Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии
им. И.П. Бардина
Институт металлофизики и функциональных материалов

УДК 539.211; 543.42; 621.793

На правах рукописи

Дмитрий Львович Вайнштейн

Разработка метода анализа протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов (EELFS) для определения атомной структуры поверхности

01.04.07 — физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель — к.т.н. А.И. Ковалев

Москва, 2000

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ **3**

1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ **9**

1.1. Оценка атомной структуры на поверхности методом LEED. Основные ограничения метода. 10
1.2. Сканирующий туннельный микроскоп. 10
1.3. Механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на электронных спектрах вблизи фотоэлектронных линий. Экспериментальные сложности, возникшие при первых реализациях метода EELFS. 11

2. МЕТОДИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ ОБ АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ. **17**

2.1. Физические основы и преимущества разрабатываемого метода EELFS/EELFAS при исследовании поверхности. 17
2.2. Анализ влияния различных факторов на чувствительность и точность метода. 20
2.2.1. Плазмоны *22*
2.2.2. Спектр неупруго рассеянных электронов и аппаратные искажения спектра *23*
2.2.3. Влияние случайных погрешностей (шумов) *26*
2.2.4. Влияние разрешения спектрометра по энергии на качество определения параметров атомной структуры поверхности. *30*
2.3. Корректность результатов EELFS и разрешение межатомных расстояний. 32

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EELFS ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ В СТАЛЯХ **35**

3.1. Материалы и методика исследований. 35
3.2. Результаты исследований. 36

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EELFS ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЛОТРОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА **41**

4.1. Материалы и методика исследований 42
4.2. Результаты исследований 44
4.2.1. Алмазоподобные углеродные покрытия на углеродном волокне. *44*
4.2.2. Аморфные водородсодержащие углеродные пленки (α-C:H) *49*

5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EELFS ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗНОСА РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ УПРОЧНЕННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ ИЗНОСОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ. **55**

5.1. Материалы и методика исследований. 56
5.2. Термодинамические основы процессов самоорганизации. 58
5.3. Результаты исследований. 63
5.3.1. Исследование износостойкости инструментальных материалов. *63*
5.3.2. Исследование изменения химического и фазового составов контактной поверхности инструмента при его износе. *65*
5.4. Результаты испытаний концевых фрез. 79

6. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ПО ДАННЫМ EELFS **81**

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ **87**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ **90**

Введение

Цель работы.

Разработка метода определения межатомных расстояний в поверхностных слоях толщиной несколько атомов с использованием электронного спектрометра.

Актуальность работы.

В настоящее время в связи с бурным развитием таких отраслей науки и техники, как физика твердого тела, физика и химия полупроводников, металлургия, вычислительная и радиотехника, возникают задачи по созданию материалов с особыми свойствами и разработке новых тонких физических методов их исследования. В различных отраслях техники все большее значение приобретают технологии обработки поверхности для обеспечения нужных эксплуатационных свойств материалов, как традиционные (химико-термическая обработка, ТВЧ-закалка), так и новые (лазерное и электронное облучение, плазменное напыление, ионная имплантация и др.). Поэтому все большее внимание исследователей обращено на изучение явлений, происходящих на внешних и внутренних поверхностях раздела, с целью разработки новых методов поверхностной обработки, оптимизации технологии и контроля качества продукции.

В связи с этим среди методов исследования физических и химических свойств твердых тел все более важное место занимают различные методы исследования поверхности. Эти методы основаны на взаимодействии первичного излучения с веществом и регистрации вторичного излучения. В качестве первичного излучения, а также источника информации об объекте может быть использовано электромагнитное излучение с различной длиной волны, ускоренные до различной энергии электроны или ионы. Соответственно большое количество комбинаций первичного и регистрируемого излучений является основой для создания широкого

спектра методов исследования поверхности. Для различных методов электронной спектроскопии информацию об объекте получают при анализе энергетического спектра электронов, излученных образцом под действием первичного источника энергии. В качестве первичного источника может использоваться мягкое рентгеновское излучение (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия — РФС (XPS), ЭСХА (ESCA)), ультрафиолетовое излучение (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия — УФС (UPS)), первичные электроны с различной энергией (спектроскопия Оже-электронов — ОЭС (AES)). Основным достоинством этих методов является получение информации о составе и структуре объекта из очень тонких (порядка нескольких атомов) поверхностных слоев, что часто делает эти методы незаменимыми, несмотря на весьма высокую стоимость исследований из-за применения дорогостоящей аппаратуры и высокой квалификации проводящих исследования специалистов.

Современные спектрометры позволяют проводить комплексные исследования поверхности твердых тел в одной рабочей камере, оснащенной различными источниками и анализаторами.

Традиционные методы исследования атомно-кристаллической структуры твердых тел дают информацию о структуре слишком толстых слоев. Специальные методы, позволяющие получить информацию от нескольких атомных слоев, либо малодоступны и **крайне** дорогостоящи (модификация EXAFS для исследования поверхности — SEXAFS), либо дают неоднозначные в трактовке результаты для систем, содержащих более 3 сортов атомов на поверхности (LEED, различные варианты сканирующей туннельной микроскопии).

В середине 80-х годов в публикациях ряда групп электронной спектроскопии была показана возможность извлечения информации о межатомных расстояниях в слоях толщиной несколько атомов из электронных спектров путем их математической обработки. Привлекательность такого подхода вполне очевидна: анализируемая глубина — несколько атомных слоев, не требуется специального дооснащения спектрометра. Применение компьютерной обработки регистрируемых сигналов и автоматического управления экспериментом не только позволяет повысить качество экспериментальных данных и избавить исследователя от рутинной работы, но и является основой для новейших методов определения параметров атомной структуры поверхности.

Следует отметить, что реализация подобных методов в других научных коллективах не достигла к настоящему времени достаточно надежных и воспроизводимых результатов, хотя эти попытки не прекращаются [1]. Вероятно, это связано с неудачей при построении алгоритма, выделяющего структурную информацию из спектра неупругих потерь, а также вынужденно неоптимальными режимами регистрации спектра. Более подробно подходы этих коллективов и автора настоящей работы будут проанализированы в 1 и 2 главе.

Научная новизна.

1 В данной работе была **впервые** предложен единый физический механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на спектрах потерь энергии электронов и разработана подробная методика определения межатомных расстояний и положения атомов на поверхности твердых тел методом EELFS, а также разработаны оригинальный алгоритм и компьютерная система сбора и обработки данных, позволяющая с превосходным качеством и

воспроизводимостью результатов определять положение атомов в решетке и межатомные расстояния на поверхности. Качество результатов (точность, разрешение) не имеет аналогов в литературе благодаря следующим оригинальным подходам.

1.1 В качестве источника информации об атомной структуре поверхности используется спектр неупругих потерь вблизи **любого** пика на электронном спектре (упруго рассеянных электронов, фотоэлектронов, Оже).

1.2 В отличие от других работ, спектр записывается в интегральном виде N(E), что позволяет избежать неоднозначностей, связанных с построением огибающей при одно- или двухкратном дифференцировании.

2 Установлено, что метод EELFS способен определять позиции атомов водорода на поверхности твердых тел, что крайне сложно либо недоступно другим методам анализа атомной структуры поверхности. Применение метода EELFS при исследовании алмазоподобных углеродных пленок позволило с высокой чувствительностью определить длины связей C—H и C—C различных типов (sp^3, sp^2, sp).

3 Метод EELFS апробирован в металлофизических исследованиях; только с его помощью **впервые** удалось установить физическую природу следующих явлений:

3.1 При многокомпонентной зернограничной адсорбции в сталях и сплавах на основе железа углерод и азот в сегрегациях занимают позиции внедрения, а сера и фосфор — позиции замещения. Это позволяет

трактовать механизм конкурентной адсорбции примесей как "энергетическую и кинетическую конкуренцию".

3.2 Повышение износостойкости режущего инструмента, изготовленного из компактированных порошковых материалов и с многослойным комплексным покрытием, связано с тем, что при его эксплуатации на его поверхности образуются неравновесные динамически устойчивые аморфные пленки кислородсодержащих фаз, улучшающие трибологические характеристики поверхности.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработан новый метод анализа атомной структуры в тонких поверхностных слоях, дающий возможность определять расстояния между определенными атомами в слоях толщиной до 1,2 нм, в том числе в системах, содержащих более 3 сортов атомов.

2. Разработанный в диссертационной работе метод не требует для своей реализации дополнительного оборудования и может быть реализован на **любом** электронном спектрометре.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка метода определения межатомных расстояний на поверхности в пределах нескольких координационных сфер путем Фурье-анализа протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов.

2. Доказательства корректности и воспроизводимости результатов, получаемых этим методом.

3. Некоторые результаты, касающиеся фундаментальных явлений физики твердого тела, полученные с помощью метода EELFS.

Методика исследования.

Все спектроскопические исследования, приведенные в настоящей работе, выполнялись на спектрометре ESCALAB MK-2 (Vacuum Generators, UK). Этот спектрометр оборудован электронной пушкой LEG200, рентгеновским источником с монохроматором (Al анод, $E_{h\nu}$=1468 эВ), немонохроматизированным рентгеновским источником пушкой двойным Al-Mg анодом ($E_{h\nu\ Al}$=1468 эВ и $E_{h\nu\ Mg}$=1253 эВ), пушкой монохроматизированных медленных электронов (ускоряющее напряжение до 100 В, полуширина упругого пика 17 мэВ), ионной пушкой AG6, анализатором энергии электронов типа “полусферический конденсатор” и анализатором массы ионов квадрупольного типа SQ300. Имеются приспособления для нагрева/охлаждения образцов в интервале температур 77÷923 К. В подготовительной камере спектрометра установлены: пушка для ионной очистки, механический скрепер, устройство для разрушения образцов в вакууме, в т.ч. при пониженных температурах (до температуры жидкого азота).

Растровая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный микроанализ проводились на микроскопе JSM-U3, оборудованном 2-кристальным длиноволновым рентгеновским спектрометром.

Программное обеспечение системы сбора и обработки данных EELFS реализовано на компьютерах HP-85 (накопление сигнала) и IBM PC (обработка данных). Средства разработки программ — интерпретатор BASIC HP-85, Microsoft BASIC Compiler 7.0 (DOS).

1. Анализ существующих методов изучения атомной структуры твердых тел

Как правило, методы изучения атомной, в том числе кристаллической, структуры твердых тел (и, в некоторых случаях, жидкостей) используют явление дифракции или интерференции излучения на атомах вещества. Так как характерные размеры структуры составляют десятые доли нанометра, используется излучение со сравнимой длиной волны: рентгеновы лучи (различные методы рентгеноструктурного анализа, анализ картины диффузного рассеяния рентгеновых лучей, EXAFS), ускоренные электроны (электронография на просвет и отражение, дифракция медленных электронов LEED, который обсуждается ниже; к ним относится и разрабатываемый в данной работе метод анализа протяженной тонкой структуры спектра потерь энергии электронов EELFS), нейтроны (нейтронография) и т.д. В большей части эти методы анализируют относительно большой, на толщину не менее нескольких микрометров, объем вещества (при исследовании как на просвет, так и на отражение). Тонкие поверхностные слои толщиной несколько атомов могут быть проанализированы только с помощью LEED и EELFS.

Электронная микроскопия прямого разрешения требует специального оборудования — сканирующий электронный микроскоп с диаметром фокусного пятна около 2 Å. Это уникальный и крайне дорогой прибор.

Сверхвысоковольтный электронный просвечивающий микроскоп - радиус сферы Эвальда равен практически ∞, при облучении электронограммы лазером восстанавливается голограмма кристаллической решетки с увеличением, равным $\lambda_{лаз}/\lambda_{элек}$.

1.1. Оценка атомной структуры на поверхности методом LEED. Основные ограничения метода.

Метод дифракции медленных электронов LEED (Low Energy Electrons Diffraction) является основным методом определения параметров кристаллической структуры тонких поверхностных слоев. Устройства LEED или комбинированные LEED-Оже размещают в рабочих камерах электронных спектрометров. Они работают в условиях сверхвысокого вакуума порядка 10^{-9} Торр. Малая энергия первичных электронов и, соответственно, малая глубина выхода дифрагированных электронов позволяет получать картину дифракции только от нескольких атомных слоев, находящихся вблизи поверхности образца.

К недостаткам этого метода можно отнести большие габариты устройства LEED, особенно части, работающей в вакууме, что вызывает определенные трудности при монтаже устройства в рабочей камере спектрометра и расположение в ней других источников и анализаторов. Другим недостатком этого метода, вытекающим из природы анализируемого сигнала и регистрации дифракционной картины на флюоресцирующий экран, является сложность или невозможность идентификации типов атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, в частности, атрибутировать позиции внедрения или замещения в сегрегациях примесных атомов на поверхности. **Эта задача может быть решена только методом EELFS, который разрабатывается в данной диссертации (см. главу 3).**

1.2. Сканирующий туннельный микроскоп.

Метод *сканирующей туннельной микроскопии*, и крайне схожий метод *атомно-силовой микроскопии* (обобщенное название — сканирующая силовая микроскопия) [2], позволяющие добиться прямого разрешения атомов на поверхности, бурно

развивались последнее десятилетие. Эти и схожие по реализации более новые методы благодаря относительно низкой стоимости оборудования.

Регистрация топографии поверхности и, соответственно, позиций атомов в данном методе основана на измерении электронной плотности. Вследствие этого интерпретация картины в случае одновременного присутствия на поверхности более трех типов атомов не является однозначной. Проблемы ассоциации позиций атомов на поверхности с картиной сканирования возрастают при наличии ковалентной составляющей в связях атомов на поверхности в связи с перераспределением электронной плотности.

1.3. Механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на электронных спектрах вблизи фотоэлектронных линий. Экспериментальные сложности, возникшие при первых реализациях метода EELFS.

В середине 80-х годов было обнаружено, что вблизи линий на электронных спектрах (упруго рассеянных электронов, характеристических линий — край поглощения, фотоэлектронные и Оже-линии) возникает модуляция спектров неупруго рассеянных электронов, связанная с интерференционными эффектами. Так, в [3] были представлены спектры потерь энергии низкоэнергетических электронов от плоскости (110) монокристалла Ni. Было показано, что картина спектра потерь вблизи упругой линии (E_0=3.4 — 4.2 эВ) менялась в зависимости от угла Θ и E_0, что позволило сделать вывод о связи этого спектра с кристаллической структурой.

В работах [4, 5, 6] был предложен механизм модуляции спектра неупругого рассеяния электронов вблизи фотоэлектронных линий (линий края поглощения), связанный с атомной структурой образца и аналогичный EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectrum — тонкая структура протяженного спектра

поглощения рентгеновых лучей). По аналогии с EXAFS этот новый метод изучения атомной структуры был назван EELFS (Electron Energy Losses Fine Structure Spectrum — тонкая структура спектра потерь энергии электронов).

На Рис. 1-1 показана схема возникновения структурно-зависимых модуляций спектра вблизи края поглощения в методах EXAFS и EELFS в зависимости от длины

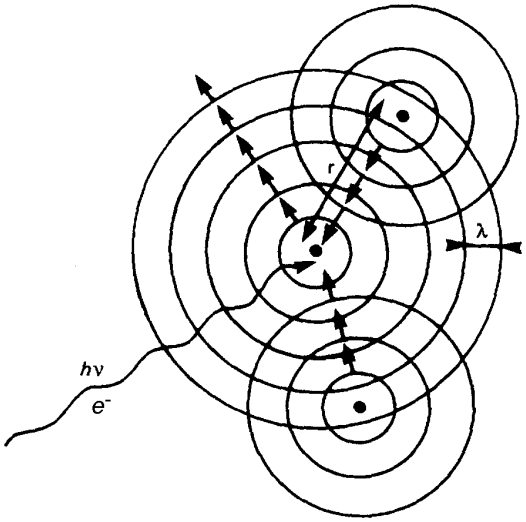


Рис. 1-1 Механизм возникновения модуляций на спектре в методах EXAFS и EELFS.

волны (или, что эквивалентно, волнового числа) электрона и расстояния между центральным и окружающими атомами.

В отличие от электронов, эмитированных вследствие взаимодействия с квантом рентгеновского излучения, при электронном облучении вещества энергия первичных электронов может передаваться электрону внутренних оболочек атомов частично, что обеспечивает непрерывный спектр энергий электронов, покинувших атом. Вследствие волновой природы, эти электроны взаимодействуют с ближайшим окружением, и в зависимости от волнового числа и расстояния между атомами с большей или меньшей вероятностью покидают образец. Предельные случаи — резонанс и антирезонанс стоячей электронной волны между атомом-источником и

атомами его ближайшего окружения — определяются одновременно волновым числом электрона и расстоянием между атомами. Как результат, вследствие изменения вероятности выхода электронов с различным волновым числом (или с различной энергией), происходит модуляция интенсивности спектра неупругих потерь, связанная с особенностями ближнего порядка.

Такая модуляция спектра (на 1—5 % от высоты исходного пика по амплитуде) со значимым соотношением "сигнал-шум" наблюдается на расстоянии до 250 - 300 эВ от исходного пика.

Аналогично методу EXAFS, модуляция, обусловленная интерференцией электронных волн на атомах, окружающих центр эмиссии, описывается уравнением

$$\chi(k) = (-1)^l \cdot \sum_j \frac{N_j \cdot e^{-2\sigma_j^2 \cdot k^2}}{kR_j^2} \cdot e^{-2R_j/\lambda(k)} \cdot A_j(k,\pi) \cdot \sin\left[2kR_j + \varphi_j(k)\right] \qquad (1\text{-}1)$$

где R_j - расстояние между центрами эмиссии и рассеяния, N_j - координационное число, A_j (k, π) -амплитуда обратного рассеяния, $\varphi_j(k)$ - сдвиг фазы электронной волны в процессе рассеяния, σ_j - поправка на тепловые колебания атомов в решетке, λ(k) - глубина выхода электронов, l = 1 или 2.

Такая модуляция спектра (на 1—5 % от высоты исходного пика по амплитуде) со значимым соотношением "сигнал-шум" наблюдается на расстоянии до 250 - 300 эВ от исходного пика.

В работах [5, 6] и др. был показан путь определения межатомных расстояний с помощью Фурье-анализа спектра потерь энергии электронов для ряда эталонных материалов. В качестве эталонов использовались определенные

кристаллографические плоскости монокристаллов кремния, меди и т.д. Межатомные расстояния с приемлемой точностью определялись для 1-й и 2-й координационных сфер.

Главную сложность при реализации метода EELFS представляло определние алгоритма выделения относительно слабых структурно-зависимых осцилляций из спектра потерь энергии электронов, который содержит сам пик-источник и нелинейное "крыло" спектра неупругих электронов. Кроме того, встречаются аппаратные искажения спектра, связанные с настройками анализатора.

В работах исследовательских групп, занимавшихся реализацией метода EELFS, предлагался следующий подход к проблеме выделения из спектра информации об атомно-кристаллической структуре. Для избавления от “медленного”, по сравнению со структурными осцилляциями спектра, фона (см. раздел 2.2.2) использовали для анализа первую ($\frac{dN}{dE}$) или даже вторую ($\frac{d^2N}{d^2E}$) производную спектра. К этому фону могут быть отнесены как аппаратные искажения спектра, так и в значительной степени “крыло” неупругих электронов. После преобразования Фурье строится огибающая, ее максимумы дают информацию о межатомных расстояниях. Дифференцирование проводят аппаратно. Для получения второй производной включали два блока дифференцирования последовательно.[1]

Несмотря на кажущуюся привлекательность и простоту, такой подход имеет существенные отрицательные черты.

[1] Блок дифференцирования сигнала от энергетического детектора спектрометра является стандартным приспособлением и применяется при Оже-спектроскопии.

Во-первых, требуется второй блок дифференцирования, не входящий в стандартный комплект спектрометра. Во-вторых, известно, что при дифференцировании сигнала высокочастотная составляющая усиливается. Это ведет к резкому росту влияния шума при двойном дифференцировании и, в конечном итоге, может оказывать негативное влияние на качество Фурье-трансформанты. Для компенсации влияния случайных погрешностей приходится увеличивать время накопления сигнала и применять б**о**льшую постоянную времени. Первое приводит к очень большой длительности эксперимента (до нескольких часов) с вероятностью загрязнения исследуемой поверхности даже в сверхвысоком вакууме, а второе — к снижению разрешения спектра.

Во-вторых, разрешение огибающей определяется частотой осцилляций получаемой Фурье-трансформанты, и точность определения межатомных расстояний при этом не превышает ±0,5 Å.

В-третьих, при однократном и, тем более, двукратном дифференцировании информацию о межатомных расстояниях можно получить, только используя огибающую, что вносит дополнительные погрешности и трудности интерпретации результатов. Подобный подход в принципе не позволяет получать данные о координационном числе в соответствующих координационных сферах.

