій [1–8]. Зараз з великою імовірністю можна стверджувати, що при розгляді макроскопічних властивостей, зокрема, тонких стрічок із АМС, товщина яких становить десятки мікрометрів, не можна абстрагуватися від специфічних властивостей їх поверхні. Фізико-хімічні властивості поверхні та приповерхневої області, інтегруючись з об'ємними властивостями аморфного матеріалу, роблять суттєвий вплив на комплекс їх експлуатаційних властивостей.

Практичний інтерес до властивостей поверхні АМС вперше виник у зв'язку з виявленням, з одного боку, унікальної корозійної стійкості аморфних сплавів деякого складу на основі заліза (наприклад, система Fe-Cr-P) в агресивних середовищах [5], а з іншого, надзвичайно низької корозійної стійкості при певному складі навіть в атмосферних умовах (наприклад, Fe-B) [6]. Механізм такої поведінки поверхні АМС на атомному та молекулярному рівнях до цього часу не вивчено. Проте

дана проблема не обмежується тільки питаннями вивчення корозійної стійкості даних матеріалів. В останні роки отримано результати, які показують перспективність використання деяких композицій АМС як гетерогенних кристалізаторів у хімічній технології. Отримано приклади і високої стійкості аморфних металів до радіаційної дії, зумовлені особливостями механізму дефектоутворення в об'ємі і на поверхні зразків. Можна навести й інші докази, які підтверджують актуальність поставленого завдання, серед яких насамперед слід виділити вплив тонкого приповерхневого шару аморфної стрічки на цілий комплекс її інтегральних характеристик, наприклад, механічних, магнітних та електрофізичних. У літературі висловлюється також припущення про вплив поверхневої сегрегації (концентраційної неоднорідності) компонентів вихідного розплаву на кінетику кристалізації аморфної стрічки та на особливості будови і властивостей її контактної та вільної поверхні [7, 8]. З явищем поверхневої сегрегації пов'язано різке збільшення крихкості аморфних стрічок у процесі їх нагрівання і кристалізації, а також зміна кінетики кристалізації у поверхневих шарах порівняно з об'ємом стрічки.

Наша мета полягала в тому, щоб із залученням комплексу різноманітних поверхнево-чутливих методів провести систематичне дослідження фізико-хімічного стану поверхні і приповерхневої області аморфних стрічок сплаву  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Si}_2\text{Mo}_3\text{B}_{16}$ , отриманих методом швидкого гартування. Для аналізу поверхні та приповерхневої області обох боків аморфних стрічок використано рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) та електронну оже-спектроскопію (ЕОС).

У даній роботі об'єктами дослідження були аморфні сплави двох типів: бінарні метал-металоїд та леговані метал-металоїд. До першого типу сплавів належать системи  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  та  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ; до другого – аморфні сплави на основі заліза і нікелю  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  та  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Si}_2\text{Mo}_3\text{B}_{16}$ . Усі вказані сплави в аморфному стані було отримано методом відцентрового гартування у вигляді стрічок товщиною 30–40 мкм та шириною 20 мм. Попередня підготовка поверхонь досліджуваних зразків полягала в очищенні ультразвуком в ацетоні з наступним промиванням у дистильованій воді.

Підготовлені зразки було встановлено у тримач та розміщено у вакуумній камері відповідного методу дослідження (ЕОС, РФЕС). Для очищення поверхні у вакуумі від атмосферних забруднень (вуглецю, кисню, сірки) проводилось бомбардування поверхні, яка досліджувалась (вільного або контактного боку стрічки) іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 600 еВ при щільності струму пучка іонів  $7,5 \text{ мкА/см}^2$ . Попередній тиск у камері ЕОС та РФЕС був не гірше від  $2 \cdot 10^{-8}$  Па; під час роботи іонної гармати парціальний тиск аргону становив  $9 \cdot 10^{-4}$  Па. Чистота поверхні визначалася зі спектрів ЕОС. Для дослідження розподілу елементів по глибині поверхневого шару проводилось іонне травлення зразків шляхом бомбардування іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 1 кеВ при щільності струму  $5 \text{ мкА/см}^2$  (у методах ЕОС та РФЕС). Переведення сплавів із аморфного в кристалічний стан відбувається у процесі ступеневого вакуумного відпалу (безпосередньо в аналітичній камері ЕОС) до максимальної температури 873 К, яка переви-

щує температури кристалізації досліджуваних сплавів. Температури кристалізації для аморфних сплавів на основі заліза визначалися з рентгенографічних даних. Дослідженню підлягали обидва боки стрічки (контактний та вільний).

