

PACS numbers: 07.79.Cz, 61.43.Dq, 61.46.Km, 68.35.Ct, 68.37.Ef, 68.55.J-, 81.16.Rf

Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке

В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский, В. А. Артемюк,
Л. И. Карбовская, С. С. Смоляк, Л. П. Ключенко, А. И. Соболев,
В. Е. Лозовой, Ю. А. Лукьяненко, В. К. Носенко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами скануючої тунельної мікроскопії атомного розрешення досліджено субшероховатість поверхні аморфного металічного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при нагріві до 700°C . Встановлено температурні залежності параметрів R_a , R_q , R_{zjis} і R_z . Наблюдается немонотонная зависимость параметров шероховатости от температуры. При температурах около 500°C наблюдается образование наноструктур правильной формы в виде стержней. По всей видимости, в условиях, далёких от равновесных, возможно образование иглоподобных нанокристаллов. В условиях почти полной кристаллизации при 700°C наблюдаются террасные структуры при некотором уменьшении параметров шероховатости посредством образования практически ровных плоскостей более чем 200 нм .

Методами сканувальної тунельної мікроскопії атомарної роздільної здатності досліджено субшерсткість поверхні аморфного металічного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при нагріванні до 700°C . Встановлено температурні залежності параметрів R_a , R_q , R_{zjis} і R_z . Спостерігається немонотонна залежність параметрів шерсткості від температури. При температурах близько 500°C спостерігається утворення наноструктур правильної форми у вигляді стрижнів. Очевидно, в умовах, далеких від рівноважних, можливе утворення голкоподібних нанокристалів. В умовах майже повної кристалізації при 700°C спостерігаються терасові структури при деякому зменшенні параметрів шерсткості через формування практично рівних площин, більших за 200 нм .

Using of atomic-resolution scanning tunnelling microscopy method, the surface subroughness of the amorphous metallic $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ alloy upon heating to 700°C is studied. The temperature dependences of the parameters R_a , R_q , R_{zjis} and R_z are determined. For temperatures of about 500°C , the correct-form

rod-shaped nanostructures are observed. Apparently, in conditions far from equilibrium, the needle-shaped nanocrystals can be formed. In almost complete crystallization at 700°C, the hill-and-valley structures are observed, with some reduction parameters of nanoroughness by means of the formation of practically plane surfaces of over 200 nm.

Ключевые слова: аморфный сплав, сканирующая туннельная микроскопия, шероховатость, нанокристаллы.

(Получено 15 апреля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Субшероховатость определяется с помощью прецизионных методов и средств исследования поверхностей, таких, как сканирующий туннельный и атомно-силовой микроскопы, которые обладают атомной разрешающей способностью. Субшероховатость формируется поверхностными неровностями с характерными размерами нанометрового порядка, по высоте до 100 нм и по шагу — до 1000 нм. Природа субшероховатости определяется внутренней структурой твёрдого тела, её дефектами, а также процессами взаимодействия поверхности твёрдого тела с окружающей средой (окисление, адсорбция).

Субшероховатость относится к наногеографии твёрдого тела и определяет его важнейшие эксплуатационные свойства. Прежде всего, износостойкость от трения, прочность, герметичность соединений, химическая стойкость и т.д. Исходная субшероховатость является следствием технологического процесса получения аморфных сплавов.

В результате нагрева параметры исходной шероховатости, как правило, меняются. Этому может быть несколько причин, одной из основных являются релаксационные процессы в аморфном образце, которые сопровождаются процессами роста и трансформации кластеров. При этом также происходят процессы сегрегации элементов к поверхности, приводящие к химической неоднородности состава, обуславливающей изменение электронной структуры и свойств поверхности.

Аморфные металлические сплавы исследуются довольно давно и всесторонне, однако тема остаётся до конца не исследованной и интересной. Для исследованной серии сплавов авторами написан ряд статей, в частности [1–4].

