

PACS numbers: 61.80.Lj, 61.82.Bg, 68.35.bd, 68.35.Np, 68.49.Df, 81.65.Rv

Ефекти пасивації поверхні аморфних композицій на основі Fe внаслідок бомбардування йонами Ar⁺ низьких енергій

М. О. Васильєв, С. І. Сидоренко, Т. І. Братусь, С. І. Конорев

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

У даній роботі виконано дослідження впливу низькоенергетичного бомбардування йонами інертного газу (Ar) на кінетику початкових стадій окиснення і пасивації поверхні аморфних композицій на основі заліза складу Fe₈₀B₂₀, Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₄, Fe₇₅Cr₅P₁₃C₇. Зразки бомбардували йонами Ar⁺ (6 кеВ) з дозами 10¹⁵, 10¹⁶, 10¹⁷ йон/см². За допомогою методу електронної Оже-спектроскопії вивчена кінетика адсорбції Оксигену і початкової стадії окиснення в залежності від величини експозиції Оксигену й дози йонного опромінення. Зміна кінетики пов'язується з утворенням, концентрацією і розподілом радіаційних дефектів. При цьому ефект пасивації пояснюється блокувальною дією впроваджених йонів Ar за рахунок зменшення кількості як центрів хемосорбції, так і місць проникнення для атомів Оксигену.

Ключові слова: аморфні композиції, електронна Оже-спектроскопія, окиснення, йонне бомбардування, поверхнева сегрегація.

In this work, we study the effect of low-energy bombardment by inert gas (Ar) ions on the kinetics of the initial stages of oxidation and passivation of the surface of amorphous iron-based compositions Fe₈₀B₂₀, Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₄, Fe₇₅Cr₅P₁₃C₇. Samples are bombarded by Ar⁺ ions (5 keV) with doses of 10¹⁵,

Corresponding author: Mykhailo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, T. I. Bratus, and S. I. Konorev, Effects of Surface Passivation of Fe-Based Amorphous Compositions as a Result of Bombardment by Low-Energy Ar⁺ Ions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 963–976 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.07.0963.

10^{16} , 10^{17} ion/cm². The Auger electron spectroscopy method is used to study the kinetics of the oxygen adsorption and the initial stage of oxidation, depending on the value of exposure of oxygen and of the ion irradiation dose. A change in kinetics is associated with the formation, concentration, and distribution of radiation defects. In this case, the passivation effect is explained by the blocking effect of the introduced ions Ar due to the decreasing the number of both chemisorption centres and penetration places for oxygen atoms.

Key words: amorphous compositions, Auger electron spectroscopy, oxidation, ion bombardment, surface segregation.

(Отримано 10 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом низькоенергетичне (<10 кеВ) йонне бомбардування поверхні матеріалу з використанням інертного газу широко використовують у різних галузях науки і техніки. Як приклад, можна звернути увагу, що йонні пучки допомагають при осадженні фізичних або хімічних покриттів і тонких плівок для поліпшення фізико-хімічних властивостей та адгезійних процесів [1–6].

Низькоенергетичний йонний пучок інертного газу часто використовують у різних методах поверхневого аналізу напівпровідників та металів, наприклад ВІМС [7, 8] та ТЕМ [9, 10]. Добре відомо, що властивості металевої поверхні може бути змінено низькоенергетичним йонним бомбардуванням у вакуумній камері внаслідок розповсюдження поверхневих атомних шарів.

Як правило, вважається, що поліпшення адгезії тонких плівок на металевих поверхнях за допомогою йонного розповсюдження пов'язано з видаленням з субстрату деяких природних оксидів та різного роду домішок. Проте хімічна активність поверхні також може бути змінена за допомогою низькоенергетичного йонного розповсюдження інертним газом. Наприклад, попередні експериментальні роботи показали, що деякі каталізатори були після опромінення майже на порядок ефективнішими [11]. Найцікавіше, що ці новаторські результати якісно розглядали поверхневі дефекти, одержані внаслідок бомбардування йонами, лише для структурного опису досить невловних «активних центрів». На початку спостереження видно навіть неозброєним оком, що після певних доз бомбардування йонами Ar⁺ або He⁺ (< 10 кеВ) поверхні U, Fe, Al та Cu стають пасивованими щодо окиснення в атмосферних умовах [12, 13].

Детальніше вивчення впливу йонного бомбардування інертним газом з енергією йонів порядку 1 кеВ на хімічну активність поверхні здійснено на прикладах взаємодії газо-поверхневих речовин у вакуумних умовах, зокрема кінетики взаємодії Оксигену з поверх-

нею Cu, Ni, Fe, скориставшись різноманітними методиками [13–19]. Встановлено, що взаємодія газ–поверхня та поверхнева активність контролюється оптимальним співвідношенням між енергією і щільністю первинного йонного струму, а також швидкістю розповсюдження природного оксиду та чистого металу.