В связи с тем, что вышеназванные трудности не были преодолены, в ряде последних работ М. де Кресчензи и др. [7] был предложен другой физический механизм возникновения структурно-зависимых модуляций электронного спектра, возникающий при энергиях **выше** характеристического Оже-пика. Однако сечение выхода этого процесса оказалось на несколько порядков меньше, чем у используемого в данной работе, что, в свою очередь, породило новые

экспериментальные проблемы. Кроме того, этот механизм абсолютно неприменим при использовании в пика упругих электронов качестве первичного: выше этого пика **никаких** структурно-зависимых осцилляций не существует.

Вследствие вышеупомянутых сложностей воспроизводимость результатов при записи спектра в дифференциальной форме неудовлетворительна, и работы по развитию и применению метода EELFS были этими командами практически прекращены.

Вышеупомянутые экспериментальные сложности были успешно преодолены в данной работе благодаря регистрации электронного спектра в интегральной форме N(E) с последующей математической фильтрацией структурно-зависимых осцилляций. Сглаживание сигнала для уменьшения влияния случайных погрешностей производилось по оригинальному алгоритму, что позволило несколько сократить время накопления сигнала и улучшить качество получаемых Фурье-трансформант. Подробно эти методики, позволившие добиться хорошего качества и воспроизводимости результатов, описаны в главе 2.

2. Методика извлечения информации об атомной структуре поверхности из электронных спектров.

2.1. Физические основы и преимущества разрабатываемого метода EELFS/EELFAS при исследовании поверхности

В развитие описанных в разделе 1.3 подходов, в работе автора диссертации [15] **предложен следующий физический механизм возникновения модуляций электронного спектра,** связанных с кристаллической структурой. Известно [8], что ниже пиков на электронном спектре возникает фон неупруго рассеянных электронов. Механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций спектра неупругих потерь близок к механизму EXAFS с теми отличиями, что:

непрерывный спектр первичного излучения в методе EELFS возникает непосредственно в образце;

этот спектр немонотонен по энергии, имеет определенный характер затухания $I = f(E - E_0)$, где E_0 — энергия первичных электронов.

Автором данной работы установлено, что структурно-зависимые осцилляции по механизму, аналогичному описанному в разделе 1.3, возникают также вблизи линий упругих электронов и Оже-линий.

Эти осцилляции также описываются уравнением (1-1).

Используя в качестве опорной характеристическую линию (Оже или фотоэлектронную), получаем картину ближайшего окружения атомов заданного сорта. При использовании линии упруго рассеянных электронов получаем

усредненную картину межатомных расстояний, когда в качестве центрального может выступать любой атом в анализируемом объеме.

Следует отметить, что, в отличие от методов рентгеновского диффузного рассеяния и EXAFS, параметры A_j (k, π) и $\varphi_j(k)$ для рассеивающихся электронов в методе EELFS не определены к настоящему времени. У автора есть определенная уверенность, что эти величины зависит не только от типа атома — рассеивающего центра, но и его окружения другими атомами. Вследствие этого определение координационных чисел методом EELFS в настоящее время невозможно, а неопределенная величина фазового сдвига вызывает некоторую систематическую погрешность[2] в определении межатомных расстояний.

Таким образом, перспектива развития данного метода (вне рамок настоящей работы) состоит в вычислении атомных функций рассеяния и величин фазовых сдвигов для различных атомов и значений волнового числа методом SCF X_α. Определение этих величин позволит повысить точность и информативность получаемых результатов, вплотную приблизив возможности рассматриваемого в данной работе метода к EXAFS.

Для определения длин межатомных связей в ближайших координационных сферах (усредненных и парциальных функций радиального распределения) применяется Фурье-анализ амплитудной модуляции тонкой структуры спектра потерь энергии электронов вида:

$$F(R)=\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k)\cdot k^n \cdot W(k)\cdot e^{-2ikR}dk \qquad (2\text{-}1)$$

[2] Величина фазового сдвига, как показали исследования автора (см. раздел 2.3) вносит достаточно малые погрешности в определяемые межатомные расстояния.

где $\chi(k)$ соответствует модулированной тонкой структуре, k_{min} и k_{max} - начальное и конечное значения k для анализируемого спектра, k^n - весовой фактор ($1 \leq n \leq 3$), W(k) - функция окна. Теоретические основы этого анализа аналогичны изложенным в [4, 9].

Таким образом, метод EELFS/EELFAS (различающиеся источником возбуждения неупруго рассеянных электронов: поток первичных электронов и Оже-линия, соответственно; в дальнейшем в большинстве случаев будет использоваться название EELFS) **позволяет определять межатомные расстояния в поверхностных слоях толщиной в несколько атомов. Он основан на анализе протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов при их рассеянии. Аналогично спектрам EXAFS (с учетом замены рентгеновых лучей на электроны), электронные спектры несут информацию о параметрах ближайшего окружения атомов на поверхности в области действия первичного пучка.**

Как показали исследования автора, методы EELFS и EELFAS позволяют успешно определять межатомные расстояния в пределах 3 — 4 координационных сфер с точностью не хуже ±0.02 нм. Как правило, во всех работах автора при исследовании атомной структуры поверхности образца эти два метода используются совместно, позволяя изучать усредненную картину ближайшего атомного окружения и окружение атомов заданных элементов. Для последнего автором наиболее часто используются в качестве первичного сигнала Оже-линии соответствующих элементов. **Этот подход, позволяющий определять набор расстояний между**

определенными типами атомов в сложной системе (парные корреляционные функции), также является оригинальным.

В настоящей работе **впервые проведено систематическое исследование атомной структуры поверхности различных объектов** с использованием в качестве источника сигнала линий электронного спектра различной природы: линии упруго рассеянных электронов, Оже-линии, линии внутренних уровней РФС. При этом основное требование, предъявляемое к линии-источнику — отсутствие линий-сателлитов (синглет), так как в случае дублета (и, тем более, триплета) учесть влияние каждой линии на результирующую тонкую структуру становится практически неразрешимой задачей.

2.2. Анализ влияния различных факторов на чувствительность и точность метода.

В процессе регистрации спектров в результирующую картину включаются случайные и систематические погрешности различной природы, в той или иной степени влияющие на качество определения параметров атомной структуры по данным электронной спектроскопии. К ним относятся:

— пики плазмонных потерь;

— нелинейные искажения спектра, возникающие из-за неравномерного фона неупруго рассеянных электронов;

— случайные погрешности (шумы);

— энергетическое разрешение спектрометра.

На *Рис. 2-1* представлен типичный вид спектра потерь энергии электронов вблизи упругого пика с выделенной областью структурно-зависимых осцилляций. Наклонный ход линии, хорошо видный на нижнем рисунке, связан с настройками анализатора.

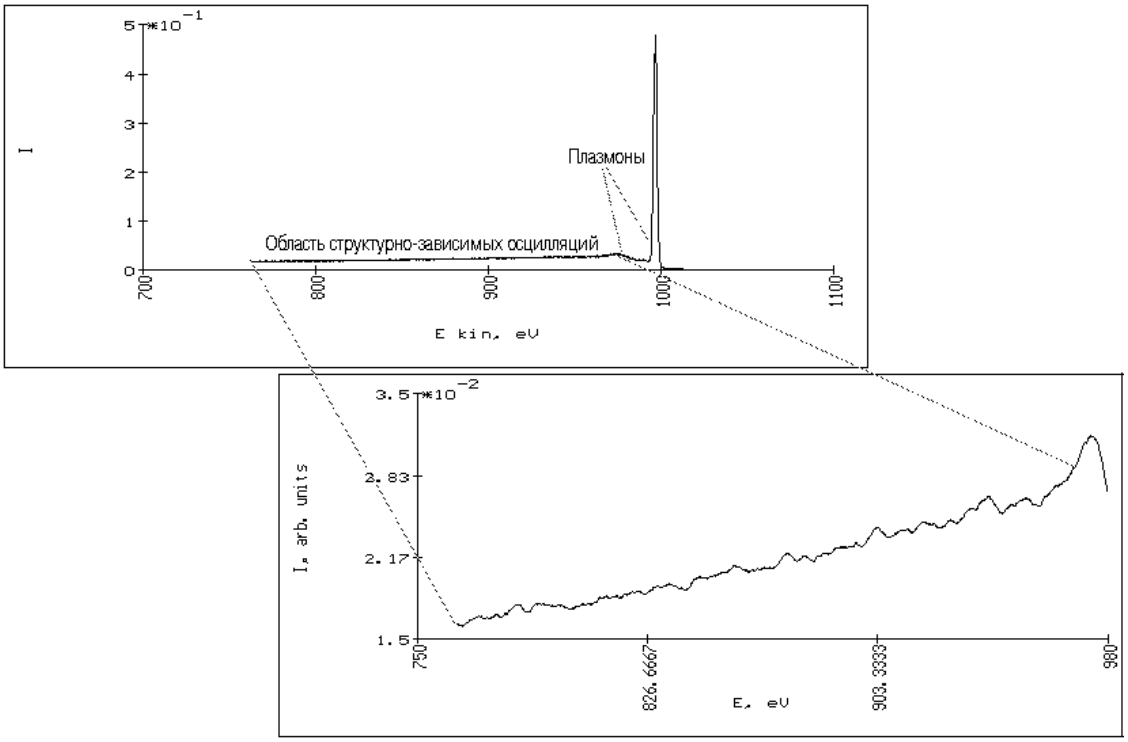


Рис. 2-1. Вид спектра потерь энергии электронов вблизи упругого пика.

Ниже будет рассмотрено влияние перечисленных выше источников погрешностей спектральных данных и методики их компенсации при записи спектра и его последующей обработке.

2.2.1. Плазмоны

Пики плазмонов, обусловленные потерями энергии в объеме образца, наблюдаются на электронных спектрах при энергиях, кратных [9]:

$$h\varpi(K)=25.5\left(\frac{\rho(n,x)}{A+X}\right)^{0.5}+1.06\cdot10^{15}\cdot K^{2}\cdot E_{F}+... \qquad (2\text{-}2)$$

где ρ — плотность, г/см^3; (n, x) равно (n-x) при ионной связи, (n+x) при протонной связи и n при атомной связи; K — волновой вектор, см$^{-1}$; E_F — энергия Ферми, эВ; n — электронная плотность, A — атомная масса.

В меньшей степени возникают поверхностные плазмоны при энергиях, соответствующих частотам $\omega_p/\sqrt{2}$. Эти потери вызваны коллективными продольными колебаниями электронов вблизи поверхности раздела сред и возникают при прохождении электроном поверхности кристалла.

Можно положить, что плазмоны возникают при E_p > 14 эВ, т.е. практически всегда, когда проводятся исследования методом EELFS. Поскольку они существенно модулируют спектр неупругих электронов в полосе до ≈30 эВ от первичного пика, в функцию F(R) вносятся искажения, не связанные с атомной структурой. Для исключения этого влияния плазмонных пиков в (2-1) применяется такая функция окна W(k), чтобы максимально подавить влияние этих искажений. Наиболее часто автор использует функцию окна следующего вида:

$$W(k)=\begin{cases}0, k<0.5\\ 1, k\geq 0.5\end{cases} \qquad (2\text{-}3)$$

2.2.2. Спектр неупруго рассеянных электронов и аппаратные искажения спектра

Для анализа спектра потерь энергии электронов методом EELFS необходимо из исходного спектра, содержащего исходный пик и спектр неупругих потерь, выделить информацию, содержащую только нормализованную модуляцию спектра неупругих потерь, т.е. вычесть исходный пик и “крыло”. Для этого производится численный синтез пика с “крылом” неупруго рассеянных электронов по методике, изложенной в [10].

Исходный пик хорошо описывается смешанной функцией Гаусса-Лоренца, которую удобно представить в виде:

$$f(x) = \frac{H_{\max}}{(1 + M(x - x_0)^2/\beta^2)\cdot\exp((1-M)(\ln 2(x - x_0)^2)/\beta^2)} \tag{2-4}$$

где H_{max} — высота пика, x_0 — положение центра пика, β — параметр, приблизительно равный 1/2 ширины пика на полувысоте. В процессе вычислений значение β уточняется по итерационной процедуре. Величина M определяет степень смешения и находится в интервале от 0 для чисто гауссова пика до 1 для лоренциана.

Аппроксимация проводится итерационно методом Ньютона с уточнением параметров H_{max}, x_0, β, M. Качество аппроксимированных кривых оценивается по взвешенному параметру χ^2, определяемому согласно выражению:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot (y_i - f(x_i, q))^2 , \tag{2-5}$$

где y_i — значение экспериментальной функции в точке $x = x_i$, $f(x_i, q)$ — аппроксимирующая функция, q — параметры аппроксимации, n — число точек на

аппроксимируемом участке спектра, w_i — весовая функция, равная в данном случае y_i^{-1} для приведения параметра χ^2 к статистическому значению χ^2.

Величина χ^2, или, точнее, разность $\Delta\chi^2$ между различными аппроксимациями одинаковых данных, представляет собой статистическую информацию о “качестве аппроксимации”.

Пик аппроксимируется по его части со стороны б**о**льших энергий. Для хорошей аппроксимации пика регистрацию спектра желательно производить так, чтобы в область перед пиком (“пьедестал”) входило не менее 20 точек.

Функция, описывающая пик с “крылом” неупругих потерь, может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} Y &= H(GL + (1 - GL))T \\ T &= TM \cdot CT + (1 - TM) \cdot \exp(-D_x \cdot ET) \end{aligned} \qquad (2\text{-}6)$$

где функция GL описывает сам пик в соответствии с выражением (2-4), TM — коэффициент смешивания, CT — постоянный коэффициент, ET — экспоненциальный коэффициент.

Для определения параметров, описывающих пик, в данной работе используется метод Гаусса-Ньютона, в котором требование минимума χ^2 приводит к уравнениям

$$0 = \frac{\partial\chi^2}{\partial q_i} = -2\sum_r w_r\left[y_r - f(x_r, q)\right]\left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\right)_{x=x_r}; \qquad (2\text{-}7)$$

всего имеется k уравнений, где k — количество параметров q. Эта система уравнений решается итерационно:

$$q_i^j = q_i^{j-1} + \delta_i, i = 1..k.$$

Полагая

$$F_r = F(x_r, q^0), F_i^r = \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{x=x_r,\, q=q^0}$$

разложив $F(x_r, q)$ в ряд Тейлора и ограничившись линейными членами, т.е.

$$F(x_r, q) = F_r + \sum_j \delta_j F_r^j,\ j = 1...k,$$

уравнения (2-7) можно представить в виде k линейных уравнений

$$0 = \sum_r w_r \left[y_r - F_r - \sum_j \delta_j F_r^j \right] F_r^i. \qquad (2\text{-}8)$$

Вычисления заканчиваются при достаточно малом изменении всех параметров q_i.

В разработанной программе обработки данных EELFS предусмотрено также уточнение параметров аппроксимации оператором.

Наблюдающийся иногда на спектрах медленно меняющийся аппаратный фон (см. *Рис. 2-1*), аппроксимируемый прямой или параболой, вычитается до синтеза пика.

Только подход, используемый в данной работе: запись спектра в интегральной форме N(E) и дальнейшее выделение структурно-зависимых осцилляций средствами математической обработки — позволяет наиболее качественно получать информацию о межатомных расстояниях на поверхности. Более того, при наличии данных о сечении упругого рассеяния различных атомов (с учетом экранирования дальних сфер) появляется возможность определения координационных чисел, т.е.

полного определения параметров ближнего порядка. Такая операция невозможна для дифференцированного спектра.

Используемая в данной работе математическая обработка спектра, записанного в интегральном виде, является более простой и надежной по сравнению с другими подходами.

2.2.3. Влияние случайных погрешностей (шумов)

Исследование влияния случайных погрешностей на Фурье-трансформанту, а также анализа эффективности методов подавления шума, было проведено в дипломной работе автора диссертации [11].

Для этого использовался методический пример: аналитическая функция, обладающая следующими свойствами:

— функция F(R) должна описываться аналитически и иметь простой вид;

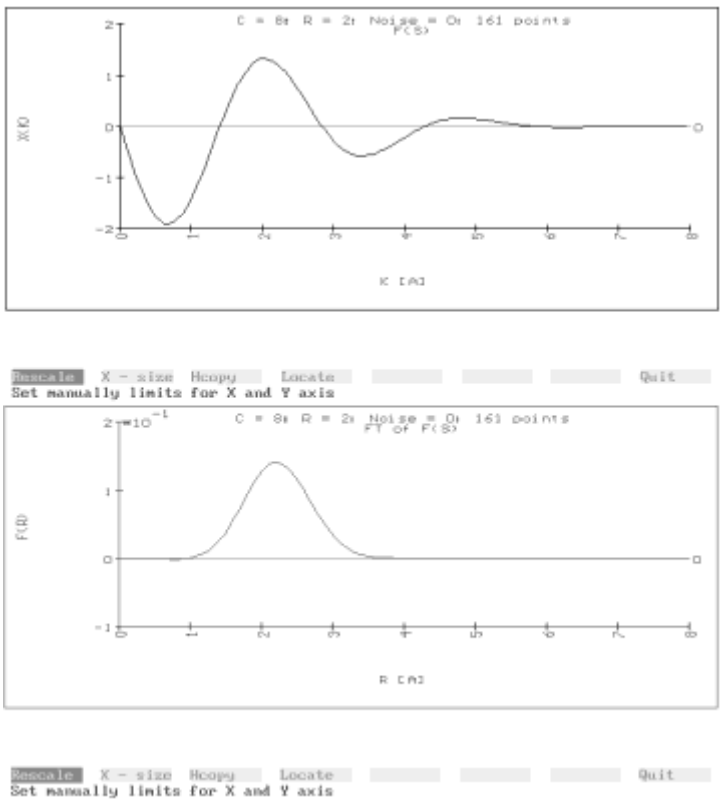
— простое Фурье-преобразование F(R);

— ее вид должен быть близок к реальным характеристикам (хотя бы частично) функции радиального распределения.

В первом приближении координационные сферы можно представить в виде гауссианов:

$$F(R) = \sum_{i=1}^{M} h_i \left[e^{-\frac{(R-a_i)^2}{2b_i^2}} \right], \qquad (2\text{-}9)$$

где a_i — i-й координационный радиус, b_i — коэффициент, описывающий распределение сечения рассеяния в пределах i-й координационной сферы (см.), h_i — высота пика, $h_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi} b_i} \cdot \frac{c_i}{4\pi a_i}$.



а

б

Рис. 2-2. а — модельная функция (2-10) и б — ее дискретная Фурье-трансформанта

Тогда, полагая для удобства b_i=b=const, структурный фактор (или тонкую структуру спектра потерь энергии электронов, несущую информацию об атомной структуре) можно представить в виде:

$$\varphi(k) = 4\pi\int_0^\infty F(R)\cdot\sin kR\,dR = b\cdot\sum_{i=1}^{M}\frac{c_i}{a_i^2}e^{-\frac{b^2k^2}{2}}\left[bk\cos ka_i + a_i\sin ka_i\right] \qquad (2\text{-}10)$$

Используя набор гауссианов, описывающих координационные сферы кристаллической решетки, можно с достаточно хорошей точностью синтезировать ФРР и, после аналитического преобразования Фурье, «структурную» часть спектра.

Поэтому в качестве методического примера для изучения влияния случайных погрешностей измерений на Фурье-трансформанту была применена функция

$$\varphi(k) = b \cdot \frac{c}{a^2} e^{-\frac{b^2 k^2}{2}} \left[bk \cos ka + a \sin ka \right] + \sigma \cdot G_{RND}, \tag{2-11}$$

где G_{RND}— функция-генератор гауссова шума в диапазоне –0.5…0.5, σ — дисперсия шума, задаваемая в численном эксперименте.

В ходе численных экспериментов при разном уровне шума σ изучался вид Фурье-трансформанты. На Рис. 2-3 (а—в) видно увеличение амплитуды паразитных осцилляций с ростом σ. Период этих осцилляций определяется Δk — шагом между точками в k-пространстве.