В данной работе методами высоковакуумной туннельной микроскопии и спектроскопии атомного разрешения исследована субшероховатость (в дальнейшем шероховатость), морфологические особенности и электронное строение аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при термической обработке в широком диапазоне темпе-

ратур — от комнатной температуры (КТ) до 700°C.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аморфный металлический сплав Fe₈₂Si₄B₁₄ был получен путём быстрого охлаждения расплава в виде ленты шириной 12,8 мм и толщиной 28–30 мкм в разреженной атмосфере углекислоты при скорости вращения медного диска диаметром 180 мм 1750 об/мин. Избыточное давление эжектирования расплава составляло 0,2 атм. (CO₂). Сопло располагалось над поверхностью диска на расстоянии 0,2 мм. Температура ликвидуса сплава составила 1160°C. Режим плавления начинался с нагрева навески до 1470°C, выдержки при этой температуре 1 мин, после этого следовало остывание с эжектированием при 1350°C. Ленту снимал механический скользящий нож-съёмник через 3/4 оборота диска.

Морфологические особенности аморфного металлического сплава Fe₈₂Si₄B₁₄ исследовались с помощью сканирующей туннельной микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе фирмы JEOL (JSPM-4610). Рабочий вакуум был не хуже 10⁻⁷ Па. Термическое воздействие на образец осуществлялось путём нагрева керамической основы, на которой располагался образец. Ток нагрева керамического держателя менялся в пределах от 0,2 А до 0,7 А. Температура образца определялась по нагрузочным кривым держателя и пирометрически. Точность определения температуры поверхности образца была не хуже 3 К.

Снимки туннельного микроскопа получены при напряжении смещения от 2 до 3 В и туннельном токе 20 пА. Снимки были получены после 15 мин выдержки при указанных температурах.

Условно неровности поверхности классифицируются в соответствии с погрешностью формы, волнистости, шероховатости и субшероховатости. Термин субшероховатость употребляется для очень гладких поверхностей, шероховатость которых является шероховатостью нанометрового масштаба; она описывает тончайшие детали реальной поверхности. Исследование субшероховатости может обеспечить новое понимание теории трения, смазки и износа [5].

Для количественной оценки шероховатости поверхности нами использованы следующие параметры:

среднее арифметическое отклонение профиля y от средней линии в пределах базовой длины l ;

R_a — среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины l —

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx, \text{ где } y \text{ — отклонение профиля;}$$

R_a — среднее арифметическое абсолютных значений отклонений —

$$R_a = \frac{1}{S_0} \int_0^{x_{\max}} \int_0^{y_{\max}} |f(x, y)| dx dy ;$$

R_q — среднее квадратичное значение отклонений профиля в пределах базовой длины l —

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} ;$$

R_{zjis} — сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины —

$$R_{zjis} = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}|}{5} ,$$

где y_{pi} — высота i -го наибольшего выступа профиля; y_{vi} — глубина i -й наибольшей впадины профиля;

R_z — максимальная разница между выступами и впадинами по десяти точкам —

$$R_z = Z_{\max} - Z_{\min} ,$$

где Z_{\max} и Z_{\min} значения выступов и впадин соответственно.

Наибольшая высота неровностей профиля это расстояние между линией выступов профиля и линией впадин профиля в пределах базовой длины [6].

Также в данной работе было рассчитано соотношение площадей анализируемой области в случае идеально ровной поверхности к полной площади поверхности анализируемой области:

$$S_{ratio} = \frac{S}{S_0}$$

(S_0 — площадь анализируемой области в случае идеально ровной поверхности, S — полная площадь поверхности анализируемой области).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены снимки туннельного микроскопа поверхности аморфного металлического сплава $Fe_{82}Si_4B_{14}$ при температурах 350°C, 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C.

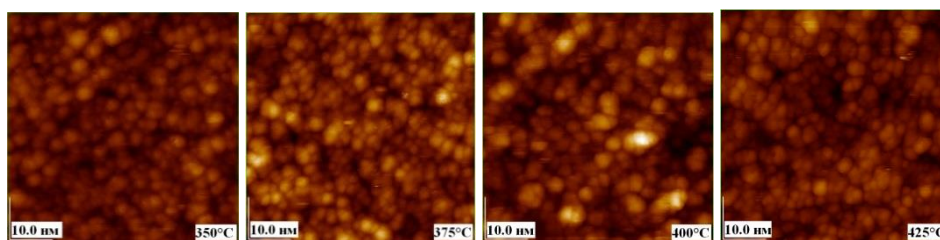


Рис. 1. СТМ-изображения $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при различных температурах нагрева.