Зразки АМС складу  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Si}_2\text{Mo}_3\text{B}_{16}$  ( $\text{Fe-Ni-Si-Mo-B}$ ) у вигляді стрічок товщиною 30 мкм та шириною 15 мм виготовлено з використанням методу надшвидкого гартування з розплаву у середовищі інертного газу. Аморфність зразків перевіряли за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу, а стехіометричний об'ємний склад – на рентгенофлуоресцентному спектрометрі, з джерелом  $\text{Al } K_{\alpha}$ -випромінювання ( $h\nu=1486 \text{ еВ}$ ). Спектри ЕОС та концентраційні профілі отримано за методикою, описаною вище. Для переведення зразків у кристалічний стан проводився відпал у вакуумній камері оже-спектрометра при 693 К протягом 15 хвилин.

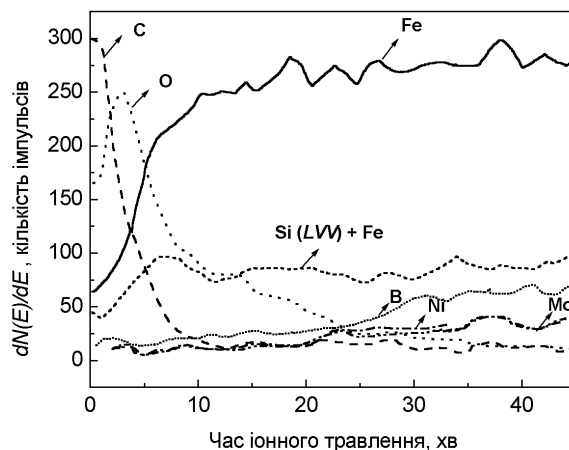


Рис. 1. Пошарові концентраційні профілі компонентів сплаву  $\text{Fe-Ni-Si-Mo-B}$  для зразка в аморфному стані (контактна поверхня).

На рис. 1–4 наведено пошарові концентраційні профілі компонентів сплаву  $\text{Fe-Ni-Si-Mo-B}$  у аморфному стані. Як контактна (рис. 1), так і вільна (рис. 2) поверхні мають приповерхневу область зміненого складу, що було зазначено вище для інших сплавів, що досліджувалися. Елементний склад перехідних областей характеризується надлишком вуглецю та кисню, а також пониженим вмістом заліза, бору, нікелю та молібдену порівняно зі

стехіометричним складом. Товщина оксидної плівки з обох боків стрічки однакова. На контактній поверхні вуглець виявляється лише у найбільш верхніх атомних шарах, тоді як на вільній поверхні стрічки спостерігається дифузійне проникнення вуглецю на достатньо велику глибину (до ~500 нм). У випадку аморфного стану для обох сторін стрічки протяжність змінених областей та перехід до об'ємного складу мають різний характер. Для контактної боці характерна різка межа між областю змінених концентрацій та об'ємом, яка знаходиться на глибині приблизно 50 нм. Для зразка, в якому відбувалась кристалізація (рис. 3, 4), з обох боків стрічки протяжність практично однакова і становить приблизно 60 нм. Звертає на себе увагу факт дифузійного проникнення кисню та вуглецю на глибину до 200 нм на контактному боці. Для аморфного зразка таке дифузійне проникнення спостерігається лише на вільному боці стрічки.

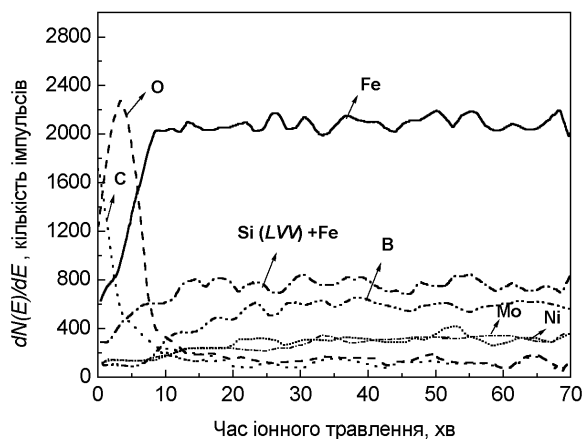


Рис. 2. Пошарові концентраційні профілі компонентів сплаву Fe-Ni-Si-Mo-B для зразка в аморфному стані (вільна поверхня).