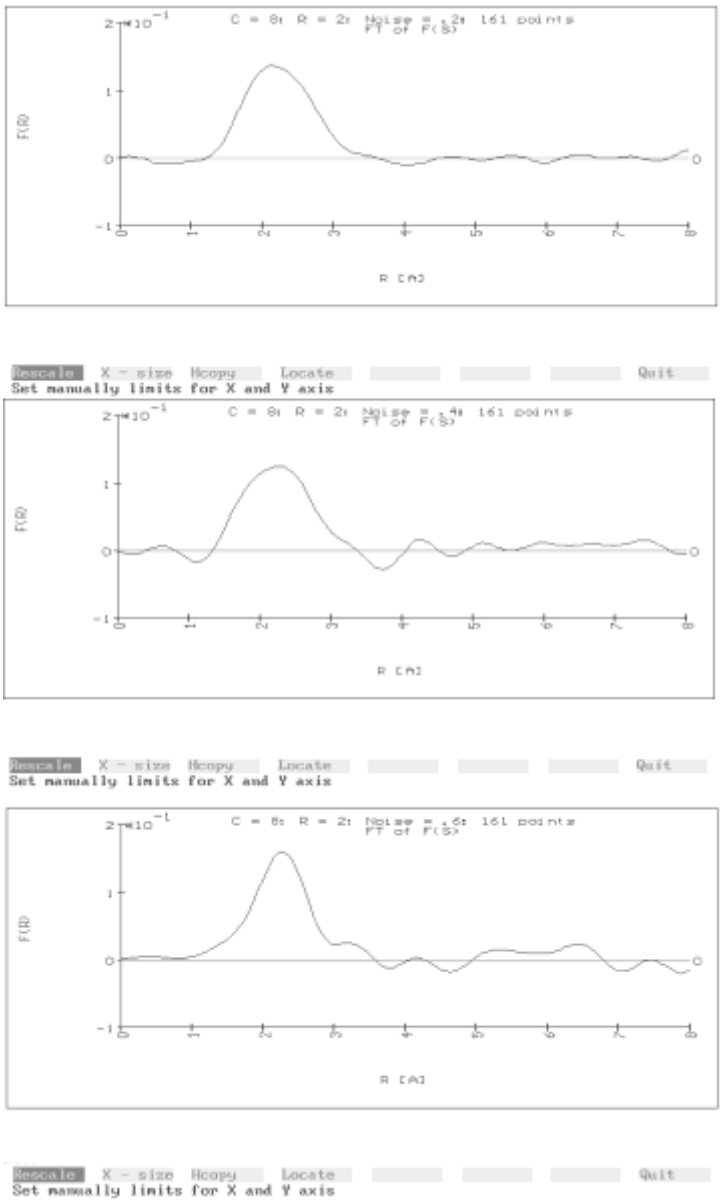
Для уменьшения влияния случайных погрешностей спектра на Фурье-трансформанту применяется метод сглаживания исходного сигнала "скользящей полосой", предложенный в [11]. Этот алгоритм практически не искажает сигнал, достаточно эффективно снижая уровень шума. Другими достоинствами этого метода являются его вычислительная эффективность и простота реализации.

$$F'(x_i) = \sum_{k=-n}^{n} \varphi_k \cdot F(x_{i+k}), \tag{2-12}$$

где $F'(x_i)$ — значение сглаженной функции в точке x_i, $F(x_j)$ — значение исходной функции, φ_k — коэффициенты сглаживания, n — выбранное количество точек сглаживания.

При подборе коэффициентов сглаживания должно было соблюдаться условие отсутствия искажений исходной функции при отсутствии шума:

$F'(x) = F(x)$; $F(x)=ax+b$, $F(x)=ax^2+bx+c$ или $F(x)=ax^3+bx^2+cx+d$.



а

б

в

Рис. 2-3. Серия Фурье-трансформант от методической функции при разном уровне шума

Тогда, в случае линейного приближения,

$$\varphi_k = \frac{1}{2 \cdot n + 1} \tag{2-13}$$

или, в случае приближения параболы 2-го или 3-го порядка,

$$\varphi_k = \frac{9n^2 + 9n - 3}{(4n^2 + 4n - 3) \cdot (2n + 1)} - 15 \cdot k^2 \cdot (4n^2 + 4n - 3) \cdot (2n + 1) \tag{2-14}$$

Вычислительные эксперименты показали, что при сглаживании скользящей полосой (2-12) **с использованием коэффициентов, рассчитанных по**

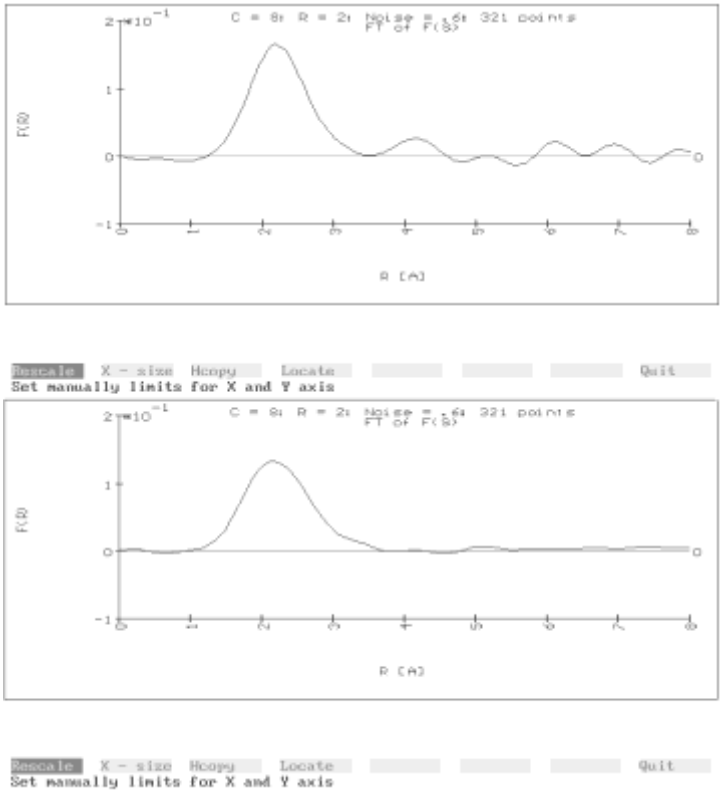


Рис. 2-4. Фурье-трансформанта без сглаживания (а) и после сглаживания исходной функции по 61 точке (б).

формуле (2-13) **или** (2-14)**, амплитуда паразитных осцилляций падает без существенного изменения формы основного пика (см.** Рис. 2-4**).**

Процедура, реализующая описанный выше метод подавления шумов, включена в программу EELFS. Она позволяет получать данные о межатомных расстояниях хорошего качества при относительно небольшом времени записи спектра.

2.2.4. Влияние разрешения спектрометра по энергии на качество определения параметров атомной структуры поверхности.

Для проведения этого анализа использовались спектры, полученные от аморфных водородсодержащих углеродных пленок (α-C:H) (см. раздел 4) на

электронных спектрометрах с разным разрешением[3]. EELFS спектры вблизи К-края поглощения углерода получали на просвет (просвечивающий электронный микроскоп Phillips CM30) и на отражение (электронный спектрометр ESCALAB MK2).

На Рис. 2-5, а, б представлены исходные спектры, полученные на

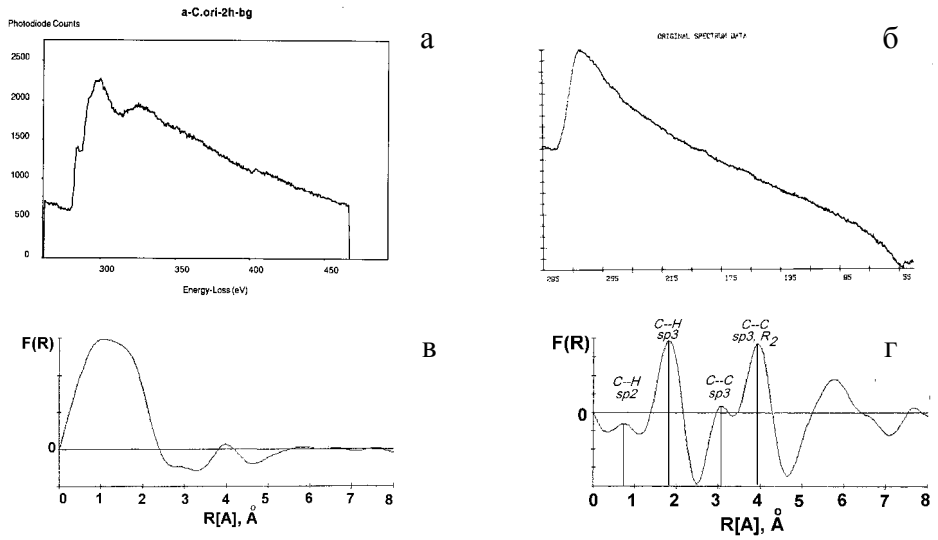


Рис. 2-5. а — спектр вблизи К-края поглощения углерода, просвечивающий электронный микроскоп Phillips CM30 (512 точек); б — спектр вблизи KLL линии углерода, электронный спектрометр ESCALAB MK2 (1200 точек); в, г — Фурье-трансформанты, полученные от соответствующих спектров.

спектрометрах с разным разрешением и отношением "сигнал/шум". О разрешении можно судить по ширине первичного пика на половине высоты.

На Рис. 2-5, в, г представлены Фурье-трансформанты соответствующих спектров. Видно, что они имеют сходные черты, однако существенно различаются разрешением тонких деталей атомной структуры. Так, низкое разрешение исходного

[3] Работа проводилась совместно с Yoshio Yamada из Национального института ресурсов и окружающей среды, Япония.

спектра приводит к существенному уширению пиков 1-й координационной сферы и значительному падению интенсивности более дальних пиков.

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости высокого разрешения спектрометра для реализации метода EELFS.

2.3. Корректность результатов EELFS и разрешение межатомных расстояний.

В результате применения метода EELFS при исследовании очень широкого

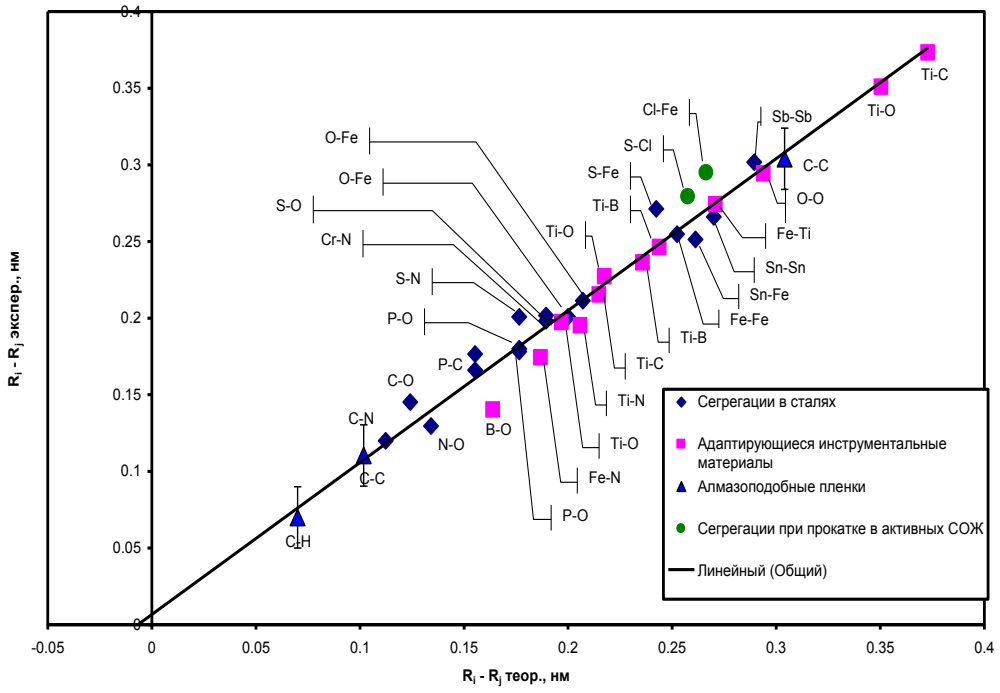


Рис. 2-6. Сравнение теоретических и экспериментальных значений межатомных расстояний для пар атомов

круга твердых тел, автор накопил[4] представительный массив данных об измеренных межатомных расстояниях на поверхности.

[4] Результаты наиболее интересных исследований приведены в следующих главах.

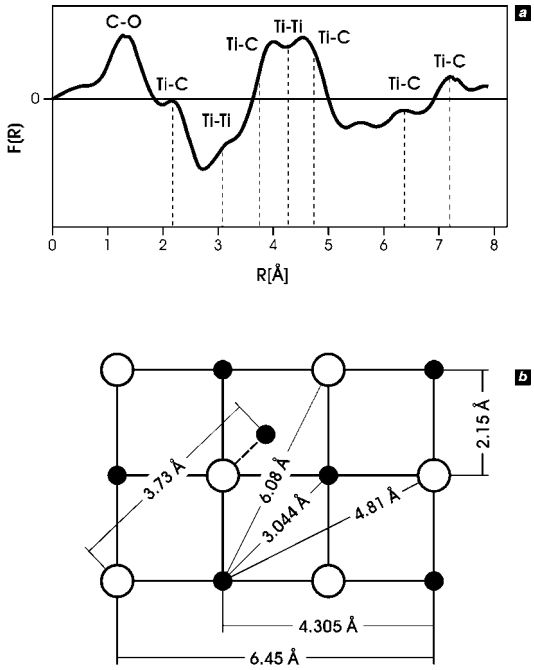


Рис. 2-7. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от образца TiC (а) и плоскость (100) TiC (б)

На Рис. 2-6 приведено сравнение теоретических и экспериментально определенных расстояний для различных пар элементов. Видно хорошее согласие этих данных. Линия тренда пересекает ось абсцисс в точке -0,01 нм. Это хорошо согласуется с данными [12] о сжатии кристаллической решетки на поверхности из-за действия сил поверхностного натяжения. Погрешность определения межатомных расстояний методом EELFS не более 0,02 нм. Малые отклонения точек от прямой связаны, вероятно, с нарушением сферической симметрии внешних электронных оболочек атомов, поскольку рассеяние электронов в данном случае происходит не на глубоких внутренних уровнях, как в случае рентгеновской дифракции или EXAFS, а на наружных.

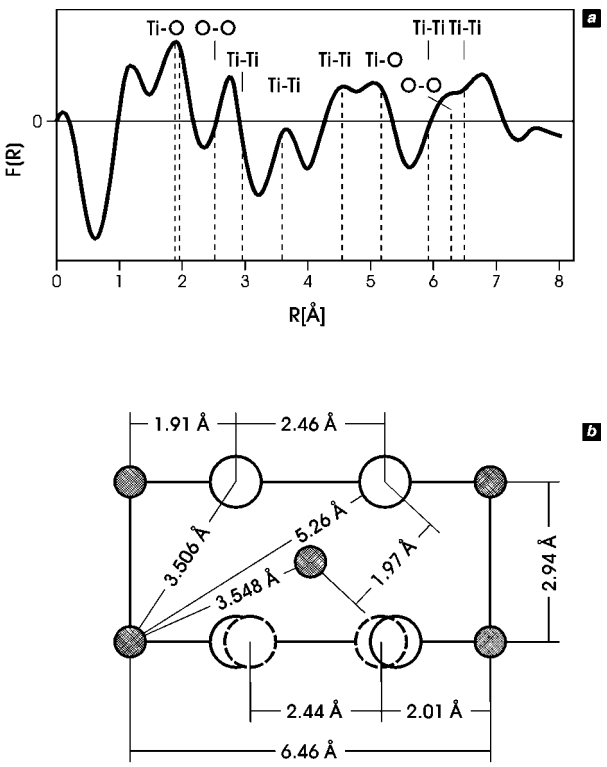


Рис. 2-8. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от образца TiO_2 (а) и плоскость (110) TiO_2 (б)

При исследовании фазовых и структурных превращений на поверхности адаптирующихся инструментальных материалов (см. главу 5) в качестве эталонов исследовали структуру карбида титана TiC и равновесного оксида титана TiO_2 (рутил). На Рис. 2-7 и Рис. 2-8 представлены функции радиального распределения и схемы кристаллической решетки этих соединений. Видно превосходное соответствие экспериментально определенных и теоретических межатомных расстояний. **Следует отметить разрешение дальних (до ≈6,5 Å) координационных сфер.**

<u>Выводы по 2 главе.</u>

1) Предложен общий физический механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на спектре потерь энергии электронов вблизи линий упруго рассеянных электронов, фотоэлектронов и Оже-электронов.

2) Определены основные источники возникновения погрешностей при построении функций радиального распределения, разработаны экспериментальные приемы и математические алгоритмы устранения этих погрешностей для точного определения межатомных расстояний и позиций определенных атомов в кристаллической решетке на поверхности.

3) Представлены перспективы развития метода EELFS и пути их реализации.

4) Установлено, что метод EELFS (в его настоящей модификации) позволяет корректно определять межатомные расстояния с погрешностью не более 0,02 нм. Показано, что, согласно полученному массиву данных, наблюдается сжатие кристаллической решетки на поверхности по сравнению с объемом на величину около 0,01 нм.

3. Применение метода EELFS для изучения равновесных сегрегаций замещения и внедрения в сталях

3.1. Материалы и методика исследований.

При изучении многокомпонентных сегрегаций на границах зерен и свободной поверхности функции радиального распределения получали из электронных спектров, снятых от чистых поликристаллических сплавов и стали 35Г2 на различных стадиях ее термообработки [13, 14, 15]. В качестве образцов использовали межзеренные изломы и поверхность полированных шлифов. Последние подвергали термообработке в рабочей камере спектрометра при вакууме порядка 10^{-10} Торр.

Таблица 3-1Химический состав исследуемых сплавов

Название	C	Mn	Ni	Cr	Sn	P	S
сплав Fe-Sn-P	0.1				0.1	0.1	0.04
сталь 35Г2	0.4	1.85	0.2			0.1	0.02

Тонкая структура спектров анализировалась вблизи линии упруго рассеянных электронов и характеристических линий в диапазоне энергий до 250 эВ от основной линии. Запись и обработка спектров производилась по специализированной программе.

3.2. Результаты исследований.

Исследования равновесной межкристаллитной адсорбции, проведенные методом Оже-спектроскопии, указали на возможность совместного сегрегирования (“сосегрегирования”) различных элементов или их взаимного вытеснения (“конкуренция”, “борьба за место”).

В частности, в работах [16, 17] при определении химического состава сегрегаций в сплавах Fe—P методом Оже-спектроскопии установлена отрицательная

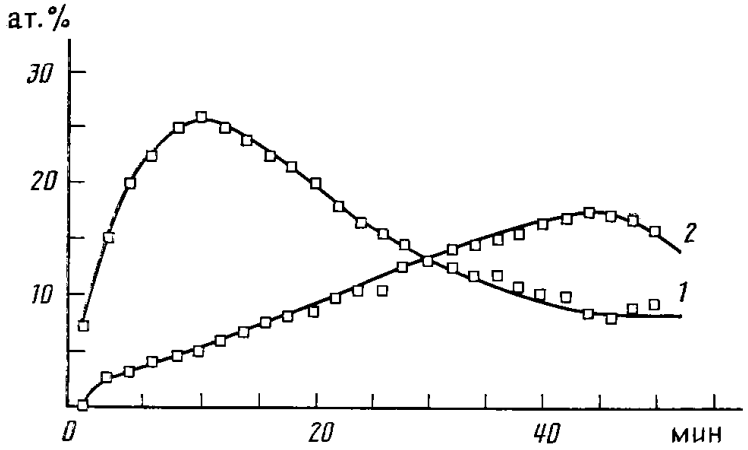


Рис. 3-1. Изотермы адсорбции C (1) и N (2) при 573 К на поверхности стали 35Г2 с добавкой 0.1 % масс. P.

корреляционная связь между концентрацией примесей внедрения (C, N) и фосфора, на основании чего был сделан вывод о конкуренции, вызванной борьбой за место. Однако, по нашему мнению, такое объяснение кинетических закономерностей ошибочно, приводит к неверным выводам относительно механизма многокомпонентной адсорбции. Точно интерпретировать кинетические закономерности можно, только исследуя ближайшее окружение атомов на поверхности, что позволяет понять природу центров адсорбции.