Вивчення взаємодії прискорених йонів з поверхнею аморфних металевих стопів, які перспективні в плані широкого промислового використання, має велике наукове і практичне значення. За допомогою йонної імплантації можна не тільки одержувати нові склади АМС, а й цілеспрямовано впливати на властивості аморфних стопів.

Відомо що, поверхня аморфних металевих стопів характеризується високою хімічною активністю і відсутністю протяжних структурних дефектів типу меж зерен, блоків, дислокацій і стійких точкових дефектів [20, 21]. Це дозволило припустити, що аморфні стопи повинні мати унікальні антикорозійні властивості за рахунок формування на поверхні тонкого і бездефектного шару.

Однак проведені останніми роками випробування аморфних стопів в рідких агресивних середовищах показали, що тільки залізохромисті стопи, що містять як аморфізатори P і C, становлять інтерес як корозійностійкі матеріали [22, 23]. Встановлено, що аморфні стопи на основі Fe без Cr легко окислюються на повітрі, а також у вакуумі при малому тиску кисню. Найбільш низьку стійкість в атмосферних умовах мають аморфні стопи системи Fe–V, на поверхні яких утворюється навіть іржа. Водночас аморфні стопи на основі Fe представляють великий практичний інтерес завдяки їхнім унікальним механічним і фізичним властивостям [24–26], тому виникає задача зниження їхньої хімічної активності насамперед по відношенню до газової корозії. Складність зазначеного завдання в тому, що їх одержують головним чином у вигляді тонкої фольги, яка при експлуатації або обробці не повинна піддаватися нагріванню, що приводить до кристалізації. Отже, способи їх антикорозійного захисту повинні стосуватися лише найтоншого поверхневого шару без його розігрівання. Один з ефективніших і легко керованих методів створення найтонших пасивувальних шарів на поверхні кристалічних металів — бомбардування їх йонами інертних газів. У роботах [13, 27], наприклад, показано, що обробка поверхні полікристалічного Fe при кімнатній температурі йонами Ar⁺ з енергією 6 кеВ підвищує стійкість проти окиснення і корозії як на повітрі, так і в атмосфері чистого кисню. Ефект пасивації істотно залежить від енергії йонів і дози бомбардування [28].

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу низькоенергетичного бомбардування йонами інертного газу (Ar) на кінетику початкових стадій окиснення і пасивації поверхні аморфних композицій на основі Феруму.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі досліджено аморфні композиції складу $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{5}\text{P}_{13}\text{C}_7$ у вигляді стрічок товщиною 20 мкм і шириною 15 мм, одержаних методом загартування з розплаву на мідний барабан, що обертається, зі швидкістю охолодження $\sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ (метод спінінгування) [26, 29]. Аморфний стан стрічок контролювали за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Згідно з його результатами, стрічки в стані поставки були аморфними («рентгеноаморфними»). На відповідних дифрактограмах вихідного стопу присутні тільки широкі дифузні максимуми, характерні для аморфної структури.

У даній роботі досліджувався вплив бомбардування йонами Ar^+ з енергією 6 кеВ в широкому діапазоні доз (10^{15} – 10^{17} йон/ cm^2) методом електронної Оже-спектроскопії (ЕОС). Дослідження проводили на спектрометрі JAMP 10A (фірма «JEOL», Японія) з циліндричним дзеркальним аналізатором. Дані про відносну концентрацію елементів одержували зі спектрів Оже-електронів, порушуваних первинними електронами з енергією 4 кеВ. Один з набору зразків кожного стопу після йонного травлення слугував за контрольний, а інші послідовно бомбардували йонами Ar^+ (5 кеВ) з дозами 10^{15} , 10^{16} , 10^{17} йон/ cm^2 . Потім всі зразки одночасно піддавали експозиції у спектрально чистому кисні за тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па в діапазоні експозицій 100–5000 Л. Після кожної експозиції кисень відкачували і записували Оже-спектри. Йонне бомбардування зразків і експонування в кисні проводили при кімнатній температурі. Залежність відношення амплітуд Оже-піків Оксигену і металу від експозиції Оксигену розглядали як характеристики процесів адсорбції і окиснення. Оцінка швидкості хемосорбції Оксигену проводили за тангенсом кута нахилу дотичної до кінетичних кривих $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{FeLMM}} = f(L)$ (L — величина експозиції газу в Ленгмюрах ($1 \text{ Л} = 10^{-6}$ торр·с)). Роздвоєння низькоенергетичного піку Fe_{MVV} (47 еВ \rightarrow 45 і 51 еВ) характеризувало появу оксидів заліза.

3. ЕКСПЕРИМЕНТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зі збільшенням дози йонного бомбардування поверхня стопів $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ збагачується Ферумом за рахунок селективного розпорощення бору. При експонуванні композиції $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, що зазнала йонного бомбардування, в атмосфері кисню відзначається зменшення швидкості хемосорбції і окиснення порівняно з контрольним зразком (рис. 1). Цей ефект у досліджуваному діапазоні практично не залежить від дози. Якщо на контрольному зразку при експозиціях Оксигену близько 1000 Л спостерігається утворення оксиду заліза, то на зразках, опромінених дозами 10^{15} – 10^{16} йон/ cm^2 , оксид заліза

не виникає і при 5000 Л. На всіх зразках при експонуванні в кисні спостерігається стимульована окисненням сегрегація бору і утворюється оксид B_2O_3 , якому в Оже-спектрі відповідає пік 169 еВ. При цьому швидкість сегрегації бору максимальна на зразку, опромінену дозою 10^{16} йон/см², а мінімальна — при дозі 10^{17} йон/см².

У аморфних композицій $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ після йонного бомбардування поверхня збагачується Fe, Ni, P і збіднюється B. Швидкість хемосорбції Оксигену на аморфних зразках, що піддавалися йонному бомбардуванню, приблизно втричі збільшується порівняно з контрольним (рис. 2), при цьому залежність від йонної дози практично відсутня. Величина I_O/I_{Fe} з ростом експозиції для всіх зразків стопу $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ змінюється за логарифмічним законом.

Аналогічно для стопів $Fe_{80}B_{20}$ при експонуванні в Оксигені $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ сегрегація B обумовлена хемосорбцією. Характерно, що при експозиціях вище 2000 Л сегрегація B різко збільшується. Так само як і в стопах $Fe_{80}B_{20}$, швидкість сегрегації B максимальна для композицій, опроміненних дозою 10^{16} йон/см², а мінімальна — при дозі 10^{17} йон/см².

Монотонне спадання Оже-піка P_{LMM} із зростанням експозиції Оксигену свідчить про те, що хемосорбція Оксигену, ймовірно, відбувається насамперед на атомах Фосфору. На відміну від Оже-піка P_{LMM} , амплітуда піка Cr_{LMM} починає зменшуватися при експозиціях вище 2000 Л. Ймовірно, при великих експозиціях, коли зв'язки P–

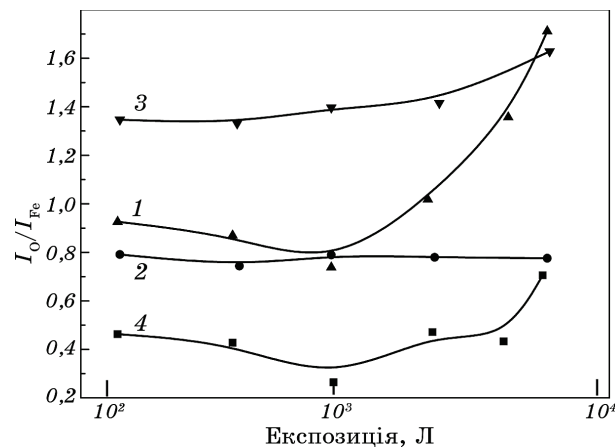


Рис. 1. Зміна відносного вмісту Оксигену в контрольній (1) і опроміненних (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} йон/см² (4)) композиціях $Fe_{80}B_{20}$ при їх експонуванні в Оксигені.

Fig. 1. Changes in the relative oxygen content of control (1) and irradiated (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} ion/cm² (4)) $Fe_{80}B_{20}$ compositions after exposure in oxygen.

О насичені, починається селективна хемосорбція Оксигену на атомах Ni. Після йонного бомбардування поверхня стопів $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ збагачується Fe, P, Карбоном і збіднюється Cr. При експонуванні в кисні для всіх зразків $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ спостерігається логарифмічне зростання Оже-піка O_{KLL} . Амплітуда піка Fe_{LMM} спочатку зменшується, але при експозиціях понад 1000 Л виходить на насичення для контрольного зразка і зростає на імплантованих АМС. Вміст Cr і P на поверхні стрічок в процесі експонування в кисні спочатку зростає, а при експозиціях понад 1000 Л — зменшується.

Така поведінка піка Fe_{LMM} і локальний максимум концентрації P і Cr можуть бути пояснені наступним чином. Зменшення піка Fe_{LMM} у початковий період експонування пов'язано, очевидно, з селективною хемосорбцією Оксигену на атомах Fe. Водночас експонування в кисні викликає стимульовану сегрегацію P і Cr (елементів з високою спорідненістю до Оксигену). При досягненні певної максимальної концентрації цих елементів на поверхні стрічок починається переважна селективна хемосорбція Оксигену на атомах P і Cr. При цьому Оже-піки P_{LMM} і Cr_{LMM} зменшуються. Активна хемосорбція Оксигену на атомах P і Cr викликає зі свого боку стимульовану сегрегацію Феруму на поверхні АМС, і пік Fe_{LMM} знову зростає.