У даному дослідженні також встановлено, що при переході зразка з аморфного в кристалічний стан елементний склад приповерхневої області суттєво змінюється. На вільній поверхні оксидна плівка не змінює своєї товщини. Проте, якщо порівняти з концентраційними профілями вільної поверхні аморфного зразка, то в кристалічному стані з'являється чітка межа розділу між областю змінених концентрацій та об'ємом. Крім того, практично зникає ди-

фузійне проникнення вуглецю в об'єм, при цьому концентрація кремнію та бору у зміненій області збільшується. Що стосується молібдену та нікелю, то характер їх концентраційних розподілів після відпалу не змінюється – концентрація цих елементів досягає об'ємного значення на глибині порядку 100 нм. На контактній поверхні кристалічного зразка порівняно з аморфним станом значно збільшується вміст вуглецю, відбувається також ріст оксидного шару. Крім того, формується перехідна область між оксидною поверхневою плівкою та об'ємним складом. Кисень дифузійно проникає в об'єм до глибини 200 нм. У цій області спостерігається збільшення з глибиною концентрації бору, молібдену та нікелю, величини концентрацій кремнію та заліза такі ж, як і в об'ємі.

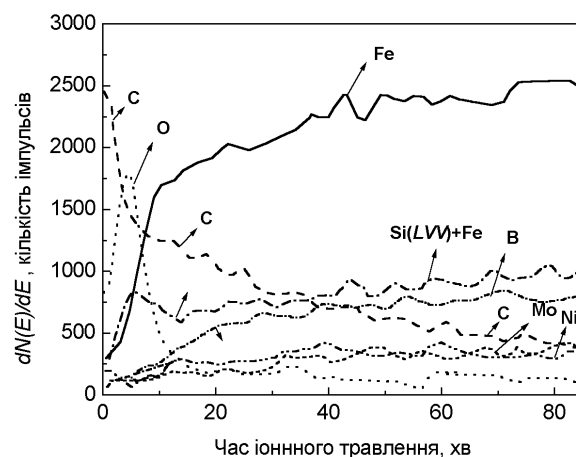


Рис. 3. Пошарові концентраційні профілі компонентів сплаву Fe-Ni-Si-Mo-B для зразка, в якому відбувалась кристалізація (контактна поверхня).

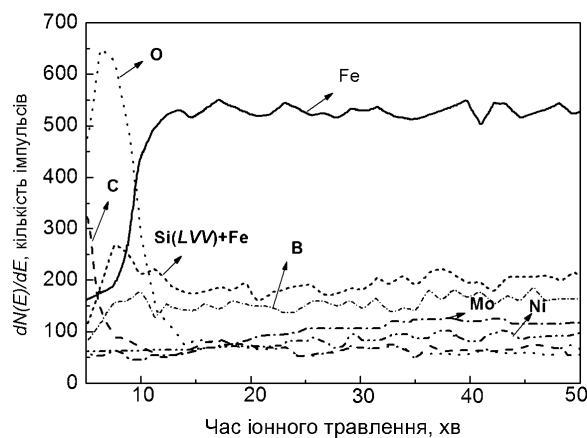


Рис. 4. Пошарові концентраційні профілі компонентів сплаву Fe-Ni-Si-Mo-B для зразка, в якому відбувалась кристалізація (вільна поверхня).

Таблиця 1.

Концентрація основних елементів на глибині близько 400 нм для аморфного та кристалічного стану сплаву  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Si}_2\text{Mo}_3\text{B}_{16}$ .

Концентрація, ат. %				
Стан	B	Mo	Fe	Ni
Контактна сторона				
Вихідний стан	30,1	5,4	61,3	3,2
693 К, 15 хв	27,8	4,1	64,6	3,4
Вільна поверхня				
Вихідний стан	32,5	4,5	60,4	2,7
693 К, 15 хв	30,2	5,0	61,0	3,8

Таблиця 2

Енергія зв'язку електронів остова для сплаву  $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Si}_2\text{Mo}_3\text{B}_{16}$  в аморфному та кристалічному стані.

