

非晶 $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 合金的表面氧化^①

姜洪刚 王景唐 丁炳哲

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家实验室)

摘 要

利用俄歇电子能谱(AES)、X射线光电子谱(XPS)结合离子剥落研究了 $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 非晶合金的表面层状态。非晶 $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 合金无论是化学成分还是化学状态,表面层与体内存在明显差别。在表面层中,非晶合金主要构成元素 Ni 严重缺乏, Cr、O 则有相当层度的偏析富集。Ni 的化学状态在表面和体内都为单质状态,而 Cr 在表面层中则被完全氧化成 Cr_2O_3 。

关键词: 非晶合金 氧化 能谱-光电子谱-离子剥落研究

非晶合金作为一种新兴材料,以其在电学、磁学、机械以及化学等方面具有的优越性能,得到了广泛的研究。非晶合金是一种结构亚稳定材料,它的主要制备途径是快淬冷却。样品在制备过程中,由于冷却过程远离平衡态,以及样品表面与周围气氛直接接触发生反应,其表面层的成分和化学状态与体相有明显不同。这种表面与体相之间的差别直接影响非晶合金的性能。 Fe-Si-B 非晶合金系列中表面层与体内的差异得到了一定的研究^[1,2],而 Ni-P 非晶合金系列尚未见到这方面的报导。

非晶合金具有化学均匀性、无晶界等特征,在化学腐蚀和氧化领域比同成分的晶体合金具有更大的优越性^[3,4]。非晶合金的这种优势往往取决于其表面状态。实验^[5,6]证明,通过向非晶合金中添加一定量的金属元素可以有效地提高表面质量,因而,研究非晶合金中添加元素对表面的影响是进一步研究非晶合金化学和催化等性能的必要前提。本文研究了 Ni-P 系非晶合金加 Cr 后的表面状态。

1 实验方法

样品由同成分的母合金经铜单辊熔融快淬

制成,宽 3 mm、厚 20 μm ,经 X-射线衍射检查为非晶态。实验前样品在室温气氛下时效几年,选择样品亮面进行分析。

先将样品在丙酮液中进行超声清洗,然后逐个排列在金属块上形成一个 1 cm $\times$ 1 cm 的完整面供 X-射线光电子谱(XPS)分析。

表面分析采用法国 RIBER-LAS 系列多功能分析仪,可分别进行俄歇电子谱(AES)和 X-射线光电子谱(XPS)测试,其真空度小于 10^{-6} Pa, XPS 分析采用 $\text{Mg}(\text{K}_\alpha)$ 源,光电子能量为 1 253.6 eV,结合能参考 Fermi 能级。全范围扫描动能范围为 359~1 250 eV,步幅 0.1 eV,通能 14 eV,扫描速率 1/s。俄歇电子谱采用单能电子(3 eV)作为激发源,束斑和流强分别为 2 μm 和 0.7 μA ,深度剥离采用静态离子束,Ar 离子能量为 2.5 keV,剥离速率为 10 nm/min。

2 结果与讨论

为了得到元素沿表面层的浓度分布,采用 AES 结合离子束剥落的实验方法,由相对峰高法计算浓度。图 1 为实验所得到的不同原子沿表面层的浓度分布。样品经离子束剥离 2

^①于 1992 年 7 月 20 日收到

min 后, 氧化层基本消失, 对应的厚度为 20 nm。此氧化层被认为是由于样品制备过程中表面与环境的反应和后来在空气中的时效所致。

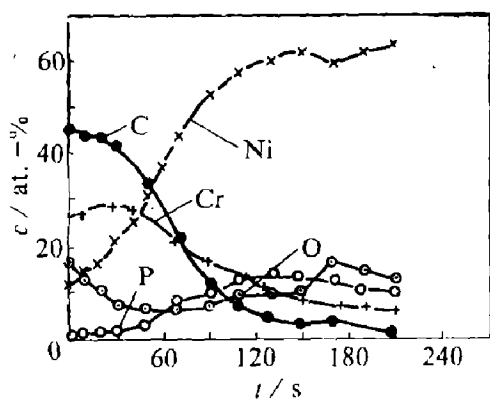


图1 原子沿表面层的浓度(c)分布
与离子束剥离时间(t)的关系

图1给出了所有元素沿表面层的分布, 氧明显在表面层中富集, 其最外表面的浓度高达 50 at.-%。Cr 也在表面层中富集。Ni 和 P 则相对贫乏, 它们在表面的化学成分远低于体内的, 然而 P 在最靠近氧化物下表面处有一定层度的富集, C 的浓度深度分布有些特殊, 除了表面有轻微的偏析外, 在氧化层下也有一个偏析层。