У результаті йонного бомбардування зразків $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ швид-

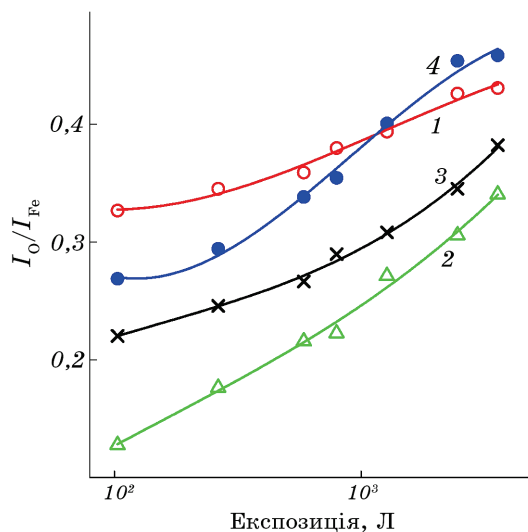


Рис. 2. Зміна відносного вмісту Оксигену в контрольній (1) і опромінених (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} йон/см² (4)) композиціях $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$.

Fig. 2. Changes in the relative oxygen content of control (1) and irradiated (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} ion/cm² (4)) $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ compositions after exposure in oxygen.

кість хемосорбції Оксигену зменшується, при цьому залежності від йонної дози не спостерігається (рис. 3, а). Приріст піка O_{KLL} і падіння піка Fe_{LMM} у процесі експозиції на опромінених стрічках у 2–2,5 рази менше ніж на контрольному. На опромінених стрічках швидкість стимульованої сегрегації Р та Сг і відповідно ступінь збагачення поверхні цими елементами виявляються вищими, ніж на контрольному зразку, особливо в області експозицій 10^3 Л (рис. 3, б). При певному співвідношенні компонентів стопу починає переважати хемосорбція Оксигену на Р і Сг, в результаті чого оксид Fe утворюється тільки при експозиціях 5000 Л, тоді як на контрольному зразку він спостерігається при 1700 Л.

Відзначимо, що зміна адсорбційної здатності аморфних композицій за рахунок можливого впорядкування тонкого поверхневого шару в результаті йонного бомбардування малоімовірна. Одним з основних факторів, що визначають характер впливу бомбардування йонами Ag^+ на кінетику процесів хемосорбції і окиснення, є, очевидно, зміна складу поверхні аморфних композицій у результаті селективного розпорошення елементів проникнення, а також зміна ближнього хімічного порядку в підповерхневих шарах.

У разі аморфних композицій йонне бомбардування не обумовлює утворення радіаційних дефектів в загальноприйнятому розумінні, тобто, формування локалізованих порушень ґратниці. Мабуть цим

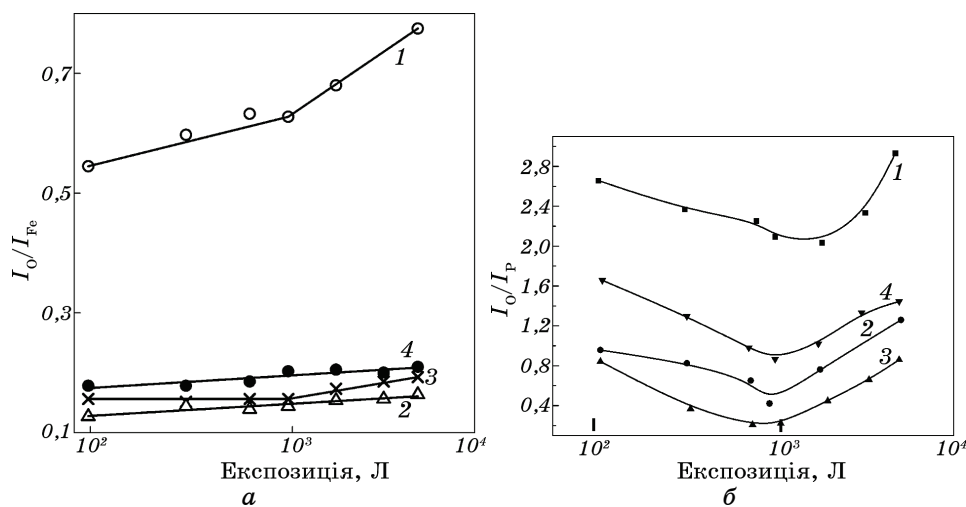


Рис. 3. Залежність відношення Оже-піків O/Fe (а) і O/P (б) від експозиції Оксигену для контрольного (1) і опромінених (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} йон/см² (4)) зразків.

Fig. 3. Dependence of the O/Fe (a) and O/P (б) ratio peaks on oxygen exposure for control (1) and irradiated (10^{15} (2), 10^{16} (3), 10^{17} ion/cm² (4)) samples.

пояснюється відсутність в наших експериментах помітної і відтвореної залежності початкової швидкості хемосорбції кисню на стрічках від йонної дози.