ТАБЛИЦА. Изменение параметров шероховатости от температуры нагрева аморфной ленты $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$.

$T, ^\circ\text{C}$	$R_a, \text{нм}$	$R_q, \text{нм}$	$R_{zjls}, \text{нм}$	$R_z, \text{нм}$	S_{ratio}
350	0,208	0,268	2,18	2,88	1,13
375	0,224	0,291	2,65	3,08	1,14
400	0,333	0,423	2,67	3,04	1,14
425	0,222	0,277	2,30	3,15	1,09
450	0,204	0,261	3,20	4,42	1,09
475	0,200	0,252	2,23	4,21	1,09
500	0,544	0,686	4,60	5,27	1,16
550	0,503	0,640	3,94	4,42	1,15
600	0,190	0,242	1,59	1,73	1,05
700	0,532	0,655	3,87	4,40	1,06

Как видно из рис. 1, снимок поверхности при 400°C характеризуется увеличением размера частиц. Однако при повышении температуры наблюдается уменьшение среднего их размера с существенным разбросом их пространственных параметров. Если учесть, что распад частиц маловероятен, то уменьшение размера частиц можно объяснить за счёт поверхностной сегрегации кластеров малых размеров до ~ 5 нм.

Исходя из приведённого рис. 1 и табл., можно утверждать, что в интервале температур до 475°C происходит монотонное увеличение параметра R_z — максимальной разницы между выступами и впадинами по десяти точкам. При этом сохраняются значения параметров R_a — среднего арифметического абсолютных значений отклонений и R_q — среднего квадратичного значения отклонений профиля, за некоторым исключением в области температур около 400°C . По всей видимости, имеет место существенный рост размера кластеров при общем сохранении тенденции роста параметра R_z . Температура 400°C для данного сплава является одной из ступеней морфологических преобразований поверхности.

Для СТМ-снимков температур до 475°C характерно равномерное поле снимка без особенностей, в то время как для температуры 475°C снимки имеют ряд особенностей (рис. 2).

Наблюдаются значительные по размерам кластеры до 20 нм, при

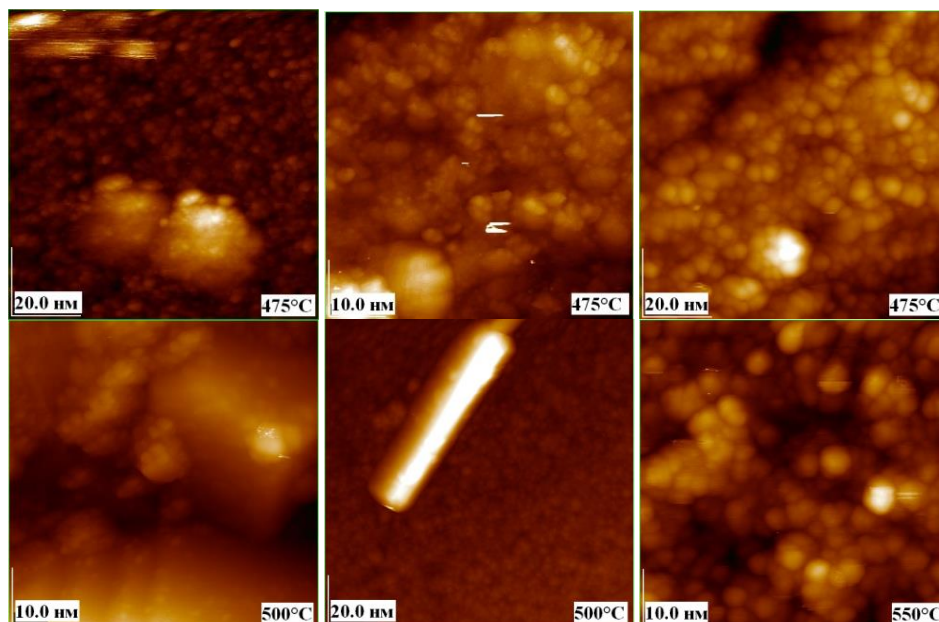


Рис. 2. СТМ-изображения $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температурах 475–550°C.