氧在表面层中的富集是由氧化、偏析和吸附所致, 但氧主要是以氧化状态 Cr_2O_3 存在, 这将在后面的 O_{1s} XPS 谱中得到验证。Cr 在表面的强烈氧化大大促进了表面层中氧的富集。Cr 的存在产生了一个高活性的表面, Cr 极易与氧发生反应。类金属元素 P 在氧化层下区域内富集, 它可能起着促进 Cr 元素向表面偏析的作用, 这种现象在 Fe-Si-B 系非晶合金中已有所发现^[2,7,8]。有限量的 C 也向表面偏析, 而且形成一个轻微 C 富集层, 和 P 相似, C 也在氧化层下富集, 它可能是另外一种促进 Cr 向自由表面偏析的元素。非晶合金表面层的化学状态采用 XPS 分析, 实验结果见图 2~6。对 Ni_{2p} XPS 谱(图 2), 在原始表面上, 没有 Ni 信号(谱线略), 表面 Ni 含量非常低。经过 3 min 剥离后, 在结合能为

852.4 eV 处有一金属 Ni 峰, 没发现别的 Ni 的化合物。剥离 7 min 后, Ni 仍呈单一的金属状态^[9]。

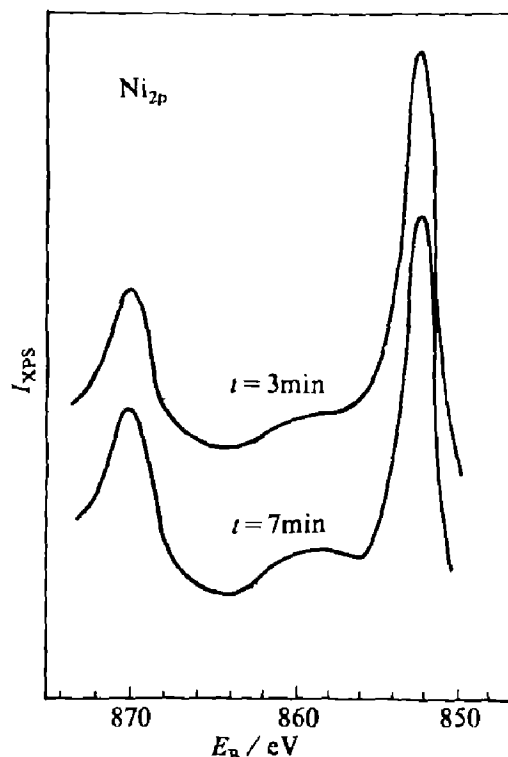


图2 Ni_{2p} 的 XPS 谱强度(I_{XPS})
与结合能(E_B)及剥离时间(t)的关系

Cr 的 $2p$ XPS 谱峰如图 3 所示。在原始表面上, 谱线上仅有一个峰, 与 Cr_2O_3 (576.7 eV) 相对应^[10], Cr 被完全氧化成 Cr^{+5} 价态。3 min 剥离后, Cr 的化学态与原始状态一致。表面经 7 min 剥离后, 除了有 Cr^{+5} 价态外, 在低结合能(574.0 eV)处又出现了一个峰, 经确认为金属 Cr 峰^[11] (574.0 eV), 而且金属 Cr 的含量与 Cr_2O_3 的含量相差不很悬殊。从以上的结果可以看出, Cr 的择优氧化非常明显, Ni 几乎没有被氧化。因而, 在 Ni-P 系非晶合金中加入适当的 Cr, 可以使表层和体内的 Ni 完全不被氧化。Cr 的加入, 本意是为了通过它在表面的氧化, 从而形成一个完美的表层钝化膜, 阻止氧和基体的大面积接触, 遏制氧化进行。然而, 表面形成的较厚的氧化层没有为 Cr 的这种作用提供证据, 这可能是由于非晶合金的表面质量较差不足以形成一个致