Розрахунок проекційних пробігів йонів Ar^+ і поверхневої концентрації імплантованого Аргону в досліджуваних композиціях з використанням експериментально вимірених коефіцієнтів розпорошення показує, що вміст впровадженого Аргону в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{V}_4$ на 50–65% більше, ніж в аморфних стопах інших складів. Для цього ж стопу спостерігається інтенсифікація окиснення після йонного бомбардування на відміну від інших композицій. Однак цей факт суперечить моделі ефекту пасивації для чистих металів [28].

У композиції $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{V}_4$ збільшення швидкості хемосорбції і окиснення в результаті йонного бомбардування досягається, ймовірно, за рахунок збагачення поверхні стопів Фосфором, що сприяє хемосорбції атомів Оксигену з їх подальшою міграцією та вибірко-вим окисненням Fe. При експозиціях більше 2000 Л істотну роль в окисненні опромінених аморфних композицій починає, радше, відігравати посилена сегрегація бору. При йонному бомбардуванні стопу $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ на поверхні зменшується вміст В, частина якого знаходиться в окисненому стані. Атоми В і острівці оксиду V_2O_3 , мабуть, є центрами адсорбції Оксигену, який потім мігрує до атомів Fe і утворює зв'язки Fe–O. Видалення цих центрів при розпорошенні і призводить до зменшення швидкості хемосорбції Оксигену на композиції $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$. Таким чином, взаємодія Оксигену з поверхнею аморфних композицій після йонного бомбардування є досить складним процесом, який не можна однозначно інтерпретувати в рамках відомих моделей для багатоелементних кристалічних матеріалів, і, отже, потрібні подальші дослідження цих об'єктів для розуміння спостережуваних ефектів.

Для оцінки швидкості наростання концентрації Оксигену побудовано залежності відношення інтенсивностей піків $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{FeLMM}}$ від витримки в кисні для контрольних еталонів і опромінених йонами зразків (рис. 4). Як видно з рисунка 4, ця величина для композицій $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ і $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{V}_4$ збільшується зі зростанням витримки за логарифмічним законом. Для композиції $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ цей закон порушується при $L > 10^3$ Л. Важливо зазначити, що у всіх випадках йонне бомбардування приводить до менших значень відношення $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{FeLMM}}$, тобто до зниження кількості Оксигену на поверхні аморфних стопів. Найбільш суттєво (у ~4 рази) цей ефект проявляється для композицій, що містять Cr і в меншій мірі для $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ і $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{V}_4$. Імплантація йонів Ar^+ не змінює характер кінетичних залежностей $I_{\text{OKLL}}/I_{\text{FeLMM}}$ взаємодії Оксигену з поверхнею стопів. Однак швидкість такої взаємодії, яка оцінена за тангенсом кута нахилу дотичної до кінетичних ліній, для різних стопів не однакова. Як видно з рисунку 4, тільки у разі композиції $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{V}_4$ йонне

бомбардування істотно збільшує швидкість взаємодії.

Однаковий характер кінетичних залежностей для еталона і опроміненого зразка для кожного ступу дозволяє припустити, що йонне бомбардування не змінює механізм взаємодії Оксигену з поверхнею аморфних композицій. Найбільш ймовірно, що ці стопи взаємодіють з Оксигеном таким же чином, як і кристалічні стопи, тобто шляхом хемосорбції Оксигену, його занурення в поверхневий шар, утворення хімічного зв'язку Me–O, вибіркового окиснення елементів стопу, формування зародків оксиду і зростання окисної плівки. Змінюючи швидкість взаємодії, впроваджені йони інертного газу, мабуть, впливають на швидкість вказаних процесів. Аналіз низькоенергетичних піків $Fe_{M\bar{V}V}$ для зразків $Fe_{75}Cr_5P_{13}C_7$ і $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ показав відсутність хімічного зв'язку між атомами Fe і O.

Отже, в цьому випадку протікають тільки процеси хемосорбції і, можливо, часткового занурення атомів Оксигену в поверхневий шар. Для композиції $Fe_{80}B_{20}$ ці процеси, очевидно, є основними для доз витримки в кисні $\sim 10^3$ Л, вище яких можливий процес формування оксидів. На користь цього припущення свідчить більш інтенсивне роздвоєння низькоенергетичного піка $Fe_{M\bar{V}V}$ ($47 \rightarrow 45 \rightarrow 51$ eV) для еталону.