Как показали исследования, при нагреве образцов стали 35Г2 на их поверхности формируются сегрегации углерода, азота, серы и фосфора. Концентрация этих элементов в них достигает десятков атомных процентов. Наблюдается температурно-временной интервал преимущественного обогащения поверхности той или иной примесью. Так, преимущественная адсорбция C и N

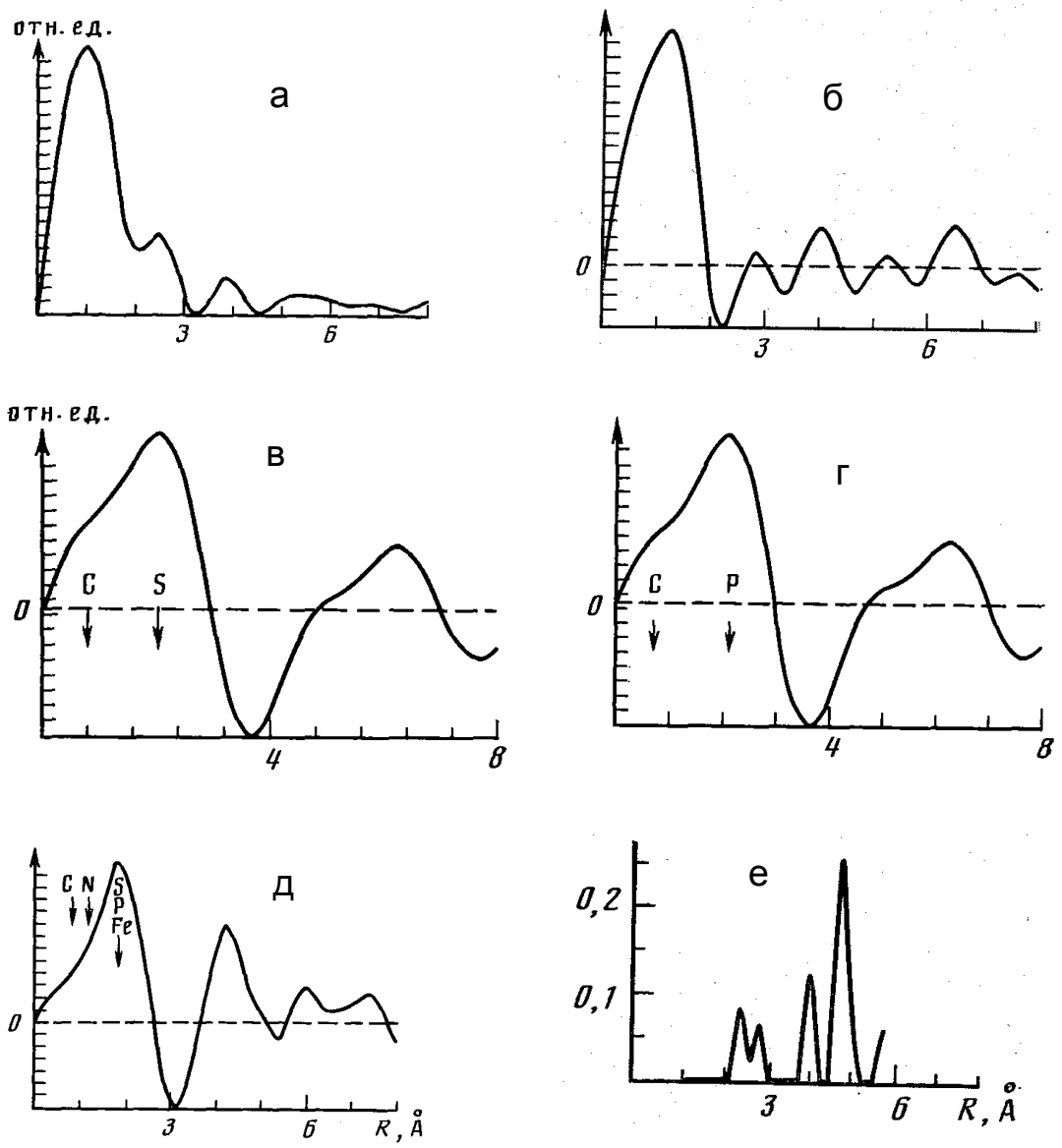


Рис. 3-2. Функции радиального распределения: а — ближайшее окружение C в сегрегации; б — ближайшее окружение N в сегрегации; в — ближайшее окружение атомов серы; г — ближайшее окружение атомов фосфора; д — Фурье-образ спектра вблизи линии упруго рассеянных электронов; е — теоретический расчет для ОЦК-Fe, по оси ординат — координационное число.

наблюдается при 573 К, фосфора — при 873 К, серы — при 973 К. При этом изотермы адсорбции имеют сложный вид (см. Рис. 3-1). В частности, характерной особенностью сегрегирования C и N в этих условиях является отрицательная корреляционная связь (коэффициент корреляции -0,86) и немонотонный характер изменения концентрации при увеличении выдержки.

Для определения положения различных центров адсорбции применили модификацию метода EELFS. На Рис. 3-2 представлены ФРР в ближайшем окружении атомов углерода, азота на поверхности раздела. Эти картины получены в результате анализа тонкой структуры вблизи Оже-линий KLL серы и фосфора. На Рис. 3-2(а, б) максимумы на Фурье-трансформантах на расстояниях, близких к 2,2 Å, соответствуют наложившимся 1 и 2 пикам на теоретической кривой Рис. 3-2(е), отражающему ближайшее окружение в первой и второй координационных сферах α-Fe.

Дополнительные неразрешившиеся пики при R = 0,8 и 1,2 Å на Рис. 3-2, соответствуют окружению атомов C и N, а на Рис. 3-2 (а, б) при R = 0,8 Å — углерода, присутствующего в сегрегации. Таким образом, многокомпонентная адсорбция в стали 35Г2 является конкурентной по диффузионному механизму и характеризуется взаимной борьбой за место между примесями как внедрения, так и замещения. Углерод и азот, как легкоподвижные примеси, сегрегируют в первую очередь, блокируя позиции внедрения (междоузлия) на поверхности раздела. Обусловленное этим снижение избыточной энергии поверхности уменьшает термодинамический стимул адсорбции фосфора и серы. Атомы диффундируют из приповерхностных объемов медленнее, чем C и N, и замещают атомы Fe на поверхности раздела. Борьба за место наблюдается лишь между атомами C и N либо

P и S, но не между примесями внедрения и замещения не наблюдается. Физическая природа их конкуренции связана только с понижением активности P и S в присутствии примесей внедрения на поверхности раздела.

Картина распределения атомов различного типа на поверхности, полученная на основе данных EELFS, представлена на Рис. 3-3. На ней ясно видны позиции внедрения и замещения в решетке α-Fe.

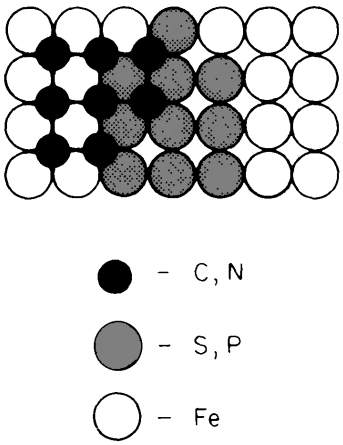


Рис. 3-3. Позиции атомов различного сорта на поверхности стали (плоскость (100)). Схема.

<u>Вывод по 3 главе.</u>

Применение метода EELFS для изучения атомной структуры сегрегаций позволило <u>впервые</u> однозначно определить позиции различных сегрегирующих атомов в решетке железа. Эти результаты позволили внести ясность в описание кинетики зернограничной многокомпонентной адсорбции (в частности, объяснить немонотонный характер изотерм адсорбции).

4. Применение метода EELFS для изучения структуры аллотропических модификаций углерода

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям различных модификаций углерода и его соединений, получаемых с помощью новейших технологий: фуллерены и нанотрубки, алмазоподобные и карбиновые пленки и т.д. Исследуются перспективы применения этих материалов: износостойкие покрытия режущего инструмента и деталей трения в микромашинах, покрытие углеродных волокон при изготовлении композитных материалов, для микроэлектроники — нанопроводники, транзисторы, сенсоры и т.д.

Различные модификации углерода (алмаз, графит, карбин) имеют различный тип связи (sp^3, sp^2, sp соответственно). Тип связи определяет электронную структуру и электрофизические свойства материала, что особенно важно для изготовления электронных компонентов (p-i-Me и p-i-n диоды, p-i-p и p-i-n полевые транзисторы, сенсоры давления, света (в т.ч. оптопары и фотоэлектрические преобразователи)) [18, 19, 20].

Водородсодержащие аморфные углеродные пленки также имеют большие перспективы применения, в т.ч. для изготовления полупроводниковых устройств [21] в качестве износостойких покрытий и подложек. Их свойства также определяются относительной концентрацией различных связей (sp^3, sp^2, sp) и концентрацией водорода. Эти материалы характеризуются большим соотношением sp^3/sp^2, высокой твердостью и плотностью, большим электросопротивлением, оптической прозрачностью и химической инертностью.

В связи с малой толщиной объектов (в отдельных случаях до нескольких атомов) применение традиционных методов определения их атомной структуры

затруднено или невозможно. Поэтому целесообразно широкое применение методов электронной спектроскопии для изучения этих объектов. Применение метода EELFS в сочетании с другими методами электронной спектроскопии позволило получить в настоящей работе интересные результаты при изучении этих двух типов углеродных пленок: осажденных на поверхности углеродного волокна из газовой фазы и водородсодержащих углеродных пленок.

4.1. Материалы и методика исследований

Алмазоподобные углеродные покрытия наносились на подложку (углеродное волокно (УВ), оптический кварц и монокристаллический p-Si) из газовой фазы, содержащей предварительно очищенные CH_4 и H_2 при нагревании волокна лазерным лучом или проходящим током до температуры 2500÷3000 ^{0}C. Использовался CO_2-лазер мощностью 0.08 кВт, длина волны 10.6 мкм. Покрытие образовывалось при контакте нагретого волокна и потока газовой смеси. Расход газа около 100 см^3/мин., температура волокна измерялась пирометром с точностью ±50 ^{0}C.

Присутствие на Оже-спектрах, полученных от поверхности УВ, характеристических линий O, N, Cl, S, показало наличие адсорбированных на поверхности загрязнений. После ионного травления количество загрязняющих элементов существенно уменьшилось (см. Рис. 4-1).

Аморфные водородсодержащие углеродные (α-C:H) пленки получали осаждением на подложку из стекла или кремния в реакторе с параллельными пластинами. Электрод, питаемый радиочастотой (13,56 МГц), диаметром 16 см и заземленный электрод диаметром 20 см. располагались на расстоянии 4,4 см. После очистки подложки, электродов и рабочего пространства камеры ионами кислорода и

аргона в систему вводился метан, используемый в качестве источника углерода, и водород. Скорость потока водорода составила 60 - 80 л/мин., метана — 1 - 4 л/мин., напряжение 60 - 120 В. Давление в камере составляло 20 мТорр.

Твердость полученных пленок была 9 ед. по Моосу около 1500 кг/мм^2 по Кнопфу [22][5].

По данным масс-спектроскопии вторичных ионов нанесенные пленки состояли только из углерода и водорода и не содержали посторонних примесей.

Химический состав, электронную и атомную структуру пленок изучали на электронном спектрометре ESCALAB MK-2. Фотоэлектронная спектроскопия проводилась с помощью монохроматизированного источника с Al анодом (hν=1486 эВ, Δ hν=0,6 эВ).

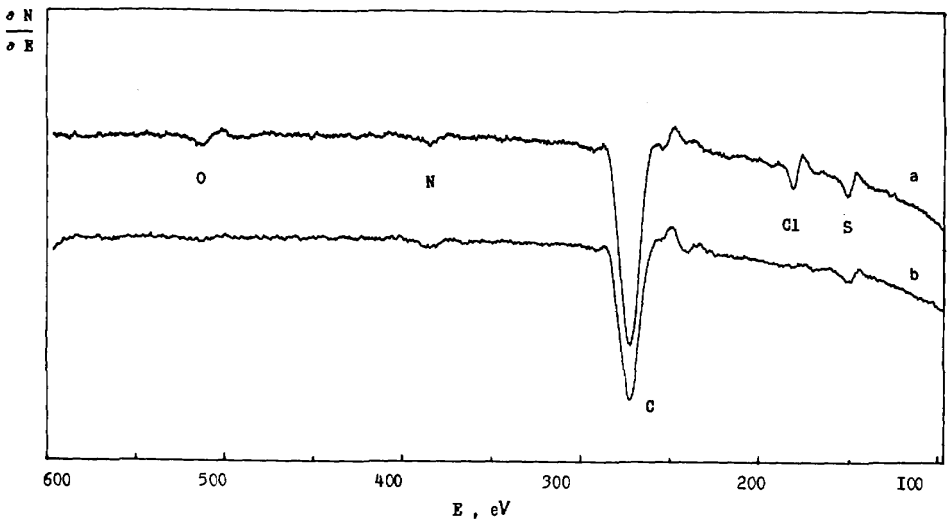


Рис. 4-1. Оже-спектры от УВ с покрытием

a — исходное состояние;

b — после ионного травления

[5] Физические свойства этих пленок исследовались в Московском институте стали и сплавов в ходе совместной работы

4.2. Результаты исследований

4.2.1. Алмазоподобные углеродные покрытия на углеродном волокне.[6]

Выращенная на поверхности волокна пленка имеет кристаллическую структуру, что подтверждается огранкой реплицированных пленок и микродиффракцией (см. Рис. 4-2).

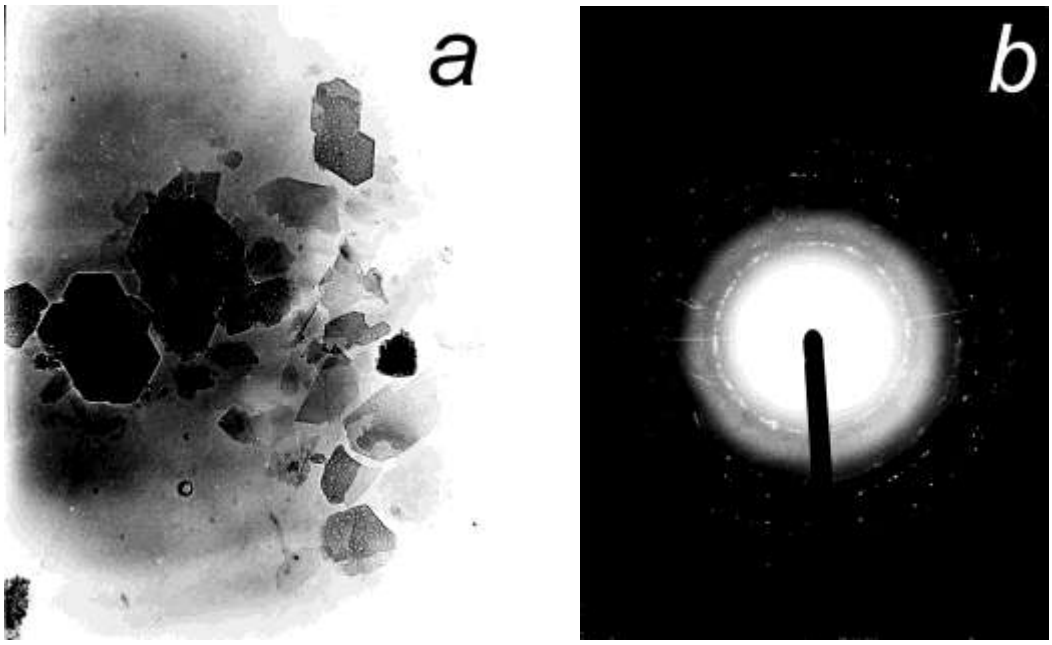


Рис. 4-2. Микрофотография (a) и микродиффракция (b) реплик углеродных пленок.

На Рис. 4-1 приведены Оже-спектры от УВ с покрытием. Видно, что в исходном состоянии на поверхности присутствуют загрязнения: хлор, сера, кислород. Их концентрация существенно понизилась после очистки поверхности ионным травлением.

[6] Получены на кафедре общей физики МИСиС.

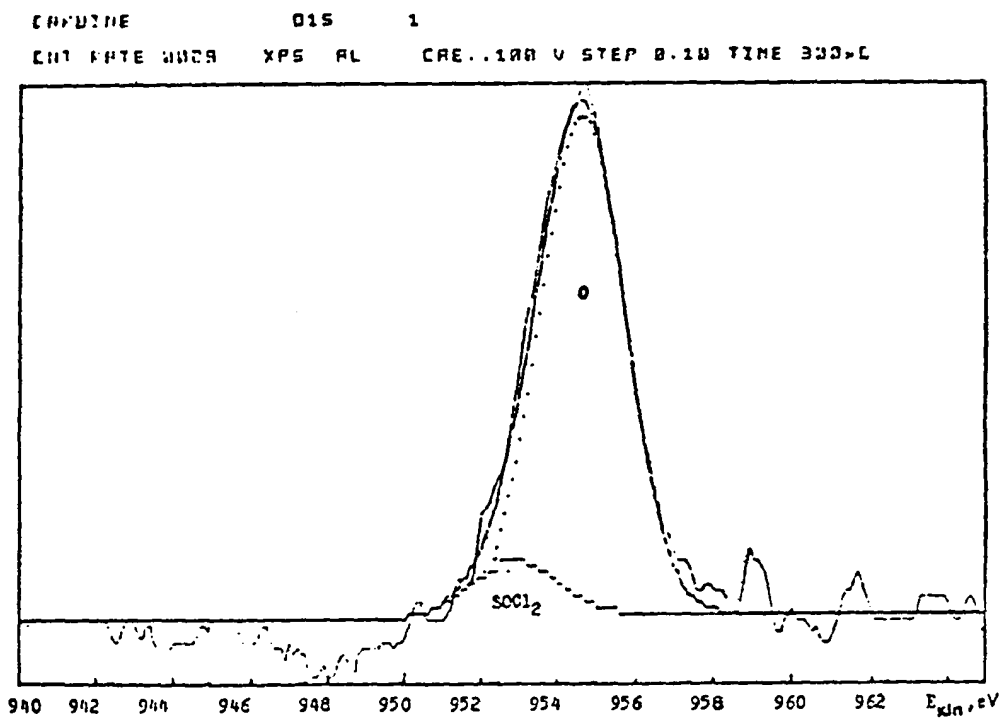


Рис. 4-3. Фотоэлектронный спектр линии O1s на поверхности УВ с покрытием. Виден пик, соответствующий соединению $SOCl_2$

Разделение линии кислорода O_{1s} (см. Рис. 4-3) позволяет определить химическое состояние адсорбированных загрязнений. Основной пик O1s уровня кислорода с $E_{кин}$=954,6 эВ ($E_{св}$=532 эВ) соответствует свободному кислороду O_2, а сателлит с $E_{кин}$=952,8 эВ ($E_{св}$=533,8 эВ) может быть отнесен к молекулам, в которых кислород находится в связанном состоянии в виде соединения $SOCl_2$ [23].

Присутствие на фотоэлектронном спектре линии C1s двух составляющих при $E_{св}$ 286,4 эВ и 285,3 эВ (*Рис. 4-4*) означает, что на поверхности УВ присутствует углерод в двух модификациях. Первый пик при $E_{кин}$= 1201,3 эВ соответствует алмазоподобному покрытию, а второй при $E_{кин}$= 1202,05 эВ —графиту.

Для измерения плотности состояний в наружных электронных уровнях атомов С РФ спектры записывались в режиме накопления сигнала (20 сканов) при скорости 0,16 эВ/с.

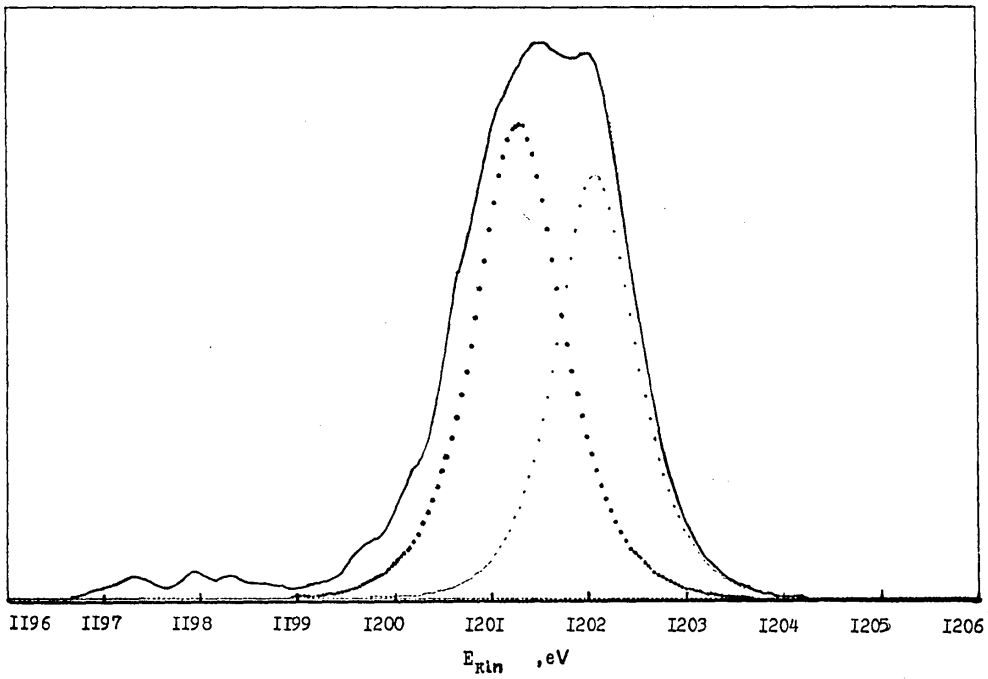


Рис. 4-4. Фотоэлектронный спектр линии C1s на поверхности УВ с покрытием. Исходные данные — сплошные линии; после разделения — точки. Правый пик — графит, левый — алмазоподобное покрытие.

Определенную сложность представляла невысокая локальность метода РФС и несплошность покрытия на поверхности УВ. При этом возникает существенный вклад в сигнал от электронов, выходящих из УВ. Поэтому была применена специальная методика, позволяющая отфильтровать “графитовую” компоненту сигнала.