密的氧化钝化膜, 氧和基底元素仍可通过扩散进行交互反应。

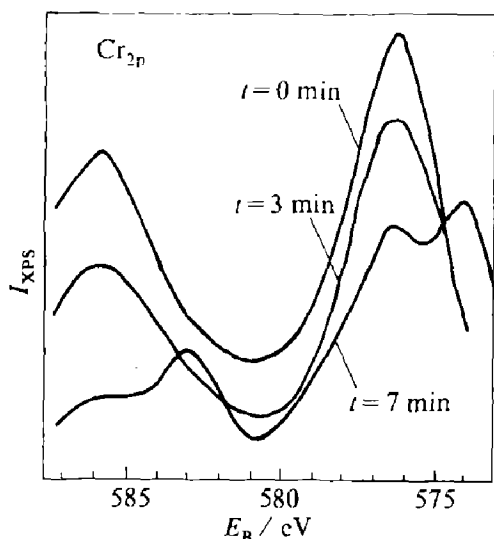


图3 Cr_{2p} 的 XPS 谱强度(I_{XPS})与离子束剥离时间(t)

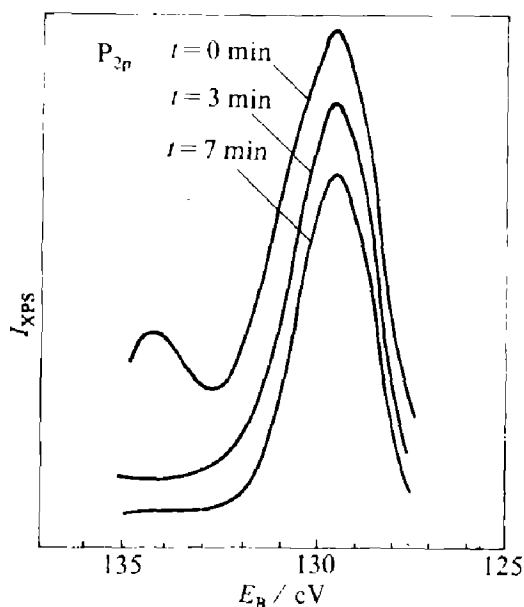


图4 P_{2p} 的 I_{XPS} 与 E_B 及 t 的关系

P_{2p} XPS 谱见图 4, 所有对应于不同剥离时间的三个曲线在 129.6 eV 处拥有一个共同峰, 此峰代表 P (129.45 eV) 或者 NiP (129.3 eV) 化学态^[12]。在原始表面上还有另外一个峰 (134.1 eV), 它反映了 P 的化合物 NaPO_4 的存在^[13]。经 3 min 和 7 min 剥离后, P 的存在状态仅为单质 P 或 NiP。

图 5 为 C_{1s} 的 XPS 谱, 在 284.6 eV 处的峰为石墨态。 O_{1s} 谱(图 6)只有一个单峰(530.1 eV), 以 Cr_2O_3 状态存在, 这表明别的状态的氧含量只是微量的, 这与前面氧化层的分析结果相吻合。表 1 中列出了实验中和文献中结合能的数据。

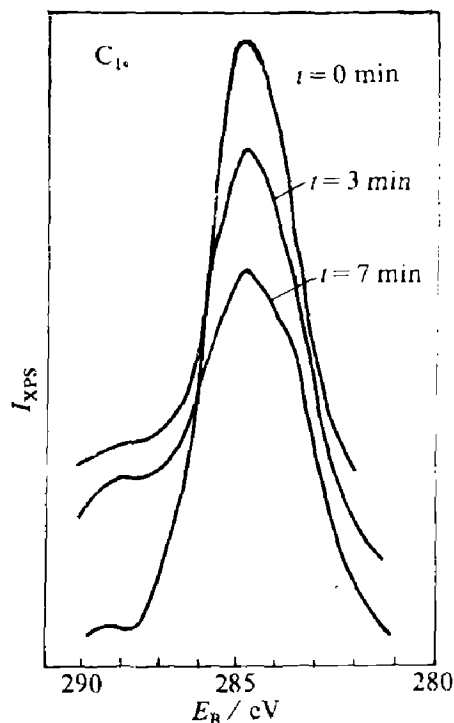


图5 C_{1s} 的 I_{XPS} 与 E_B 及 t 的关系

择优氧化在 $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 非晶合金中非常明显, Cr 与 O 有很强的亲和力, 很容易发生反应, 但 Ni, P 则对氧呈惰性, 本实验中连轻微的 Ni 氧化也未观察到。因而, Cr 加入 Ni-P 系非晶合金中明显改善了 Ni, P 的氧化特性。

Ni-P 非晶合金的原始氧化对其物理、机械和化学等方面的性能有着举足轻重的影响, 但这方面的工作还远没得到开展。相反 Fe-Si-B 系非晶合金的表面态研究已取得一