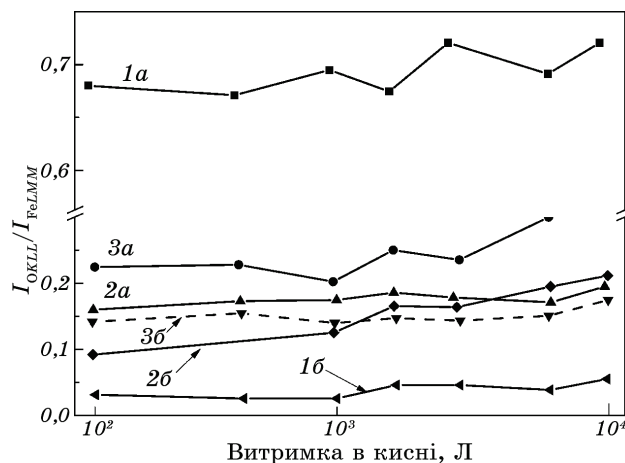


Рис. 4. Залежність від витримки в кисні відношення інтенсивностей Оже-піків I_{OKLL}/I_{FeLMM} аморфних композицій $Fe_{75}Cr_5P_{13}C_7$ (1), $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ (2) і $Fe_{80}B_{20}$ (3) для еталонних зразків (а) і зразків, які зазнали бомбардування йонами Ar^+ з енергією 6 кеВ і дозою 10^{17} йон/см² (б).

Fig. 4. Dependence on oxygen exposure of the intensity ratios of I_{OKLL}/I_{FeLMM} auger peaks of amorphous compositions $Fe_{75}Cr_5P_{13}C_7$ (1), $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$ (2) and $Fe_{80}B_{20}$ (3) for reference samples (a) and samples subjected to ion bombardment by 6 keV and 10^{17} ion/cm² (b).

Відомо, що йонне бомбардування багатокomпонентних матеріалів може призводити до селективного розпорошення і, отже, до зміни складу поверхні. У зв'язку з цим нами проведено аналіз поверхневого складу досліджених стопів безпосередньо перед наповнюванням киснем камери спектрометра. У результаті виявлена істотна зміна концентрації компонентів аморфних композицій у поверхневому шарі після йонного бомбардування (табл. 1). З таблиці 1 видно, що поверхня збагачується такими елементами, як Fe, P, B, і збіднюється Cr, O і C. Таким чином, явище селективного йонного розпорошення має місце і в разі аморфних стопів.

Відомо що, концентрація Cr і металоїдів впливає на пасивуємість аморфних стопів у рідких агресивних середовищах [22, 23]. Наприклад, сприятливий вплив мають Cr, P, C і в меншій мірі B. Однак головна причина підвищення стійкості проти корозії таких стопів полягає у створенні тонкої бездефектної пасивної плівки, збагаченої Cr до 30% замість 1–5% в об'ємі. Показана вище тенденція зміни складу поверхні не дозволяє пояснити ефект зниження хімічної активності аморфних стопів після йонного бомбардування. За аналогією з процесами окиснення кристалічних стопів системи Fe–Ni [28] ми спостерігали збагачення Fe поверхні $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$, яке мало б привести до більш інтенсивного вибіркового окиснення Fe.

Однак наведені вище кінетичні залежності свідчать про зменшення кількості адсорбованого Оксигену. Підвищена концентрація Fe може пояснити у цьому випадку вищу швидкість взаємодії Оксигену, можливо, за рахунок прискорення процесу його занурення і звільнення нових центрів хемосорбції, тому для зазначеного стопу

ТАБЛИЦЯ 1. Відносна зміна складу поверхні аморфних композицій після йонного бомбардування.

TABLE 1. The relative change in the surface compositions of amorphous compositions after ionic bombardment.

Елемент	Аморфні композиції					
	$Fe_{80}B_{20}$		$Fe_{75}Cr_5P_{13}C_7$		$Fe_{40}Ni_{40}P_{16}B_4$	
	Еталон	Ar ⁺	Еталон	Ar ⁺	Еталон	Ar ⁺
Fe	0,36	0,47	0,35	0,57	0,17	0,29
Ni	–	–	–	–	0,36	0,36
Cr	–	–	0,04	0,02	–	–
P	–	–	0,06	0,08	0,03	0,05
B	0,09	0,02	–	–	0,14	0,02
C	0,43	0,35	0,24	0,32	0,38	0,27
O	0,15	0,16	0,28	0,09	0,06	0,06

при високих значеннях L ефект йонного впливу знижується. Зміну кінетики хемосорбції Оксигену і початкових стадій окиснення після йонного бомбардування звичайних металів йонами інертних газів пов'язано з утворенням, концентрацією і розподілом радіаційних дефектів. При цьому ефект пасивації пояснюється блокувальною дією впроваджених йонів за рахунок зменшення як кількості центрів хемосорбції, так і місць занурення для атомів Оксигену. Можна припустити, що і в разі аморфних композицій цей механізм пасивації є визначальним. Однак він вимагає подальшого вивчення і насамперед з точки зору процесів утворення структурних дефектів в аморфних стопах, природи первинних йонів, їхньої енергії і дози опромінення. Це дозволить обрати найбільш оптимальні режими йонного бомбардування цих стопів з метою поліпшення їхніх антикорозійних властивостей.