Енергія зв'язку, eV					
Рівень остова		O1s	C1s	Fe2p <sub>3/2</sub>	Fe2p <sub>1/2</sub>
Чисті складові		531,1	284,5	707,1	720,2
FeNiSiMoB - в аморфному стані					
Вільна поверхня	Поверхня	531,2	284,8	711,2	724,7
	Іонне травлення 12 хв	531,4	284,8	710,3	724,2
	Іонне травлення 22 хв	531,5	284,8	710,4	723,8
Контактна поверхня	Поверхня	530,2	284,8	710,8	724,5
FeNiSiMoB - у кристалічному стані (відпал 693 К, 15 хв)					
Вільна поверхня	Поверхня	530,6	284,8	710,8	724,7
	Іонне травлення 15 хв	531,2	284,4	709,8	723,8

З даних, наведених у таблиці 1 видно, що вміст елементів на віддалі від поверхні для вихідного та відпаленого зразків як з вільного, так і з контактної боку практично однаковий. Енергія зв'язку електронів остову для атомів кисню, вуглецю та заліза наводиться в таблиці 2. Елементний склад поверхні аморфної стрічки характеризується наявністю оксидних плівок з обох боків. У спектрі РФЕС наявні інтенсивні піки вуглецевих забруднень. На контактному боці спо-

стерігається більш інтенсивний пік кисню, а також зміщення його в бік менших енергій ( $\Delta E = 1,2$  eV) порівняно з вільною поверхнею зразка. Крім того, для контактної поверхні характерний інтенсивний пік заліза, зміщений у бік великих енергій порівняно з чистим залізом ( $\Delta E = 4,7$  eV). Усе це підтверджує формування на поверхні оксиду заліза  $\text{FeO}_x$ . Для вільної поверхні пік кисню розміщений при енергії 531,2 eV. Напевно, на вільній поверхні набагато більше адсорбованого

кисню, хімічно не пов'язаного з компонентами сплаву. Він видаляється на початкових стадіях іонної очистки. Вихідний стан вільної поверхні зразків, що піддавалися вакуумному відпалу, відрізняється від зразків, що не пройшли термообробки. Порівняно з аморфним зразком пік кисню зміщений в область мен-

ших енергій, структура спектра  $C1s$  свідчить про формування карбідів у приповерхневій області. Спектри в області  $Fe2p$  відповідають сполуці  $FeB$ .

Автори виражають подяку В.В.Маслову і В.М.Носенко за надання зразків аморфного сплаву для дослідження.

### Література

1. И.Н.Шабанова, С.С.Самойлович, В.А.Журавлев и др., ДАН СССР 274, 591 (1984).
2. В.В. Немошкаленко, А.И. Сенкевич, С.И.Латыпов и др., ДАН УССР. Сер.А 10, 80 (1985).
3. А.В.Безруков, В.А.Кислов, Ю.Б.Левин и др., Металлофизика 8, 67 (1986).
4. А.П.Шпак, В.Л.Карбовский, А.Н.Яресько, Металлофизика и новейшие технологии 16, 32 (1994).
5. В.Ю.Васильев, В.Я.Баянкин, И.Н.Шабанова, Физика и химия обработки материалов 5, 135 (1996).
6. Т.И.Братусь, М.А.Васильев, В.Т.Черепин, Металлофизика 5, 71 (1983).
7. И.Б.Волкова, М.А.Баранов, В.Я.Баянкин, Физика и химия обработки материалов 2, 87 (2004).
8. И.В.Золотухин, Ю.Е.Калинин, УФН 160, 75 (1990).

## AES AND XPS STUDY OF AMORPHOUS $Fe_{75}Ni_4Si_2Mo_3B_{16}$ ALLOY SURFACE

**M.A.Vasylyev, G.G.Galstyan**

G.V.Kurdyumov Institute of Metal Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,  
Vernadsky St. 36, Kyiv, 03142  
e-mail: vasil@imp.kiev.ua

Using Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) an essential deviation of the concentration of the chemical elements in the near-surface layer from the bulk stoichiometric composition of amorphous  $Fe_{75}Ni_4Si_2Mo_3B_{16}$  alloy ribbon. A strong non-uniformity of the distribution of the elements over the depth of the amorphous ribbon up to 100-200 nm is shown by layer-by-layer analysis by ion etching. The qualitative character of this distribution is the same for the free and the contact side of the ribbons, however noticeable quantitative differences are observed.