В соответствии с данными Рис. 4-4 определялась доля участков, занятых алмазоподобным покрытием. Она составила 47%, а доля свободных участков УВ, соответственно, 53%. Для волокна без покрытия и с покрытием определяли характер распределения электронных состояний в валентной зоне. Был записан спектр валентных электронов для УВ без покрытия. Затем он был нормирован по площади в соответствии с долей свободной поверхности и вычтен из обобщенного спектра валентной зоны образца с алмазоподобным покрытием. Результирующая картина представлена на *Рис. 4-5*. Можно видеть, что в валентной зоне покрытия наблюдается высокая плотность электронных состояний в диапазоне энергий связи 4 — 7 эВ, средняя в диапазоне 12 — 13 эВ и низкая — в пределах 17 — 22 эВ. Энергетические состояния и отношение интенсивности пиков хорошо соответствуют

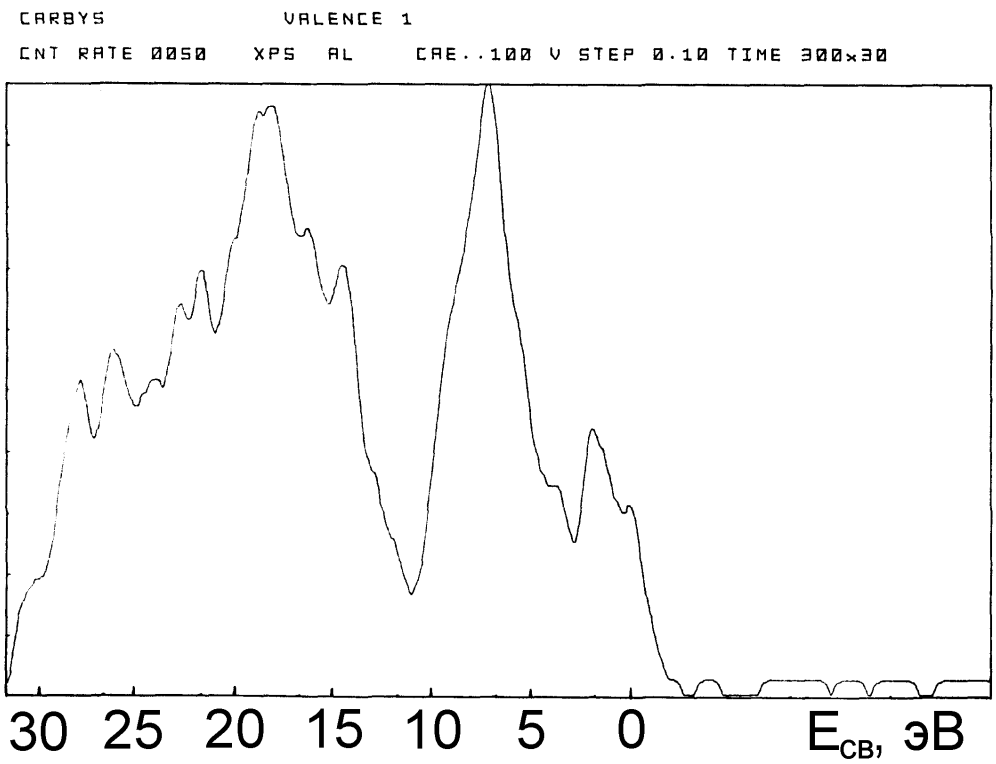


Рис. 4-5. Валентная зона УВ с покрытием после вычитания спектра графита и обратной свертки (РФС).

теоретическим данным для алмаза [24].

Известно, что для алмаза характерно отсутствие π-электронов. Однако в исследуемом образце высокая плотность электронных состояний была обнаружена не только в σ-области 5 — 8 эВ, но и в области 3 — 5 эВ. Этот эффект регулярно проявляется при исследованиях таких покрытий [25, 26].

Вероятно, это связано с образованием на поверхности УВ фазы, отличной от алмаза. В процессе образования алмазоподобного покрытия внутрикластерная структура может претерпевать вариации, определяемые условиями синтеза.

Различные модификации углерода: алмаз, графит, карбин — имеют мало отличающиеся межатомные расстояния: l_{sp^3}=1,54 Å, l_{sp^2}=1,42 Å, l_{sp}=1,28 Å соответственно, что затрудняет применение дифракционных методов вследствие малых объемов когерентного рассеяния и, соответственно, очень сильного размытия пиков. Применение EELFS для изучения ближнего порядка в алмазоподобных покрытиях позволило установить присутствие областей с разной структурой: алмаз и карбин, состоящий из кумуленовых цепочек.

На Рис. 4-6, с представлена Фурье-трансформанта спектра, снятого от алмазоподобной области. Видно превосходное соответствие с теоретической ФРР алмаза (Рис. 4-6, d): экспериментально определенный радиус первой координационной сферы ≈1.6 Å соответствует данным, рассчитанным из кристаллической решетки алмаза.

Малый радиус 1-й координационной сферы (1,3 Å), полученный от других участков покрытия (Рис. 4-6, b) соответствует кумуленовым связям с sp гибридизацией, что характерно для карбина. Рис. 4-6, a представляет EELFS-картину для графита с первым пиком на 1,55 Å.

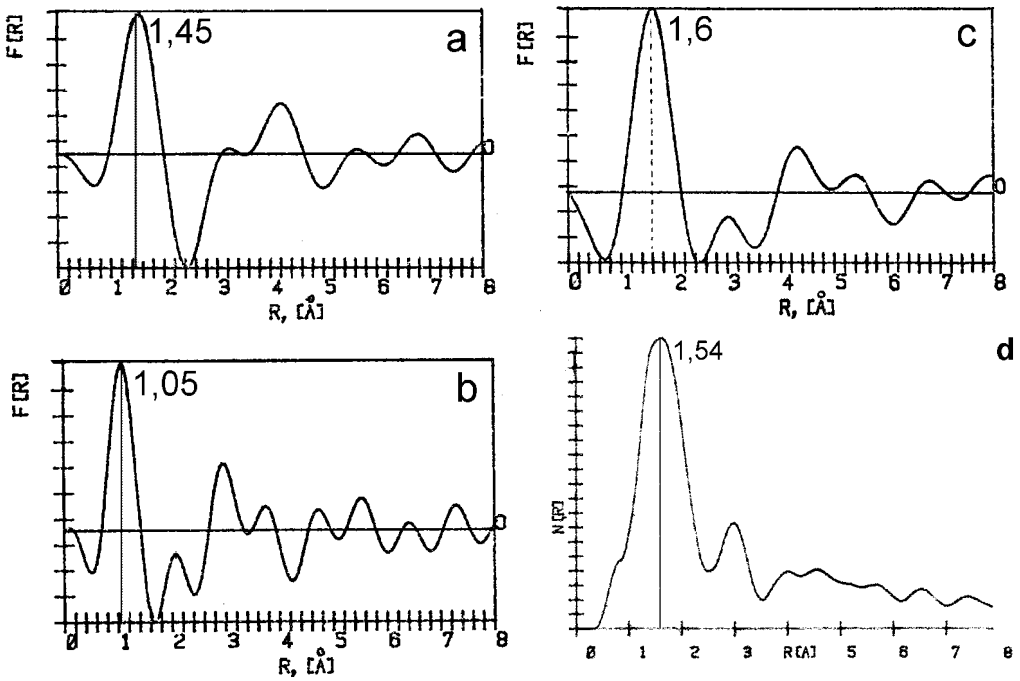


Рис. 4-6. Фурье-трансформанты спектра EELFAS вблизи линии C KLL для участков монокристалла графита (a), карбина (b), алмаза (c), и теоретическая ФРР алмаза (d).

4.2.2. Аморфные водородсодержащие углеродные пленки (α-C:H)

По данным спектроскопии потерь энергии электронов (Рис. 4-7), в пленке присутствуют несколько типов межатомных связей. Плазмонные пики при 6,2 и 24,0 эВ обусловлены π- и π+σ-связями графита, соответственно [27]. Плазмонный пик при 34,2 эВ соответствует σ-связям алмаза [28].

Интенсивность спектра плазмонных потерь связана с эффективной концентрацией электронов в зоне проводимости [29]:

$$n_{эфф} = \frac{2\varepsilon_0 \cdot M}{\pi\hbar^2 e^2 n_a} \cdot \int_0^E \mathrm{Im}[-1/\varepsilon] E' dE' \text{, где} \quad (4\text{-}1)$$

ε — диэлектрическая проницаемость, m — масса электрона, e — заряд электрона, n_a — число атомов в единице объема вещества, ħ — постоянная Планка.

Концентрация электронов, участвующих в образовании межатомных связей графитного и алмазного типов, может быть определена из интегральной интенсивности каждого из пиков на спектре потерь энергии электронов (см. Рис. 4-7).

Обобщенные данные представлены в Таблица 4-1.

Таблица 4-1. Плазмонные энергии и относительная концентрация π- и σ-электронов в связях графитного и алмазного типов

Пик	Тип связей	Энергия плазмона, эВ	Относительная концентрация электронов, %
Покрытие, осажденное на стекле (Рис. 4-7 а, б)			
P1	π	6,5	9,6
P2	$\pi+\sigma_{гр}$	24,0	55,4
P3	$\sigma_{алм}$	34,2	35,4
Покрытие, осажденное на кремнии при давлении 50 кПа			
P1	π	6,5	8,0
P2	$\pi+\sigma_{гр}$	20,0	42,5
P3	$\sigma_{алм}$	34,2	50,0
Покрытие, осажденное на кремнии при давлении 100 кПа (Рис. 4-7 в)			
P1	π	6,5	8
P2	$\pi+\sigma_{гр}$	20,0	30,0
P3	$\sigma_{алм}$	34,0	62,0

Эти результаты хорошо согласуются с изложенными в [22].

Нами также получены данные по доле π- и σ-связей в пленках, осажденных на кремниевую подложку при давлении газовой фазы 50 и 100 кПа. Как можно видеть, электронная структура пленок существенно зависит от давления газа при их нанесении.

Структура и характер межатомных связей в алмазоподобных пленках существенно влияют на их физические свойства: коэффициент трения,

износостойкость, химическую стойкость [30], оптические свойства [31]. Основной характеристикой межатомных связей является количественная оценка долей sp^3 и sp^2 гибридизации в связях С–С и С–Н. Структура аморфных пленок определяется как набор межатомных расстояний в кластерах графитного и алмазного типов. Эти параметры атомной и электронной структуры существенно зависят от условий их конденсации [32].

В настоящее время количественные оценки электронной конфигурации получают в результате сложных экспериментов с использованием Рамановской [33],

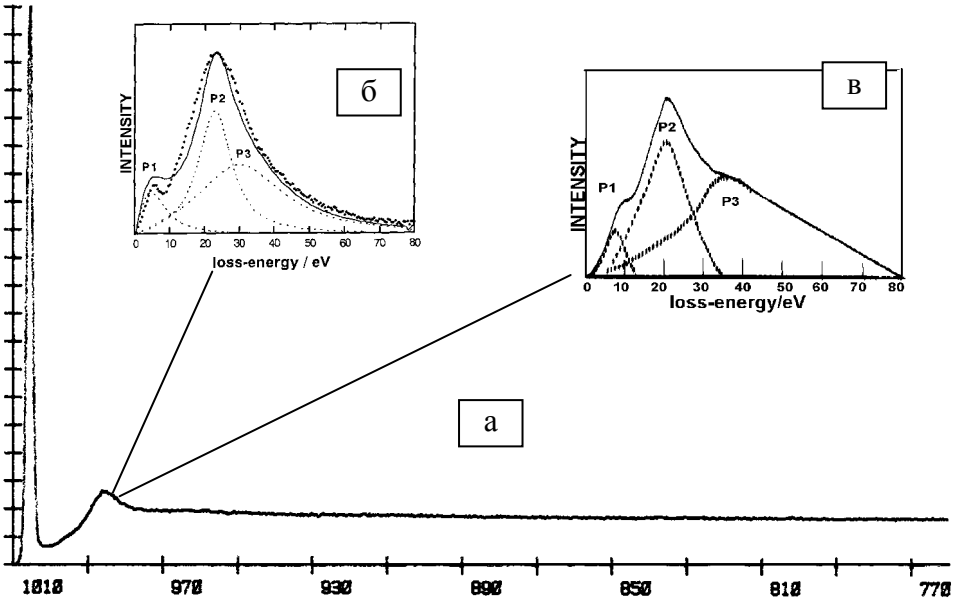


Рис. 4-7. Спектры потерь энергии электронов: а — спектр потерь вблизи упругой линии; б — разделение плазмонного пика; в — разделение плазмонного пика.

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [34], спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [27]. Последний метод был использован нами выше для характеристики π- и σ-связей в α:С–Н пленках.

Следует отметить, что информативные исследования атомно-кристаллической структуры этих пленок отсутствуют в литературе до настоящего времени, в

частности, из-за трудности получения диффракционных картин высокого разрешения для тонких пленок.

EELFS-анализ вблизи линии упруго рассеянных электронов позволяет определить характер связей и расстояния между атомами (C–C и C–H с разным типом связи) в пленке α-C:H. На Рис. 4-7, а, и Рис. 4-9 представлены соответственно тонкая структура спектра вблизи линии упруго рассеянных электронов и Фурье-трансформанта, полученная в результате математической обработки этого спектра. Интерпретация данных представлена на Рис. 4-9 и в Таблица 4-2.

Таблица 4-2. Длины межатомных связей в α-C:H пленке, нанесенной на подложку из стекла.

Межатомная связь	Гибридизация		Длина межатомной связи, нм
C–H	sp^2	аром., графит, своб. радикалы	0,073
C=C			0,139
C–C	sp^2	графит	0,142
C–C	R_2	графит	0,220
C–C	водородные связи	графит	0,316

Данные свидетельствуют о том, что в исследованном участке пленки, нанесенной на стекло, велика доля графитной структуры.

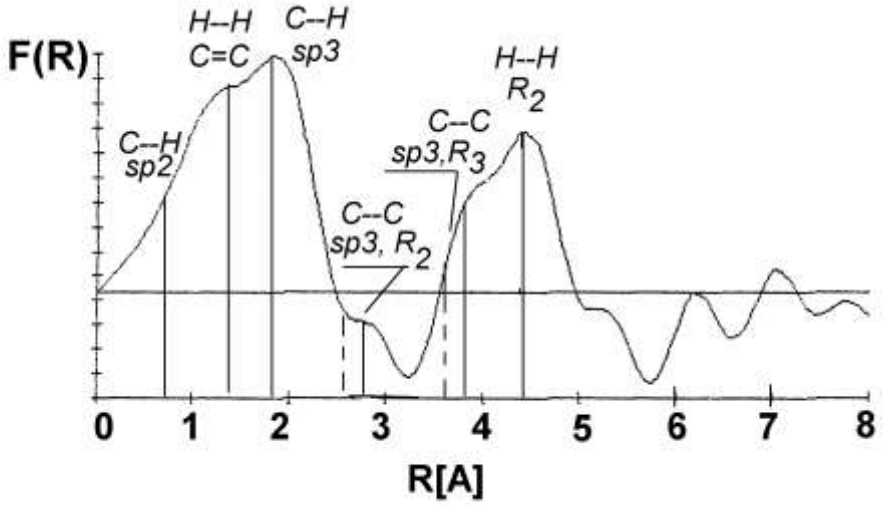


Рис. 4-8. Фурье-трансформанта от пленки α:C-H, осажденной на подложку из кремния. Пунктиром обозначены позиции атомов с алмазными связями.

На Рис. 4-8 представлена Фурье-трансформанта, полученная для α-C:H пленки, нанесенной на кремниевую подложку. Длины межатомных связей для этой системы представлены в Таблица 4-3. Как можно видеть, доля алмазоподобных связей в пленках, нанесенных на подложку из кремния, существенно выше по сравнению с первым случаем.

Таблица 4-3. Длины межатомных связей в α-C:H пленке, нанесенной на подложку из кремния.

Межатомная связь	Гибридизация		Длина межатомной связи, нм
C–H	sp^2	аром., графит, своб. радикалы	0,07
C–C	sp^2	графит	0,139
C–H	sp^3	алмаз	0,180
H–H	R_1		0,280
C–C	sp^3	алмаз	0,375
H–H	R_2		0,440

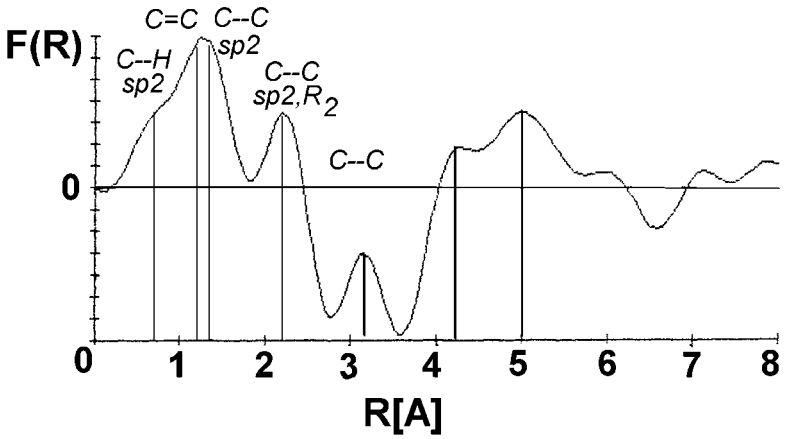


Рис. 4-9. Фурье-трансформанта от пленки α:C-H, осажденной на подложку из стекла.

На основании полученных данных в работе [22] предложен один из возможных вариантов размещения атомов углерода и водорода в этих пленках (см. Рис. 4-10), по которому около 40% sp^3 алмазных связей образовано углеродом и водородом. Только малая доля sp^3 алмазных связей объединяет в кластеры атомы углерода. sp^2 связи объединяют атомы углерода в бензольные кольца, или осуществляют связи этих колец с алмазными кластерами. Наряду с этим присутствует незначительная доля алифатических углеродных связей C=C.

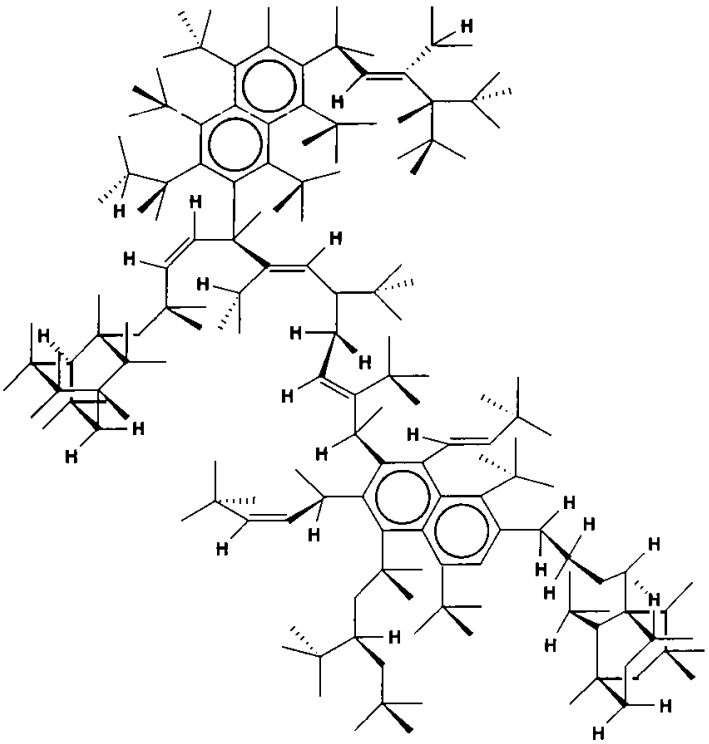


Рис. 4-10 Структура пленки α-C:H [22]

<u>Выводы по 4 главе.</u>

1. **Высокое (до 0,2 Å) разрешение метода EELFS позволяет устойчиво определять расстояния в высокодисперсных углеродных пленках с различной структурой и типом C—C связей.**

2. **При исследовании пленок α-C:H метод EELFS позволил установить разную долю алмазных связей в пленках, нанесенных по разным режимам, и определить межатомные расстояния C–H и H–H, что недоступно другим методам определения атомной структуры поверхности.**

5. Применение метода EELFS для изучения фазовых превращений на поверхности износа режущих инструментов, в том числе упрочненных многослойными износостойкими покрытиями.

Исследовались фазовые и структурные превращения, происходящие в тонких приповерхностных слоях металлорежущего инструмента, обладающего повышенной износостойкостью. Существует область металлообработки, в которой широко используются режущие инструменты, однако традиционные материалы (быстрорежущие стали, твердые сплавы) показывают низкую эффективность. При резании конструкционных углеродистых сталей со скоростями 50 ... 100 м/мин., что характерно при производстве индивидуальных или мелкосерийных изделий, использование быстрорежущих сталей невыгодно из-за малой износостойкости, а твердосплавный инструмент при данных условиях подвержен адгезионному износу. Именно для этих режимов наиболее целесообразно применение описываемого в данном разделе относительно нового класса материалов, обладающего способностью к улучшению свойств, или самоорганизации, в процессе работы.