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі виконано дослідження впливу низькоенергетичного бомбардування йонами інертного газу (Ar) на кінетику початкових стадій окиснення і пасивації поверхні аморфних композицій на основі заліза складу $Fe_{80}V_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}V_4$, $Fe_{75}Cr_{5}P_{13}C_7$. Зразки бомбардували йонами Ar^+ (6 кеВ) з дозами 10^{15} , 10^{16} , 10^{17} йон/см². За допомогою метода електронної оже-спектроскопії одержано наступні результати.

1. Залежність відношення амплітуд Оже-піків Оксигену і металу від експозиції Оксигену приймалась за характеристику процесів адсорбції і окиснення.
2. При експонуванні в кисні композицій $Fe_{80}V_{20}$ після попереднього йонного бомбардування, відзначається зменшення швидкості хемосорбції і окиснення порівняно з контрольним зразком.
3. У композиціях $Fe_{40}Ni_{40}P_{16}V_4$ після йонного бомбардування поверхня збагачується Fe, Ni, P і збіднюється V. Швидкість хемосорбції Оксигену на аморфних зразках, що піддавалися йонному бомбардуванню, приблизно втричі збільшується порівняно з контрольним.
4. У результаті йонного бомбардування зразків $Fe_{75}Cr_{5}P_{13}C_7$ швидкість хемосорбції Оксигену зменшується, при цьому залежності від йонної дози не спостерігається.
5. Одним з основних факторів, що визначають характер впливу бомбардування йонами Ar^+ на кінетику процесів хемосорбції і окиснення, є зміна складу поверхні аморфних композицій у результаті селективного розпорощення елементів проникнення, а також зміна ближнього хімічного порядку в підповерхневих шарах.

Роботу виконано в рамках д/б теми МОН України № 2101 ф (номер державної реєстрації 0118U000221).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo, P. Zuppella, A. J. Corso, F. Gerlin, M. Nardello, and M. G. Pelizzo, *Opt. Mater. Express*, **5**: 176 (2015).
2. X. Li, K.-W. Lin, H.-T. Liang, H.-F. Hsu, N. G. Galkin, Y. Wroczynskij, J. van Lierop, and P. W. T. Pong, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **365**: 196 (2015).
3. L. Repetto, R. Lo Savio, B. Šetina Batic, G. Firpo, E. Angeli, and U. Valbusa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **354**: 28 (2015).
4. Parikshit Phadke, Jacobus M. Sturm, Robbert W. E. van de Kruijs, and Fred Bijkerk, *Appl. Surf. Sci.*, **26**: 144529 (2019).
5. P. Prieto, J. F. Marco, A. Serrano, M. Manso, and J. de la Figuera, *J. Alloys and Compounds*, **810**: 15191225 (2019).
6. W. Sakiew, S. Schrameyer, M. Jupé, P. Schwerdtner, N. Erhart, K. Starke, and D. Ristau, *Thin Solid Films*, **682**: 109 (2019).
7. S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Surf. Interface Anal.*, **43**: 95 (2011).
8. Y. Fujiwara and N. Saito, *Appl. Phys. Express*, **8**: 076601 (2015).
9. M. Sugiyama and G. Sigésato, *J. Electron Microscopy*, **53**: 527 (2004).
10. T. A. Bakhsh, A. Sadr, and J. Tagami, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**: 232 (2015).
11. R. K. Sherburne and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, **19**: 387 (1951).
12. V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant, and R. P. M. Procter, *Corrosion Science*, **16**: 393 (1976).
13. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, Ю. Н. Иващенко, *Докл. АН СССР*, **210**: 821 (1973).
14. V. T. Cherepin, A. A. Kosyachkov, and M. A. Vasiliev, *Surf. Sci.*, **58**: 609 (1976).
15. R. Miranda, J. M. Rojo, and M. Salmeron, *Solid State Comm.*, **35**: 83 (1980).
16. L. Gonzalez, R. Miranda, and S. Ferrer, *Solid State Comm.*, **44**: 1461 (1982).
17. R. Miranda and J. M. Rojo, *Vacuum*, **34**: 1069 (1984).
18. S. P. Chenakin, *Vacuum*, **36**: 635 (1986).
19. S. P. Chenakin, *Appl. Surface Sci.*, **84**: 91 (1995).
20. Т. И. Братусь, М. А. Васильев, Ю. А. Куницкий, В. Т. Черепин, *Поверхность*, № 9: 60 (1982).
21. W. A. Grant, *Nucl. Instrum. and Meth.*, **182/183**: 809 (1981).
22. В. Ю. Васильев, *Защита металлов*, **19**: 382 (1983).
23. В. Ю. Васильев, М. В. Зудин, Н. Н. Родин, *Защита металлов*, **19**: 401 (1983).
24. А. М. Глезер, Б. В. Молотиллов, *Структура и механические свойства аморфных сплавов* (Москва: Металлургия: 1992).
25. А. М. Глезер, И. Е. Пермякова, В. Е. Громов, В. В. Коваленко, *Механическое поведение аморфных сплавов* (Новокузнецк: СибГИУ: 2006).
26. В. В. Маслов, В. К. Носенко, Л. Е. Тараненко, А. П. Бровко, *Физ. мет. металловед.*, **91**: 47 (2001).
27. M. Vasylyev, S. Sidorenko, S. Voloshko, and I. Kruhlov, *Nanoscience and Nanotechnology*, **18**: 33 (2018).
28. М. О. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Успехи физ. мет.*, **17**: 209 (2016).
29. В. В. Немощкаленко, *Аморфные металлические сплавы* (Киев: Наукова

думка: 1987).