3 结论

(1) 俄歇电子能谱(AES)和 X-射线光电子谱(XPS)被用来研究 $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 非晶合金的表

面特征。无论是化学成分还是化学状态，表面与体内存在明显区别；

(2) P 和 C 在氧化层下的偏析对 Cr 的表面偏析有促进作用，同时 C 向表面的偏析被所生成的氧化层抑制；

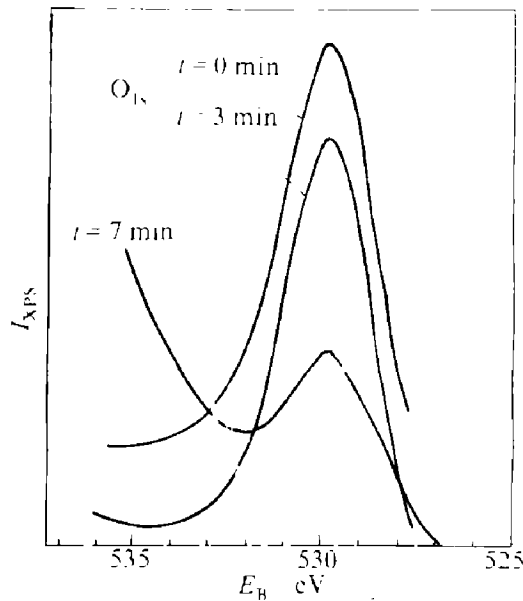


图6 O_{1s} 的 I_{XPS} 与 E_{B} 及 t 的关系

表1 本文实验及其它文献中的结合能(E_{B})的比较

化合物水平	结合能 E_{B} / eV		
	纯元素	氧化物	其它
$\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$			
本文结果	852.4		
金属 Ni	852.65 ^[9]		
$\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$			
本文结果	574.0	576.5	
金属 Cr	574.1 ^[11]		
Cr_2O_3		576.6 ^[10]	
$\text{P}2\text{p}_{3/2}$			
本文结果	129.6	134.1	
Ref.[10]的结果	129.45		
NiP			129.3 ^[12]
NaPO_3			134.1 ^[13]

(3) 实验所用样品氧化层厚度为 20 nm。此氧化层对非晶合金性能有很大影响；

(4) $\text{Ni}_{68}\text{P}_{18}\text{Cr}_{14}$ 非晶合金的表面层非常不

均匀。O、Cr 在表面严重富集，C 轻微富集，Ni、P 则相对缺乏；

(5) 与 Cr 比较，Ni 对氧化呈惰性，它由于 Cr 的择优氧化而呈单质状态，Ni 不向表层偏析。

本文的实验工作得到了王文皓、孙玉珍、宫延东老师的大力支持，在此谨表谢意。

参考文献

- 1 Kislaludi G, Lazar K, Schay Z, Gucci L. Appl Surface Sci. 1985, 24: 225.
- 2 Myhra S, Riviere C J, Welch L S. Applied surface science. 1968, 32: 156-172.
- 3 Diegle Ronald B. J of Non-Cryst Sol. 1984, 62: 601.
- 4 Wei, Gao, Cantor B. Acta Metall. 1988, 36 (8): 2291.
- 5 Naka M, Hashimoto K and Mosumoto T. J Non-Cryst Sol. 1978, 29: 61.
- 6 Hashimoto K, Naka M and Masumoto T. Inst Tohoku Univ. 1976, A26: 48.
- 7 Naka M, Hashimoto K and Masumoto T. Insts Tohoku Univ. 1977, A26: 283.
- 8 Myhra S, Riviere J C. J of Non-Cryst Sol. 1988, 99: 244.
- 9 Hillebrecht F U, Fuggle J C, Bennett P A and Zolnerek Z. Phys Rev. 1984, B27: 2174.
- 10 Mavel G, Escard J, Costa P and Castaing J. Surface Sci. 1973, 35: 109.
- 11 Cartier E, Bacr Y, Liard M and Guntherodt H J. J Phys 1980, F10: 21.
- 12 Domasherskaya E P, Terekhov V A, Uoai Ya A and Nefedov V I, et al. J Electron Spectrosc 1979, 16: 441.
- 13 Pelavin M, Hendrickson, D N, Hollander J M and Jolly W L. J Phys Chem. 1970, 74: 116.
- 14 Allen G C, Colis M T, Hooper A J and Tucker P M. J Chem Soc (Dallon). 1973, 1675.