Износостойкость инструмента повышалась двумя путями:

нанесение сложных нитридов вида (TiMe)N на подложку из быстрорежущей стали, подвергнутую ионному азотированию имплантации ионов различных элементов, например, In и т.п.

применение карбидостали — порошкового компактированного материала, включающего быстрорежущую сталь, карбид титана и добавки.

Работы проводились для объяснения механизма значительного, в десятки раз, роста износостойкости такого инструмента по сравнению с изготовленным из быстрорежущей стали, а также определения путей дальнейшего улучшения эксплуатационных свойств.

В связи со сложным характером процессов, происходящих при взаимодействии инструмента и обрабатываемого металла, применялся широкий спектр методов исследования поверхности: от термодинамического анализа и измерений трибологических характеристик покрытия до масс-спектроскопии вторичных ионов и различных методов электронной спектроскопии, включая EELFS.

5.1. Материалы и методика исследований.

Исследовались фазовые и структурные превращения на поверхности режущих пластин в форме четырехгранной усеченной пирамиды. Эти пластины изготавливались из двух марок быстрорежущих сталей, в т.ч. с комплексным упрочнением поверхности, а также из карбидостали двух композиций. Химический состав, характеристики и свойства этих материалов представлены в Таблица 5-1 —Таблица 5-3.

Таблица 5-1 Состав исследуемых материалов.

Марка материала	ГОСТ	Химический состав, %					
		C	W	Mo	Cr	V	Co
Р6М5 (М2)	19265-73	0,80…0,88	5,0…5,5	5,0…5,5	3,8…4,2	1,7…2,1	-
Р12М3Ф2К5 (Т15)	-	1,05… 1,15	11,5…12,5	2,5…3,0	3,9…4,3	1,8…2,3	5,0…5,5
Карбидосталь (основа)	-	0,8…0,88	6,0…7,0	4,8…5,8	3,8…4,3	1,7…2,2	4,8…5,3
Карбидосталь (основа) + 20% TiC							
Карбидосталь (основа) + 20% TiC + 2% BN							

Таблица 5-2. Свойства исследуемых материалов.

Материал	Термообработка		Физико-механические свойства			
	Температура закалки ^{o}C	Температура отпуска ^{o}C	Твердость после ТО, HRC	Прочность на изгиб, МПа	Ударная вязкость, кДж/м^2	Теплостой-кость, ^{o}C
М2	1220	трехкратно 560 ^{o}C	63...65	3200	400	610
Т15	1240	трехкратно 560 ^{o}C	67...68	2400	220	645
HSS-based DCPM	1210	трехкратно 560 ^{o}C	61...70	2000	80	655

Таблица 5-3. Основные характеристики комплексного упрочнения поверхности режущих инструментов.

Основные элементы покрытия	Свойства и структура	Толщина слоя, мкм	Твердость, ГПа
Ионно-плазменное покрытие	TiN стехиометрического состава	6—8	25—27
Азотированный слой	Высокоазотистый мартенсит	25—35	12—14
Основа — быстрорежущая сталь	М2	—	8,0—8,5
	Т15	—	9,0—9,5

Кинетика износа изучалась при резании по режиму, отображенному в таблица 5-4.

Таблица 5-4. Параметры резания при исследованиях.

Обрабатываемый материал		Параметры резания		
Состав	НВ	Скорость, м/мин	Глубина, мм	Подача, мм/об.
Сталь 45	180...200	7055	0.5	0.28

Микроструктуру поверхности режущего инструмента исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии и локального

рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-U3, оборудованным 2-кристальным длиноволновым рентгеновским спектрометром. Рабочее ускоряющее напряжение — 20 кВ, в качестве кристаллов-анализаторов применялись LiF и MYR.

Химический и фазовый состав поверхности инструментальных материалов и нароста в кратере износа изучали с применением методов Оже-спектроскопии (ОЭС) и масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) на спектрометре ESCALAB MK-II, оборудованном электронной пушкой LEG200, ионной пушкой AG6 и анализатором массы ионов квадрупольного типа SQ300.

Для анализа по глубине в зоне износа изготавливались косые шлифы с углом наклона к верхней грани режущей пластины 5^0.

Перед исследованием обезжиренные образцы подвергались слабому ионному травлению в подготовительной камере спектрометра при давлении 10^{-4} Па и скорости травления около 2 монослоев/мин.

Поверхность косых шлифов (при изучении распределения различных параметров по глубине от лунки износа) исследовались в серии точек при неподвижном пучке или сканированием по линии.

Оже- и EELFS-спектры записывались в режиме CRR=4 или 10, скорости сканирования 2.1 эВ/с, энергии первичного пучка 5 или 1 кэВ и вакууме $2\cdot10^{-8}$ Па.

5.2. Термодинамические основы процессов самоорганизации.

Термодинамический подход к анализу трения в последние несколько лет стал активно применяться в трибологии [35, 36, 37, 38, 39]. При этом трибосистема

рассматривается как открытая термодинамическая система, обменивающаяся энергией и веществом с окружающей средой.

В соответствии с первым началом термодинамики, работа сил трения (W_{fr}) в основном превращается в тепло (Q) и частично в энергию (ΔE), аккумулируемую в трибосистеме:

$$W_{fr} = Q + \Delta E \tag{5-1}$$

Процессы разрушения поверхности возникают и развиваются как результат повышения (активация) и понижения (пассивация) энергии поверхности. Выделение тепла Q обусловливает термическую активацию процессов, а значение ΔE играет главную роль в формировании сил трения, определяет механизм развития новых структур и фаз, определяет тип и уровень их деформаций и последующего разрушения. Активация, приводящая поверхностный слой в нестабильное состояние, может смениться пассивацией в результате взаимодействия с окружающей средой и образования защитных структур.

В соответствии со вторым началом термодинамики, в открытых системах при определенных условиях потоков энергии и вещества могут наблюдаться процессы упорядочения, соответствующие уменьшению энтропии и образованию так называемых самоорганизующихся диссипативных структур [39, 40]. В этом открытые системы отличаются от закрытых, в которых возможен только рост энтропии. Трение и износ сопровождаются пластической деформацией и разрушением поверхности и являются диссипативными процессами, поскольку связаны с рассеянием энергии, подводимой к системе. Указанные процессы развиваются вдали от термодинамического равновесия. При некоторых значениях внешних параметров, в ходе эволюции система может достичь порога устойчивости

термодинамической ветви — точки бифуркации. Ее преодоление представляет собой кинематический фазовый переход, который является случайным процессом и происходит в результате флуктуации.

Все взаимодействия локализуются в тончайшем поверхностном слое, глубина которого на порядки ниже, чем при явлении повреждаемости. Скорости химических реакций и массопереноса возрастают на порядки, наблюдается аномальная пластичность. Как указывает термодинамика необратимых процессов, в этом случае в неравновесной открытой системе велика вероятность спонтанного возникновения упорядоченных структур, или ее самоорганизации. Самоорганизация системы происходит в далеких от равновесия условиях и связана с переходом через порог устойчивости. Это понятие отличается от "организации", которая относится к процессам, близким к равновесию и развивается в результате стремления системы к минимизации свободной энергии. Движущей силой самоорганизации диссипативных структур (систем) является стремление открытых систем при нестационарных процессах к снижению производства энтропии. Самоорганизация диссипативных структур отражает их способность приспосабливаться к внешним воздействиям путем реализации обратных связей.

Это приспособление к внешнему воздействию заключается в повышении свойств поверхностных слоев материала по сравнению с исходным состоянием[7]. В данной работе показано (см. раздел 5.3), что трибоокисление и аморфизация поверхности инструмента при его эксплуатации обеспечивают такое повышение

[7] Способность повышать свойства под внешним воздействием широко известна для ПНП-сталей, в которых пластическая деформация вызывает мартенситное превращение, обеспечивающее повышенное сопротивление дальнейшей пластической деформации.

сопротивления износу за счет динамического образования неравновесных фаз в тонких поверхностных слоях.

Возможность возникновения тонкой кислородсодержащей пленки на поверхности режущего инструмента, изготовленного из карбидостали и с TiN твердым покрытием, оценили термодинамически, пренебрегая температурной зависимостью теплоемкости.

Для карбида и нитрида титана при температуре эксплуатации, достигающей 923 К, возможно окисление с образованием TiO или TiO_2 по реакциям:

$$TiC + O_2 = TiO + CO \quad (5\text{-}2)$$

$$2TiN + O_2 = 2TiO + N_2 \quad (5\text{-}3)$$

$$2TiC + 3O_2 = 2TiO_2 + 2CO \quad (5\text{-}4)$$

$$2TiN + 2O_2 = 2TiO_2 + N_2 \quad (5\text{-}5)$$

Как было установлено, окисления карбида и нитрида титана сопровождается уменьшением энергии Гиббса ΔG_T^0.

Термодинамическая возможность реакций окисления ((5-2)—(5-5)) при 923 К была оценена на основании термодинамических данных из Таблица 5-5. Расчеты были сделаны в первом приближении, т.е. пренебрегая температурной зависимостью теплоемкости (ΔC_p=0):

$$\Delta C^o_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} \quad (5\text{-}6)$$

где ΔH^o_{298} — изменение энтальпии реакции при стандартных условиях, кДж/моль; ΔS^0_{298} — изменение энтальпии реакции при стандартных условиях, Дж/моль·К; Т — температура, К.

Изменения энтальпии и энтропии реакции при стандартных условиях вычислялись как алгебраические суммы стандартных значений для всех веществ реакции:

$$\Delta H^0_{298} = \sum_{i=1}^{j}(H^0_{298})' - \sum_{i=1}^{j}(H^0_{298}) \quad (5\text{-}7)$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum_{i=1}^{j}(S^0_{298})' - \sum_{i=1}^{j}(S^0_{298}) \quad (5\text{-}8)$$

где знак ' обозначает параметры продуктов реакции.

Рассчитанные значения энергии Гиббса для реакций ((5-2)—(5-5)): $\Delta G^0_{923}<0$ и равны соответственно -72.58 кДж/моль, -848.75 кДж/моль, -1386.5 кДж/моль и -2311.151 кДж/моль. Отрицательные значения свободной энергии образования (ΔG^0_T) для TiO и TiO_2 из карбида TiC и нитрида TiN указывает, что они должны превращаться в более темодинамически стабильные фазы в условиях окислительной атмосферы и рабочей температуры.

Свободная энергия образования (ΔG^0_{923}) TiO_2 более отрицательна, чем у TiO. Это означает, что TiC и TiN с большей вероятностью превращаются в атмосфере с достаточным количеством кислорода в TiO_2. Более того, энергия активации (E_a) окисления TiN равна 247 кДж/моль, тогда как E_a для TiC около 192

кДж/моль [41]. Поэтому TiN в открытой системе должен проявлять меньшую, чем TiC, склонность к окислению.

Таблица 5-5. Термодинамические данные для некоторых соединений, наблюдающихся в самоорганизующихся материалах.

Соединение	Энтальпия образования ΔH^0_{298}, кДж/моль	Энтропия S^0_{298}, Дж/моль ·К
TiC	-173.2	24.73
TiN	471.419	222.948
TiO	50.211	233.155
TiO_2	-944.000	50.620
CO	-110.53	197.55
O_2	-	191.498
N_2	-	205.037

5.3. Результаты исследований.

5.3.1. Исследование износостойкости инструментальных материалов.

Износостойкость при резании оценивали по величине лунки износа на

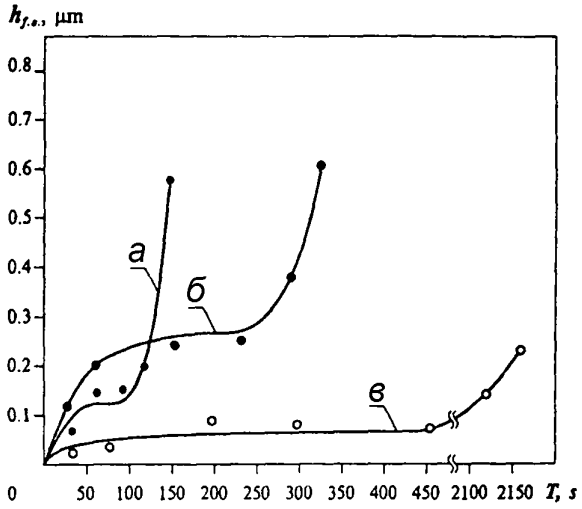


Рис. 5-1. Величина износа передней грани в зависимости от времени резания (скорость резания 90 м/мин.): а – Р6М5 с покрытием (Ti, Cr)N; б — Р6М5 с ионным азотированием и покрытием (Ti, Cr)N; в — Р12М3Ф2К5 с ионным азотированием и покрытием (Ti, Cr)N

передней грани режущих пластин по методике, изложенной в [42]. На *Рис. 5-1* приведены кривые износа сталей М2 и Т15, упрочненных ионным азотированием и твердым покрытием (TiCr)N. На Рис. 5-2 сравниваются характеристики износа карбидостали с добавкой 20% TiC и сталей М2 и Т15. В ходе испытаний при резании обнаружилась исключительно высокая износостойкость инструмента (по сравнению с быстрорежущей сталью) с многослойным комплексным покрытием и изготовленного из карбидостали.

Для установления физического механизма существенного повышения износостойкости новых инструментальных материалов было проведено комплексное исследование состава и структуры их поверхности на различных этапах резания.

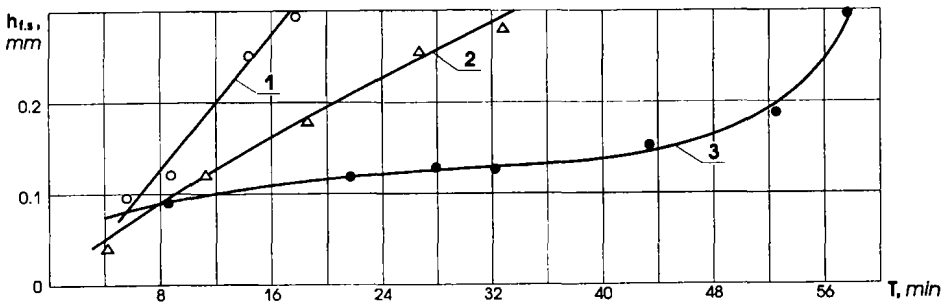


Рис. 5-2. Износ режущих инструментов в зависимости от времени резания: 1—Р6М5: 2—Р12М3Ф2К5; 3—карбидосталь с 20% TiC.

5.3.2. Исследование изменения химического и фазового составов контактной поверхности инструмента при его износе.

5.3.2.1. Многослойное комплексное покрытие.

По данным Оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов, на поверхности инструмента в зоне контакта со стружкой наблюдается диссоциация

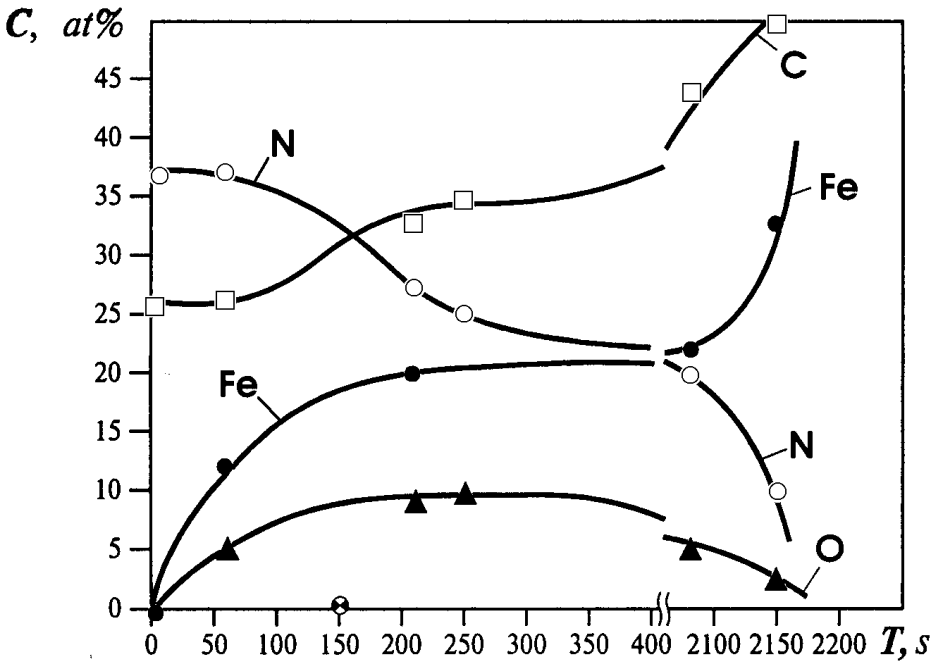


Рис. 5-3. Изменение состава поверхности в лунке износа в зависимости от времени (данные ОЭС).

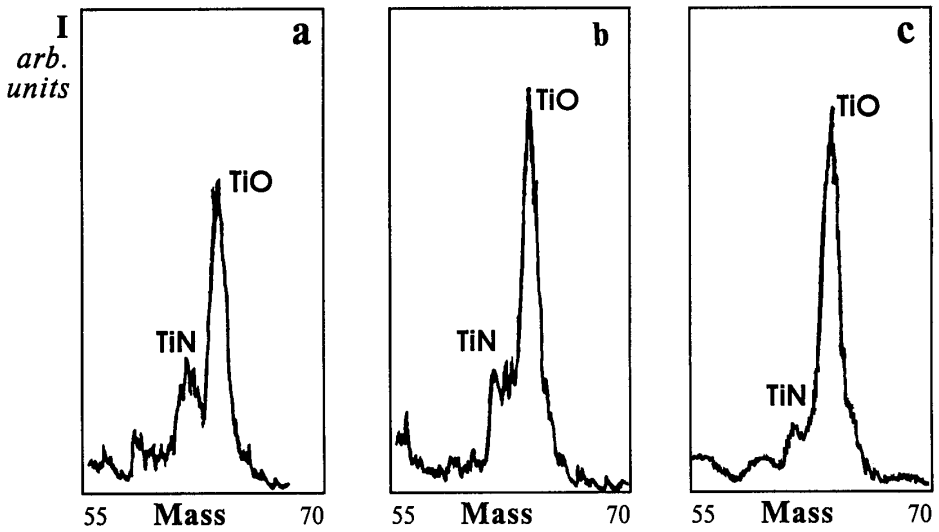


Рис. 5-4. Изменение соотношения TiN/TiO в лунке износа при различной длительности резания (данные МСВИ): a – 15 с; b – 90 с; c – 430 с.

TiN и его окисление (см. Рис. 5-3 и Рис. 5-4.). Трибоокисление нитридного покрытия происходит в тончайших слоях и сопровождается возникновением динамически устойчивых окисных пленок, которые возникают и уносятся с контактной поверхности инструмента в течение всей стадии установившегося износа. Этот процесс сопровождается аномальной диффузией азота с поверхности инструмента в стружку [43].

5.3.2.2.Фазовые превращения на поверхности карбидостали при ее износе в ходе резания.

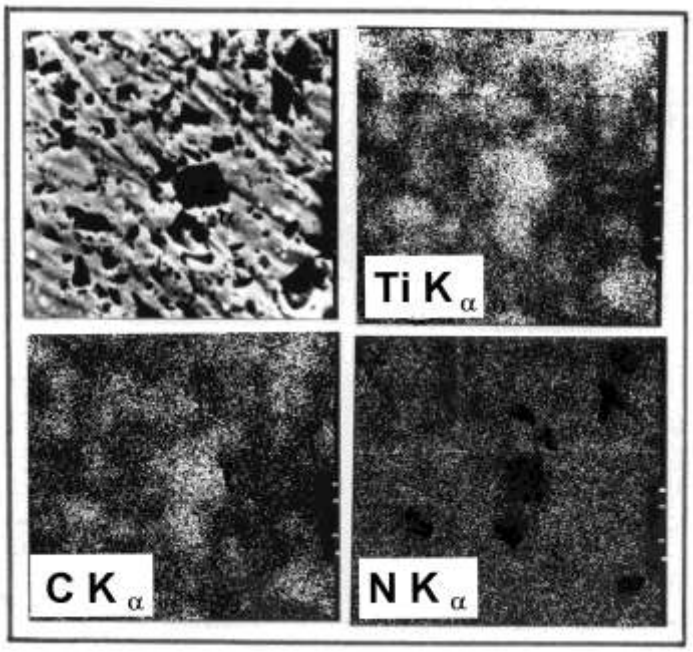


Рис. 5-5. Микроструктура азотированной поверхности карбидостали с добавкой 20% TiC: изображение во вторичных электронах и характеристическом рентгеновом излучении.

Карбидосталь на основе быстрорежущих сталей М2 и Т15 с добавкой 20%TiC имела структуру азотистого мартенсита с дисперсными выделениями специальных карбидов и частицами карбида титана (Рис. 5-5) [44]. Как показало исследование,

проведенное методами Оже-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов, в зоне износа материал инструмента изменяет свой химический и фазовый состав в результате взаимодействия с обрабатываемым материалом и окружающей средой.