REFERENCES

1. S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tessarolo, P. Zuppella, A. J. Corso, F. Gerlin, M. Nardello, and M. G. Pelizzo, *Opt. Mater. Express*, **5**: 176 (2015).
2. X. Li, K.-W. Lin, H.-T. Liang, H.-F. Hsu, N. G. Galkin, Y. Wroczynskij, J. van Lierop, and P. W. T. Pong, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **365**: 196 (2015).
3. L. Repetto, R. Lo Savio, B. Šetina Batic, G. Firpo, E. Angeli, and U. Valbusa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **354**: 28 (2015).
4. Parikshit Phadke, Jacobus M. Sturm, Robbert W. E. van de Kruijs, and Fred Bijkerk, *Appl. Surf. Sci.*, **26**: 144529 (2019).
5. P. Prieto, J. F. Marco, A. Serrano, M. Manso, and J. de la Figuera, *J. Alloys and Compounds*, **810**: 15191225 (2019).
6. W. Sakiew, S. Schrameyer, M. Jupé, P. Schwerdtner, N. Erhart, K. Starke, and D. Ristau, *Thin Solid Films*, **682**: 109 (2019).
7. S. Ninomiya, K. Ichiki, H. Yamada, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, *Surf. Interface Anal.*, **43**: 95 (2011).
8. Y. Fujiwara and N. Saito, *Appl. Phys. Express*, **8**: 076601 (2015).
9. M. Sugiyama and G. Sigasato, *J. Electron Microscopy*, **53**: 527 (2004).
10. T. A. Bakhsh, A. Sadr, and J. Tagami, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**: 232 (2015).
11. R. K. Sherburne and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, **19**: 387 (1951).
12. V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant, and R. P. M. Procter, *Corrosion Science*, **16**: 393 (1976).
13. V. T. Cherepin, M. A. Vasil'ev, and Yu. N. Ivashchenko, *Dokl. AN SSSR*, **210**: 821 (1973) (in Russian).
14. V. T. Cherepin, A. A. Kosyachkov, and M. A. Vasiliev, *Surf. Sci.*, **58**: 609 (1976).
15. R. Miranda, J. M. Rojo, and M. Salmeron, *Solid State Comm.*, **35**: 83 (1980).
16. L. Gonzalez, R. Miranda, and S. Ferrer, *Solid State Comm.*, **44**: 1461 (1982).
17. R. Miranda and J. M. Rojo, *Vacuum*, **34**: 1069 (1984).
18. S. P. Chenakin, *Vacuum*, **36**: 635 (1986).
19. S. P. Chenakin, *Appl. Surface Sci.*, **84**: 91 (1995).
20. T. I. Bratus', M. A. Vasil'ev, Yu. A. Kunitskiy, and V. T. Cherepin, *Poverkhnost'*, No. 9: 60 (1982) (in Russian).
21. W. A. Grant, *Nucl. Instrum. and Meth.*, **182/183**: 809 (1981).
22. V. Yu. Vasil'ev, *Zashchita Metallov*, **19**: 382 (1983) (in Russian).
23. V. Yu. Vasil'ev, M. V. Zudin, and N. N. Rodin, *Zashchita Metallov*, **19**: 401 (1983) (in Russian).
24. A. M. Glezer and B. V. Molotilov, *Struktura i Mekhanicheskie Svoystva Amorfnykh Splavov* [The Structure and Mechanical Properties of Amorphous Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1992) (in Russian).
25. A. M. Glezer, I. E. Permyakova, V. E. Gromov, and V. V. Kovalenko, *Mekhanicheskoe Povedenie Amorfnykh Splavov* [The Mechanical Behaviour of Amorphous Alloys] (Novokuznetsk: Izdatel'stvo SibGIU: 2006) (in Russian).
26. V. V. Maslov, V. K. Nosenko, L. E. Taranenko, and A. P. Brovko, *Fiz. Met.*

- Metalloved.*, **91**: 47 (2001) (in Russian).
27. M. Vasylyev, S. Sidorenko, S. Voloshko, and I. Kruhlov, *Nanoscience and Nanotechnology*, **18**: 33 (2018).
28. M. O. Vasylyev, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and T. Ishikawa, *Usp. Fiz. Met.*, **17**: 209 (2016).
29. V. V. Nemoshkalenko, *Amorfnye Metallicheskie Splavy* [Amorphous Metal Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).