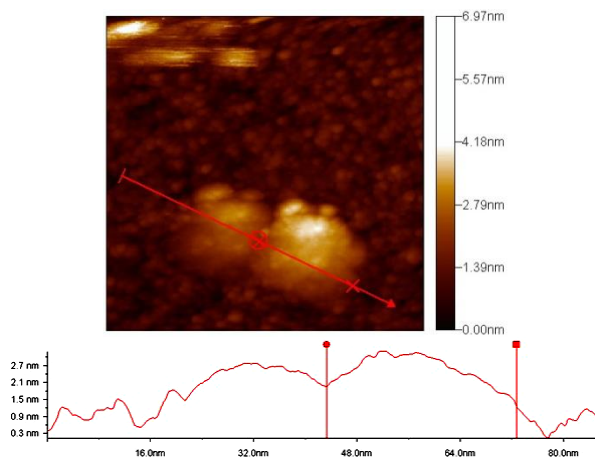


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температуре 475°C (90,0×90,0 нм).

среднем размере кластера по полю снимка ~ 3 нм. Дальнейшее детальное исследование показало, что большие кластеры образовались путём слипания малых со средним размером ~ 3 нм. При этом высота больших кластеров незначительна по сравнению с топографическими размерами и составляет около 3 нм (рис. 3).

Природа образования больших кластеров остаётся не выясненной. Можно предположить, что при повышении температуры поведение малых кластеров напоминает капли жидкости, которые стремятся к образованию массивных кластеров с целью понижения энергии кластера. Следовательно, повышение кинетической энергии кластеров, то есть их подвижности приводит к коалесценции и коагуляции малых кластеров в большие. Данный тезис ещё больше подтверждается, если рассмотреть снимок поверхности при температуре 500°C. Наблюдаются массивные кластеры, состоящие из малых, между которыми образовались чёткие границы раздела между ними. При этом величина углублений также составляет около 3 нм, это можно увидеть на рис. 4.

Необходимо отметить, что именно при 500°C наблюдаются интенсивные релаксационные процессы в аморфном сплаве. Как видно из таблицы, происходит значительный скачок параметров среднего арифметического абсолютного отклонения профиля, среднего арифметического абсолютного отклонения, среднего квадратичного отклонения, суммы средних абсолютных значений и значение максимальной разницы между выступами и впадинами. СТМ-снимок поверхности приобретает специфические морфологические особенности по сравнению со снимками при более низких температурах. Образование наноструктур правильной формы на поверхности аморфного сплава является весьма интересным экспериментальным фактом, который довольно трудно предсказать. Скорее всего, имеет место ситуация, весьма далёкая от равновесной, при которой возможно образование иглоподобных нанокристаллов. Примечательным фактом при 500°C явилось образование наностержней длиной ~ 90 нм, шириной ~ 20 нм и высотой около 12 нм, что мы можем наблюдать на рисунках 2 и 5 соответственно.

Дальнейшее повышение температуры образца до 550°C приводит к дальнейшему увеличению среднего размера кластеров (рис. 2) и некоторому незначительному уменьшению параметров R_a , R_q , R_{zjis} и R_z (табл.). Однако дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к существенному уменьшению параметров характеризующих шероховатость.