Наиболее ярко это представлено на Рис. 5-6, а. На этом рисунке представлена микроструктура азотированной карбидостали в зоне взаимодействия режущего инструмента с обрабатываемым материалом. Слева представлена структура нароста, а справа — структура приповерхностных объемов режущего инструмента. Изображение получено на сканирующем электронном микроскопе с применением твердотельного парного детектора, который позволяет получить контраст изображения, зависящий от атомного номера. Серый контраст принадлежит основе из азотистого мартенсита, светлый контраст имеют частицы карбидов вольфрама и молибдена, темный контраст имеют частицы карбида титана. Как можно видеть, по мере приближения к границе взаимодействия инструмента и обрабатываемого материала наблюдается значительная пластическая деформация частиц карбида титана. Отдельные частицы угловатой формы утоньшаются и превращаются в пластинчатые выделения, ориентированные параллельно контактной поверхности. На границе контакта они образуют тонкую прерывистую пленку. По данным Оже-спектроскопии (см. Рис. 5-6, б) в зоне трения концентрация углерода в

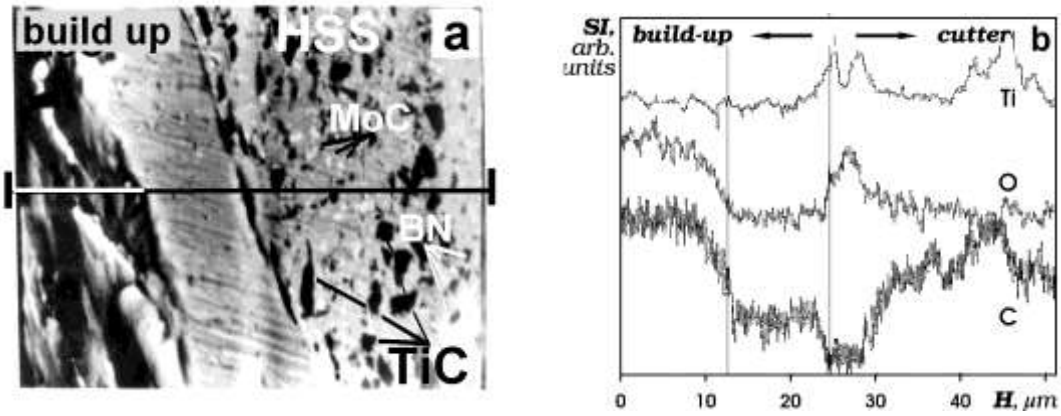


Рис. 5-6. Микроструктура карбидостали вблизи лунки износа (а) и распределение химических элементов по глубине вдоль линии I-I (b).

инструментальном материале уменьшается, а кислорода — возрастает. Можно предполагать, что в этой зоне карбид титана превращается в окисел. Именно это обстоятельство и может объяснить аномальную пластичность соединений титана в приповерхностных объемах инструментального материала. Масс-спектроскопия вторичных ионов подтвердила это предположение.

На Рис. 5-7 представлены данные, свидетельствующие о том, что на поверхности лунки износа инструмента из карбидостали наблюдается диссоциация карбида титана и образование кислородосодержащих соединений титана. Как показало исследование, эти процессы усиливаются по мере увеличения времени эксплуатации режущего инструмента.

Подобные эффекты наблюдаются в карбидостали другого состава, дополнительно легированной добавками 2% BN. На *Рис. 5-8* показаны спектры масс вторичных ионов, полученные на косом шлифе на различной глубине от поверхности вблизи лунки износа для карбидостали с 20% TiC и 2% BN после резания в течение 4 минут. По мере приближения к поверхности наблюдается существенное уменьшение интенсивности пиков Ti, TiC_2, BN, BC и рост интенсивности пиков TiO, TiBO, TiBN, BO.

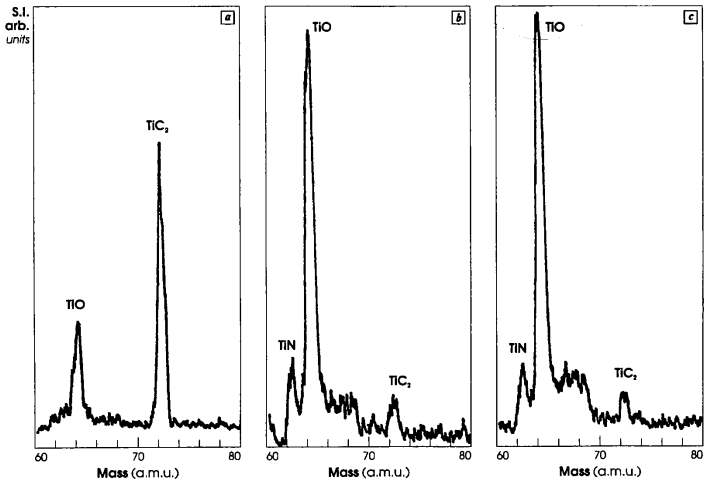


Рис. 5-7. Масс-спектры от лунки износа режущей пластины, изготовленной из карбидостали с добавкой 20% TiC: a—4 мин.; b—20 мин.; c—24 мин.

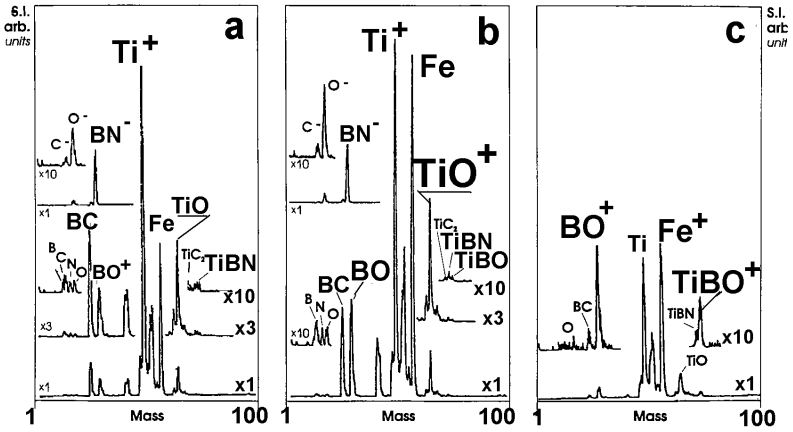


Рис. 5-8. Масс-спектры вторичных ионов, полученные от образца карбидостали с добавкой 2% BN после 4 мин. резания на различной глубине от кратера износа: a—0,5 μм; b—0,15 μм; c—на поверхности.

На Рис. 5-9 представлено изменение относительных и абсолютных концентраций соединений титана и бора в зависимости от расстояния от поверхности в зоне износа режущего инструмента [45]. При работе режущего инструмента из карбидостали на поверхности наблюдается диссоциация карбидных

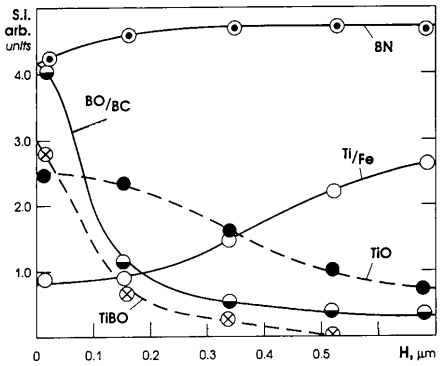


Рис. 5-9. Изменения абсолютных и относительных интенсивностей пиков МСВИ на различной глубине под лункой износа после 4 мин. резания.

и нитридных фаз и образование простых и сложных кислородосодержащих фаз.

Можно предположить физический механизм этих процессов. В контактной зоне на поверхности режущего инструмента возникает значительный градиент температур и деформаций, которые локализуются в приповерхностных слоях. При высоких степенях пластической деформации и температурах, достигающих 650 ^{o}C, TiC и BN диссоциируют, углерод и азот диффундируют в стружку, атмосферный кислород адсорбируется на поверхности и участвует в трибоокислении титана и бора с образованием простых и сложных кислородосодержащих фаз. Отдельные стадии подобных процессов наблюдались ранее [42].

5.3.2.3. Исследование изменения атомной структуры многослойного комплексного покрытия на контактной поверхности инструмента при его износе.

Для обнаружения эволюции атомной структуры поверхности комплексного покрытия при его износе в процессе резания применили метод EELFS.

Электронные спектры снимали от поверхности лунки износа на различных стадиях резания. Анализировали тонкую структуру спектров вблизи линии упруго рассеянных электронов и вблизи характеристических Оже-линий различных элементов. Такой подход позволял извлекать как обобщенную информацию о размещении атомов на поверхности, так и детальную информацию о ближайшем атомном окружении атомов определенных элементов. Эти исследования позволили также оценить изменение кристаллической структуры покрытия, а именно его аморфизацию при износе.

На Рис. 5-10 и Рис. 5-11 представлены полученные результаты. Фурье-анализ тонкой структуры электронных спектров вблизи KLL-линий кислорода и азота позволил интерпретировать обобщенную картину ближайшего атомного окружения,

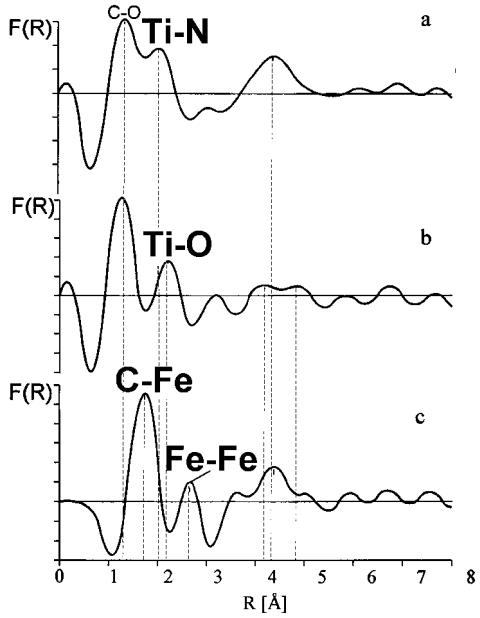


Рис. 5-10. Фурье-трансформанты спектров EELFS вблизи упругого и Оже-пиков от поверхности лунки износа образца с покрытием TiN: а—30 с, линия N KLL; б—180 с, O KLL; в—2100 с, линия упругих электронов.

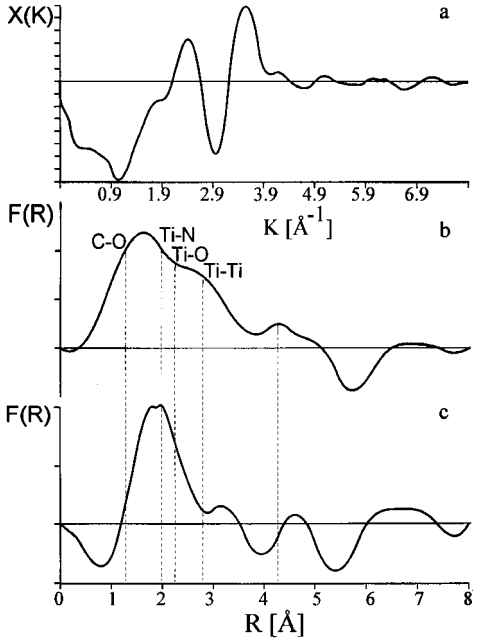


Рис. 5-11. а—протяженная тонкая структура вблизи пика упруго рассеянных электронов; б—Фурье-трансформанта от (а); в—Фурье-трансформанта вблизи линии N KLL того же образца.

полученную при анализе спектра упруго рассеянных электронов. По мере увеличения времени износа в нитридном покрытии атомы азота замещаются атомами кислорода, и порядок в дальних координационных сферах уменьшается (сравни кривые b и c на Рис. 5-10).

Смещение пиков на Фурье–трансформанте в районе межатомных расстояний порядка 2,0 Å может быть объяснено единственным образом, а именно, замещением атомов азота атомами кислорода в окружении титана. Это связано с тем, что по мере износа твердого покрытия в тончайших контактных слоях наблюдается диссоциация нитрида титана и обогащение покрытия кислородом. Существенное ослабление интенсивности пиков на дальних межатомных расстояниях порядка 4-5 Å свидетельствует об аморфизации покрытия. Пленки, которые возникают в лунке износа, имеют аморфную структуру и представляют собой твердые растворы кислорода в титане. Основным фактором, стимулирующим эти фазовые превращения, является термомеханическое воздействие на твердое покрытие в зоне резания, которое сочетает высокие степени пластической деформации и локальный разогрев до температуры порядка 500 ^{o}C. После схода твердого покрытия обнажается поверхность быстрорежущей стали и появляются пики, соответствующие связям C–Fe и Fe–Fe (см. Рис. 5-10, в)

5.3.2.4.Исследование изменения атомной структуры на контактной поверхности режущего инструмента из карбидостали

Особенности изменения атомной структуры поверхности (ближайшего атомного окружения) при трибоокислении карбидостали исследовали с помощью EELFS спектроскопии. Эти исследования позволяют глубже понять эволюцию материала при резании в зоне контактного взаимодействия инструмента с заготовкой. Для этой цели провели сравнительное исследование на образцах из

быстрорежущей стали М2, карбидостали двух композиций: с 20% TiC и дополнительным легированием 2% BN. Для интерпертации данных по атомной структуре поверхности износа режущего инструмента дополнительно исследовали TiC в исходном и окисленном состояниях, а также TiO2 – высокочистые (чистотой 99,99%) вещества с известной кристаллической структурой. Карбид титана окисляли на воздухе в течение 30 минут при температуре 823 К в тепловых условиях идентичных тем, какие наблюдаются в инструментальном материале в зоне резания.

На Рис. 5-12, а представлена Фурье-трансформанта, полученная при анализе протяженной тонкой структуры электронного спектра вблизи линии упругого рассеяния электронов для образца из карбида титана TiC со структурой типа (SB B1). Как можно видеть, положение основных пиков на Рис. 5-12, а хорошо согласуется с

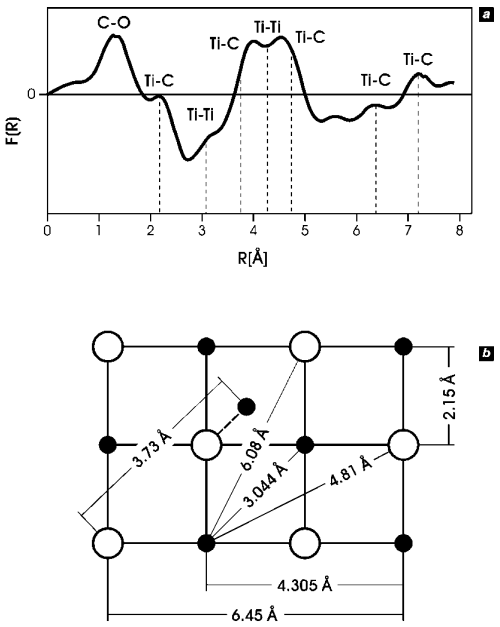


Рис. 5-12. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от образца TiC (а) и плоскость (100) TiC (б)

межатомными расстояниями для плотноупакованной плоскости (100) в кубической решетке карбида титана (см. Рис. 5-12б).

На Рис. 5-13а представлены данные для TiO_2 со структурой рутила типа (SB C4). Используя парциальные функции F(R), полученные при анализе тонкой структуры спектров вблизи характеристических Оже-линий кислорода и титана, можно идентифицировать тип связей. Сопоставляя эти данные с представленными на Рис. 5-12, а, можно видеть, что рутил TiO_2 имеет более сложную кристаллическую

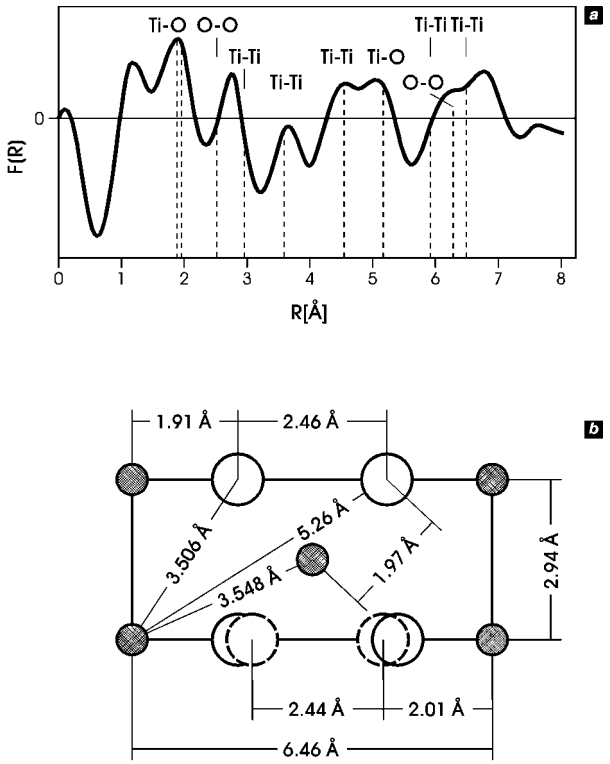


Рис. 5-13. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от образца TiO_2 (а) и плоскость (110) TiO_2 (б)

решетку, чем карбид титана TiC, чем и объясняется большее число максимумов на функции F(R). Положение основных пиков хорошо согласуется с межатомными расстояниями для плотноупакованной плоскости (110) в решетке TiO_2. Совокупный анализ положения всех пиков на Фурье-трансформанте позволяет сказать, что в исследованном соединении межатомные расстояния O-O и Ti-O несколько отличаются от известных в литературе (см. Рис. 5-13, б). Это может быть связано с

отклонением от стехиометрии и тем, что на поверхности в анализируемых слоях толщиной до нескольких ангстрем межатомные расстояния отличаются от равновесных в объеме.

Сопоставляя Фурье-образы на Рис. 5-14 a-d, видно, что уже после 5 мин.

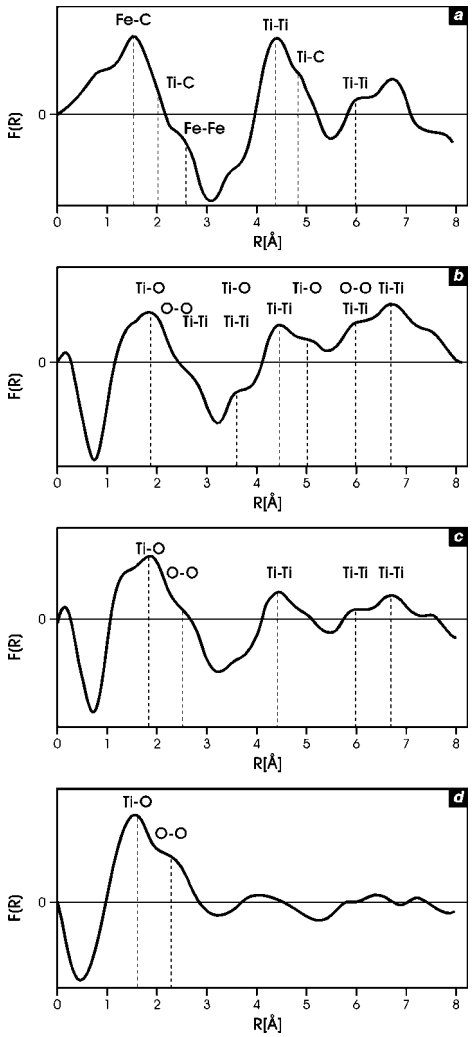


Рис. 5-14. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от кратера износа образца из карбидостали: а —исходное состояние; б — 5 мин. резания; в — 15 мин.; г — 30 мин.

резания в лунке износа кислородсодержащие пленки существенно обогащены титаном и кислородом. При этом периодичность в расположении атомов разных типов наблюдается как в ближайших координационных сферах, так и на б**о**льших межатомных расстояниях до ≈7 Å (см. Рис. 5-14, b).

В этих кислородсодержащих пленках межатомные расстояния отличаются от наблюдающихся в равновесных окислах титана, в том числе в рутиле TiO_2 (сравни с Рис. 5-13) Эти тончайшие пленки представляют собой двумерные фазы, атомная структура которых близка к пересыщенным α-твердым растворам кислорода в титане.

После 15 мин. резания степень дальнего порядка снижается, пики на дальних координационных сферах имеют меньшую интенсивность (см. Рис. 5-14, c). После 30 мин. резания (Рис. 5-14, d) трансляционная симметрия на больших межатомных расстояниях исчезает, и пики при R>4 Å полностью размываются.

Можно полагать, что при трении постепенно исчезает периодичность в расположении атомов кислорода, а затем титана.