Уменьшение параметров шероховатости очевидно, можно объяснить за счёт результатов процесса кристаллизации, в результате чего на наноуровне происходит выравнивание поверхности кристаллических зёрен. Характеристика данных параметров шероховатости R_a , R_q , R_{zjis} , R_z и S_{ratio} представлена в виде графической ин-

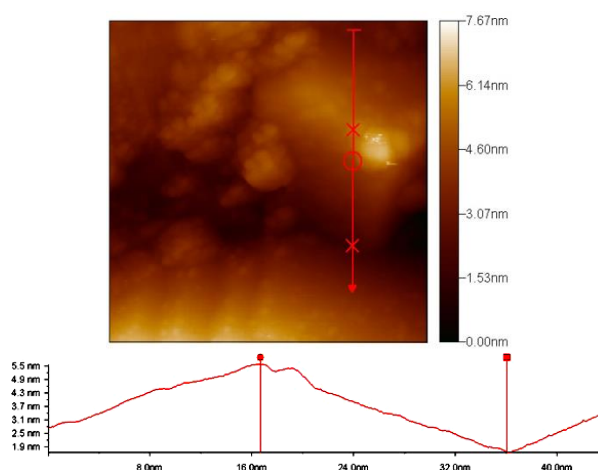


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температуре 500°C ($54,0 \times 54,0$ нм).

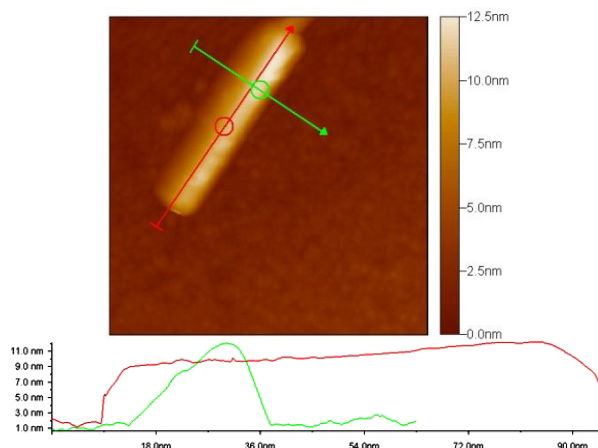


Рис. 5. Наностержни на поверхности АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при $T = 500^\circ\text{C}$ (126×126 нм).

терпретации на рис. 6 и табл.

Выравнивание параметров шероховатости до исходных значений при увеличении температуры до 700°C может быть результатом сегрегации компонент с образованием нанокластеров на поверхности кристаллитов (рис. 7).

Весьма интересной особенностью формирования нанорельефа при 700°C является образование террасных структур с характерными размерами — длиной ~ 200 нм, шириной 120 нм и высотой около 20 нм, что представлено на рис. 8.

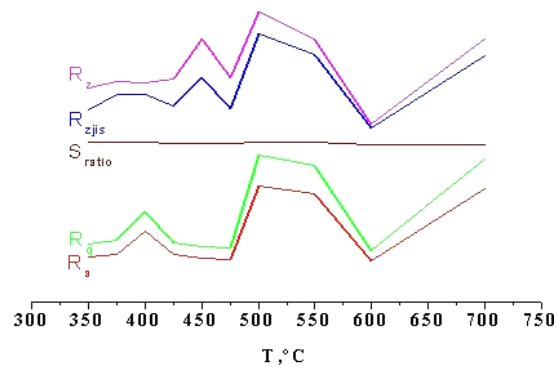


Рис. 6. Зависимости параметров R_a , R_q , R_{zjis} и R_z от температуры образца.

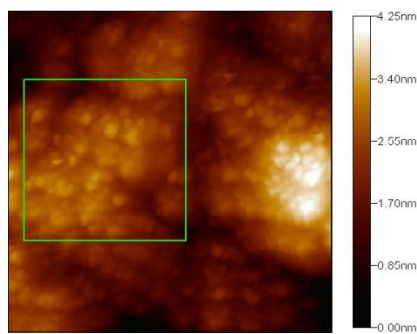


Рис. 7. СТМ-изображение поверхности АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температуре 700°C ($54,0 \times 54,0$ нм).

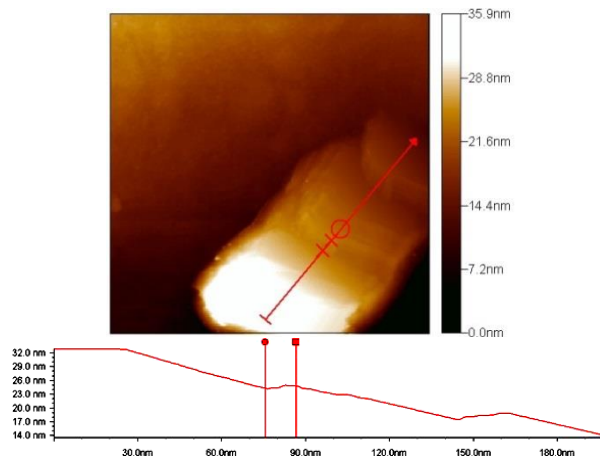


Рис. 8. СТМ-изображение формирования нанорельефа на поверхности АМС $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при температуре 700°C (270×270 нм).

Некоторые ступени террас получаются плоскими большой протяжённости. Такие образования описывают процесс образования нанокристаллов при 700°C. Весьма массивные кристаллы более 0,2 мкм при 700°C указывают на то, что процесс кристаллизации почти завершился.

4. ВЫВОДЫ

Методами сканирующей туннельной микроскопии атомного разрешения исследована субшероховатость поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$ при нагреве до 700°C. Установлены температурные зависимости параметров R_a , R_q , R_{zjs} и R_z . Наблюдается немонотонная зависимость параметров субшероховатости от температуры.

При температурах около 500°C наблюдается образование наноструктур правильной формы в виде стержней. По всей видимости, в условиях, далёких от равновесных, возможно образование иглоподобных нанокристаллов.

В условиях почти полной кристаллизации при 700°C наблюдаются террасные структуры при некотором уменьшении параметров шероховатости посредством образования практически ровных плоскостей более чем 200 нм. Определены количественные параметры шероховатости при температурных нагрузках от 350°C до 700°C: R_a , R_q , R_z , S_{ratio} .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, and S. A. Chizhik, *Trib. Int.*, **32**, No. 7: 379 (1999).
2. А. Г. Ильинский, Ю. В. Лепеева, В. Л. Карбовский, Г. М. Зелинская и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 2: 145 (2013).
3. В. Х. Касьяненко, В. Л. Карбовский, С. С. Смоляк, О. И. Слуховский и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 37 (2015).
4. В. Л. Карбовский, А. Г. Ильинский, В. Х. Касьяненко, О. И. Слуховский и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 7: 977 (2014).
5. M. I. Petrokovets, N. K. Myshkin, and S. A. Chizhik, *J. Frict. Wear*, **18**, No. 2: 7 (1997).
6. В. М. Кован, В. С. Корсаков, А. Г. Корсилова и др. *Основы технологии машиностроения* (Москва: Машиностроение: 1977), с. 116, 119.

REFERENCES

1. N. K. Myshkin, M. I. Petrokovets, and S. A. Chizhik, *Trib. Int.*, **32**, No. 7: 379 (1999).
2. O. G. Il'inskiij, Yu. V. Leppeeva, V. L. Karbivs'kyu, G. M. Zelinska,

- T. M. Khrystenko, S. S. Lugovskii, and A. M. Babenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 2: 145 (2013) (in Russian).
3. V. Kh. Kasiyanenko, V. L. Karbivskyy, S. S. Smolyak, O. I. Slukhovskyy, L. I. Karbovska, and V. K. Nosenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 37 (2015) (in Russian).
 4. V. L. Karbovskii, O. G. Ilinskyi, V. Kh. Kasiyanenko, O. I. Slukhovskyy, Yu. V. Lepeeva, L. I. Karbovska, A. I. Sobolev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 7: 977 (2014) (in Russian).
 5. M. I. Petrokovets, N. K. Myshkin, and S. A. Chizhik, *J. Frict. Wear*, **18**, No. 2: 7 (1997).
 6. V. M. Kovan, V. S. Korsakov, A. G. Korsilova et al., *Osnovy Tekhnologii Mashinostroeniya* [Manufacturing Engineering Science] (Moscow: Mashinostroenie: 1977), p. 116, 119 (in Russian).