Физический механизм такой перестройки структуры очень сложно представить, можно лишь предположить, что при этом большую роль играет высокая концентрация вакансий. И в конечном итоге такая решеточная неустойчивость твердого раствора кислорода в титане приводит к аморфизации строения поверхности износа. Подобный эффект аморфизации по данным EELFS автор наблюдал ранее для покрытий из TiN на режущем инструменте при его эксплуатации (см. раздел 5.3.2.1). Проведенные исследования позволили представить картину фазовых и структурных превращений на поверхности режущего инструмента с твердыми комплексными покрытиями и изготовленного из карбидостали на различных этапах резания. Уже на начальной стадии резания (приработке) термомеханическое воздействие в зоне трения вызывает фазовые и структурные превращения в материале режущего инструмента. Среди них трибоокисление, адгезионное схватывание и накопление повреждаемости в

приповерхностных объемах инструмента являются важнейшими деталями износа. В обычной быстрорежущей стали трибоокисление связано с образованием тонких поверхностных пленок окислов железа, которые характеризуются низкими трибологическими свойствами и не образуют теплозащитный барьер для основы инструмента. По этим причинам разогрев инструмента в зоне трения достигает 500-600 ^{o}C . При этих условиях инструмент разупрочняется, в нем развиваются явления малоцикловой усталости, и резание переходит в стадию катастрофического износа. Накопление структурных дефектов (повреждаемости) происходит в значительных объемах металла, достигающих десятков мкм^3 [46]. Применение теплостойкой стали Т15 по сравнению с обычной быстрорежущей сталью М2 несколько продлевает стадию установившегося износа и замедляет разупрочнение и преждевременное разрушение режущего инструмента.

Картина износа новых инструментальных материалов с износостойкими многослойными покрытиями или изготовленными из азотированной карбидостали существенно отличается от этой. В этих инструментах уже на начальной стадии резания (приработке) в приповерхностных слоях толщиной в несколько микрометров наблюдается диссоциация карбидов и нитридов титана и бора, Можно полагать, что высвобождающийся при этом азот выполняет роль мономолекулярной смазки. Наряду с этим наблюдается заметное обогащение азотом контактной поверхности стружки, что свидетельствует о его аномальной диффузии из инструмента в стружку или адсорбции на ее поверхности. Диссоциация карбидов и нитридов титана и бора является начальной стадией их трибоокисления , в результате которого на поверхности режущего инструмента возникают динамически устойчивые тонкие пленки простых и сложных оксидосодержащих фаз типа Ti-O,

Ti-B-O, Ti-B-N-O. Эти пленки имеют аморфную структуру и, как было показано автором в [47], по своей кристаллической и электронной структурам отличаются от окислов, образующихся в равновесных условиях. На этой стадии отмечается значительный разогрев и окисление стружки, что свидетельствует о резкой смене путей теплоотвода из зоны резания. На этой стадии резания прерывается теплоотвод в инструмент и возрастает разогрев стружки.

Это дает основания полагать, что по аналогии с окислами титана, образующиеся фазы имеют чрезвычайно низкие коэффициенты трения и теплопроводности и для инструмента являются защитным барьером, улучшая его трибологические свойства. Образование кислородосодержащих аморфных защитных пленок на поверхности инструмента при резании на стадиях приработки и установившегося износа существенно изменяет теплофизические условия на границе раздела в зоне резания. При этом наступает масштабный скачок, сопровождаемый резкой локализацией термомеханического воздействия на инструмент, которое распространяется лишь в приповерхностных слоях толщиной в несколько микрон, В условиях многослойного ионно-плазменного покрытия нитридом титана это воздействие не выходит за пределы покрытия. Эти факторы существенно снижают опасность накопления повреждаемости на больших глубинах вблизи режущей кромки инструмента, значительно продлевают стадию нормального износа инструмента вплоть до физического износа покрытия или нарушения геометрии инструмента из карбидостали. Диссоциация карбидов и нитридов титана, массоперенос углерода и азота в стружку, адсорбция кислорода из атмосферы на поверхность инструмента, трибоокисление Ti и B с образованием аморфных тонких пленок, — вся эта совокупность фазовых и структурных превращений улучшает

теплофизические условия при резании и является основой самоорганизации материала при его износе.

5.4. Результаты испытаний концевых фрез.

На основании полученных результатов были предложены покрытия с высокой склонностью к трибоокислению типа (TiAl)N. Они были нанесены на рабочую часть концевых фрез, изготовленных из карбидостали. В качестве эталонных материалов выступали твердый сплав на основе WC и коронит — комплексный порошковый инструментальный материал производства Sandvik Koromant.

Испытания концевых фрез[8] с многослойным износостойким покрытием, изготовленных из карбидостали, показали их превосходные эксплуатационные свойства (см. Рис. 5-15).

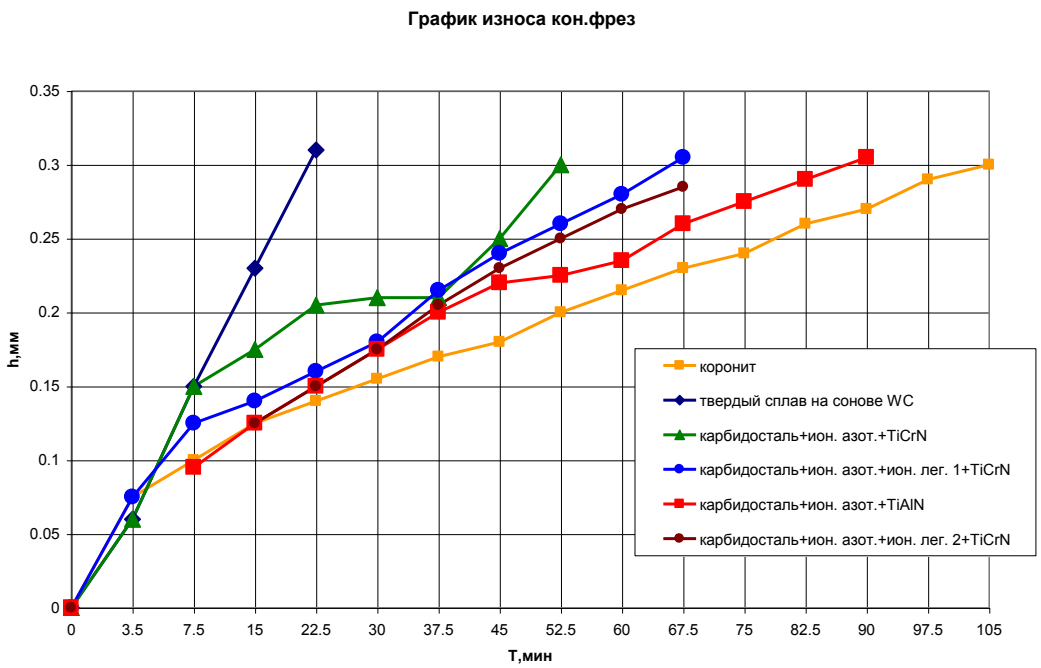


Рис. 5-15. Результаты испытаний концевых фрез, изготовленных из различных материалов.

[8] Испытания проводились в Уфимском авиационном институте.

Обобщенные результаты исследований износостойкости самоорганизующихся покрытий и легирования режущих инструментов представлены в [48].

Выводы по 5 главе.

Исследование фазовых и структурных превращений на поверхности режущего инструмента с твердыми многослойными покрытиями или изготовленнного из карбидостали позволило установить несколько параллельно развивающихся процессов:

1. **диссоциацию химических соединений, входящих в состав твердого покрытия и матрицы карбидостали, интенсивную диффузию азота и углерода (адсорбцию) из инструмента в стружку;**
2. **возникновение на поверхности режущего инструмента динамически устойчивых защитных кислородосодержащих аморфных Ti-O, Ti-B-O пленок.**
3. **Наблюдаемые фазовые и структурные превращения изменяют теплофизические условия в зоне трения, способствуют адаптации инструментального материала к условиям эксплуатации, существенно в десятки раз увеличивают рабочий ресурс инструмента.**
4. **Установление физического механизма самоорганизации режущих инструментов при эксплуатации стало возможным только на основе экспериментов с использованием метода EELFS. Понимание этого механизма позволило разработать комплексное покрытие с высоким эффектом самоорганизации на основе (TiAl)N.**

6. Расчет электронной структуры кластеров по данным EELFS

Применение фосфор-, серо- и хлорсодержащих смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) во многих случаях создает благоприятные условия для работы трибосистем, способствует лучшему упрочнению материала при его фрикционной обработке. Однако использование фосфор- и серосодержащих СОЖ вызывает, в отличие от хлорсодержащих СОЖ, охрупчивание поверхностных слоев материала.

Так, при фрикционном упрочнении ОЦК-железа и сталей 40ХС, 40ХН и 45ХН2М в СОЖ, содержащих P (водный раствор триэаноламиновой соли фосфорной кислоты), S (водный раствор концентрата СОЖ “Аквол-15П”) и Cl (водный раствор концентрата СОЖ “Синтал-2”) в первых двух случаях поверхностные слои трения содержат большое количество микротрещин. В случае хлорсодержащей среды они отсутствуют. Аналогичные результаты были получены при фрикционном упрочнении железа [49, 50, 51].

Для более детального изучения влияния Cl, S и P на зернограничное охрупчивание материала была проведена холодная прокатка полос железа с достижением суммарного относительного обжатия 65 %. Прокатка осуществлялась на воздухе и со смазками, наносимыми тканевым тампоном на поверхность полос. В качестве смазки использовались:

— хлорпарафин ХП-470 (хлорсодержащая присадка в концентрате СОЖ “Синтал-2”;

— сульфидированные эфиры ненасыщенных жирных кислот;

— триэтаноламиновая соль фосфорной кислоты,

содержащие Cl, S и P соответственно [52].

После холодной прокатки стали с применением химически активных СОЖ, содержащих ионы O, Cl, S, обнаружено значительное повышение пластичности. Как показали исследования с помощью ОЭС, наблюдается накопление этих элементов в поверхностных слоях глубиной до 40 μм. Кроме того, в области высокой пластической деформации наблюдается растворение дисперсных частиц карбидов и обогащение границ зерен углеродом. Эти явления связаны с восходящей диффузией в поле напряжений и переносом примесных атомов движущимися дислокациями к границам структурных элементов в ходе развития пластической деформации [53].

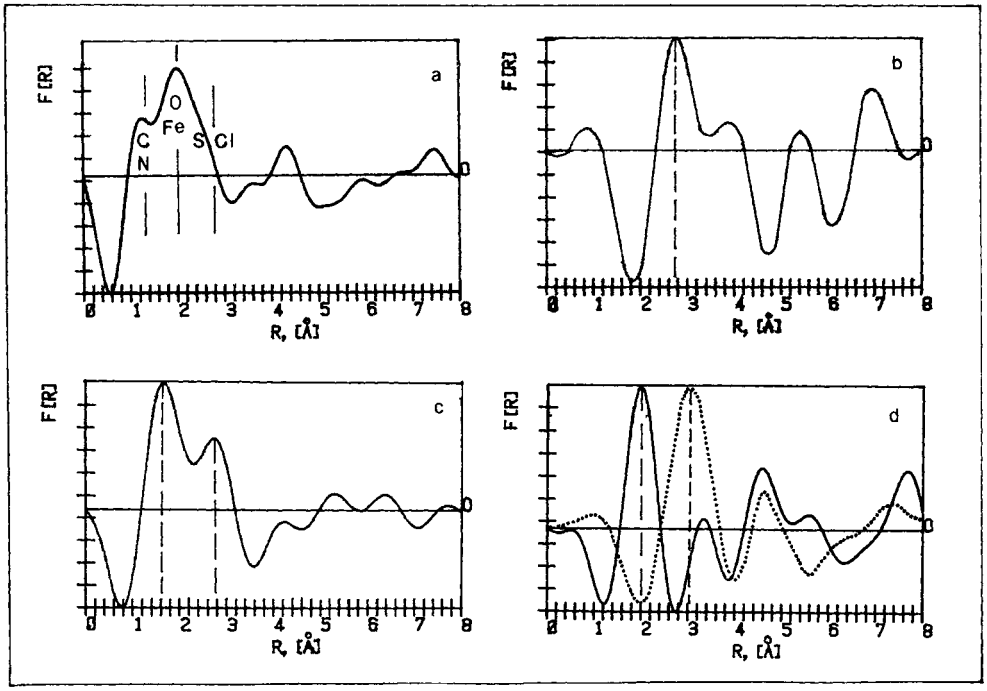


Рис. 6-1. Фурье-трансформанты усредненного (а) и индивидуального (б-г) атомного окружения:

а) около упругого пика (E_p=1500 эВ)

б) около LMM линии S

в) около KLL линии C

г) около KLL линии O (сплошная линия) и LMM линии Cl (точечная)

Фурье-трансформанты, показанные на рис. 6-1, характеризуют позиции атомов в сегрегации. Видно, что окружение O и Fe идентично, Cl и S располагаются в порах с б**о**льшим радиусом, а углерод находится в позициях внедрения.

Информация о длинах межатомных связей, определенных с помощью EELFS, позволила рассчитать электронную структуру ближайшего атомного окружения. Все вычисления проводились с использованием метода SCF X-α SW (Self-Consisted Field X-α Scattered Wave — метод самосогласованного поля X-α рассеянной волны) [54, 55]. Для этого был взят тетраэдрический кластер типа Fe_4X с располагающимся в центре атомом примеси или вакансией. При этом пространство, занимаемое кластером, делится на три зоны:

I — внутренние сферы, окружающие каждый из атомов;

II — пространство вне сферы Уотсона, окружающее весь кластер;

III — пространство между сферой Уотсона и атомными сферами.

В результате расчетов получается дискретный набор энергий ε_i, позволяющий построить модель плотности состояний (ПС) валентных электронов и парциальные локальные вклады атомов кластера. Для анализа пространственного распределения заряда, обеспечивающего межатомное взаимодействие, межсферный заряд был разделен на две составляющие. Одна часть, обеспечивающая чисто металлическую связь, соответствует сумме зарядов межсферного пространства на следующих уровнях: $1E\uparrow\downarrow$, $1T_1\uparrow\downarrow$, $2T_1\uparrow$, $2T_2\uparrow\downarrow$, $3T_2\uparrow\downarrow$ — образованных d-электронами Fe без учета вклада электронов примесных атомов ($\sum Q_i n_i\, met$). Вторая часть ответственна одновременно и за ковалентную связь атомов железа с атомом

примеси, и за связь Fe—Fe ($\sum Q_i n_i \, cov.met$): состояния $1A_1\uparrow\downarrow$, $1T_2\uparrow\downarrow$, $2A_1\uparrow, 4T_2\uparrow$.

Для анализа пространственного распределения ПС с учетом ковалентной составляющей были построены карты распределения электронной плотности. На рис. 6-2 показаны изограммы электронной плотности с наибольшей разницей между ковалентной и металлической составляющими. Представлены также данные о

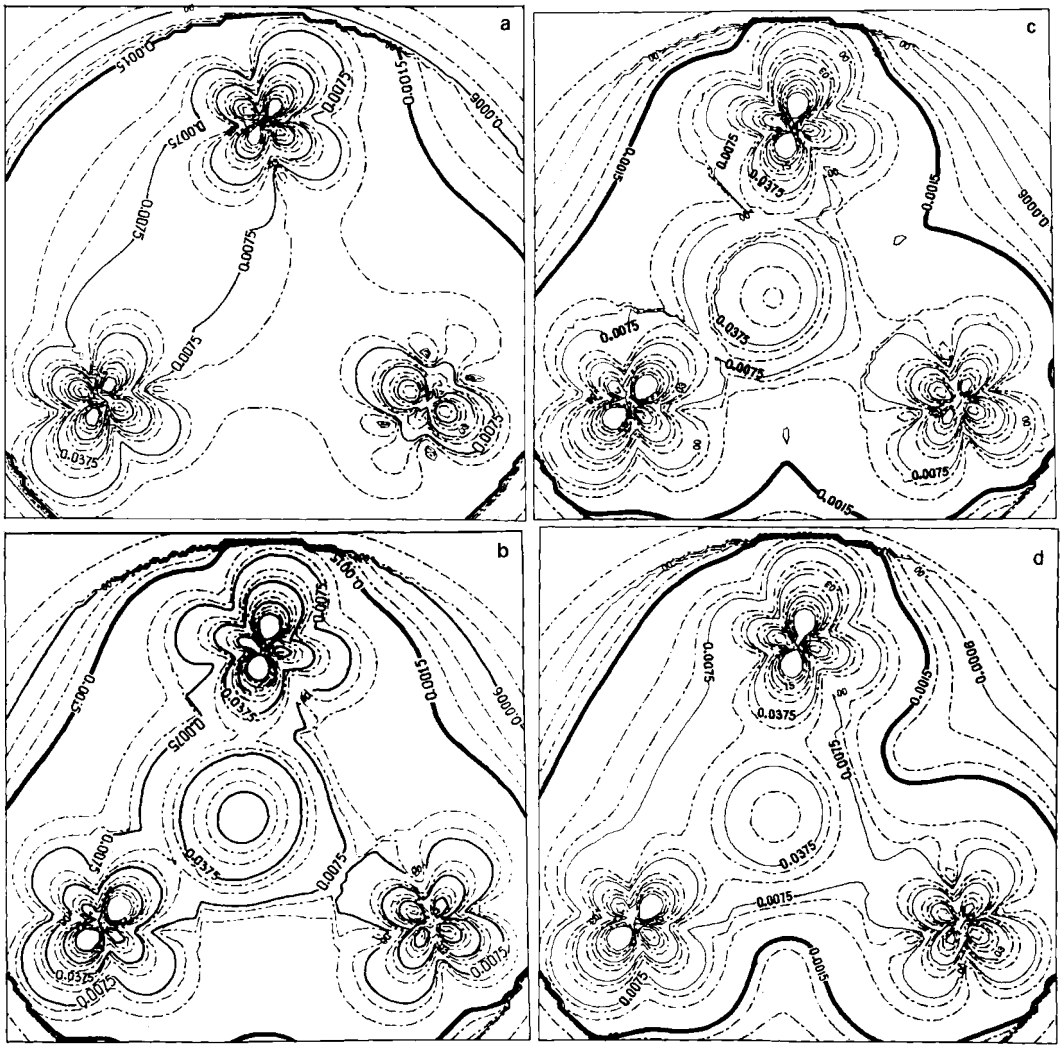


Рис. 6-2. Карты распределения электронной плотности в кластерах Fe_4Vac (a), Fe_4Cl (b), Fe_4O (c), Fe_4S (d)

суммарном заряде в межсферном пространстве, соответствующие разным типам связи.

В ряду Fe_4Vac, Fe_4Cl, Fe_4O, Fe_4S значительно уменьшается доля электронов, обеспечивающих связь Fe—Fe, а ковалентная составляющая в кластере Fe_4S больше, чем в кластере Fe_4Cl. Сравнивая форму изолиний одинаковой электронной плотности (например, утолщенную), можно видеть, что форма этой линии для кластера Fe_4Cl ближе к линии Fe_4Vac, а для Fe_4S наблюдается значительная локализация электронной плотности. Заслуживает внимания рост металлической компоненты заряда в межсферном пространстве ближайшего окружения Cl.

Обнаруженые особенности в электронной структуре ближайшего атомного окружения O, Cl, S в сегрегациях позволяет объяснить физическую природу различий в износостойкости железа, прокатанного в разных средах. Механические испытания показывают существенный рост износостойкости для железа, содержащего хлор, и рост склонности к хрупкому разрушению образцов с повышенным содержанием серы. Пространственно локализованные ковалентные связи легко разрушаются при относительно малом смещении атомов в направлении, перпендикулярном связи. Нелокализованные металлические связи, напротив, допускают значительное отклонение атомов от равновесного положения без разрыва связей. Таким образом, насыщение поверхностных слоев железа при прокатке в химически активной среде обуславливает снижение металлических связей и повышает склонность к хрупкому разрушению. В присутствии Cl Fe—Fe связи изменяются незначительно по сравнению с чистым Fe, и возникают дополнительные ковалентные связи Fe—Cl, что приводит к резкому росту вязкости материала.

Вывод по 6 главе.

Точное определение длин межатомных связей методом EELFS позволило рассчитать электронную структуру кластеров в сегрегации и объяснить физическую природу влияния СОЖ на износостойкость тонкого проката из железа.

Выводы по диссертационной работе

1 В данной работе была **впервые** предложен единый физический механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на спектрах потерь энергии электронов и разработана подробная методика определения межатомных расстояний и положения атомов на поверхности твердых тел методом EELFS.

2 Был проведен анализ влияния различных факторов, случайных и систематических погрешностей эксперимента на воспроизводимость результатов, на многочисленных объектах показано превосходное соответствие теоретических и экспериментальных межатомных расстояний. Метод позволяет определять межатомные расстояния с точностью не хуже 0,02 нм в ближних координационных сферах.

Толщина анализируемого слоя соответствует глубинам выхода Оже- и фотоэлектронов и составляет 0,2÷1,2 нм в зависимости от энергии опорной линии.

3 Разработаны оригинальный алгоритм и компьютерная система сбора и обработки данных, позволяющая с превосходным качеством и воспроизводимостью результатов определять положение атомов в решетке и межатомные расстояния на поверхности. Качество результатов (точность, разрешение) не имеет аналогов в литературе благодаря оригинальным подходам.

4 Основные отличия от подходов других авторов:

4.1 В качестве источника информации об атомной структуре поверхности используется спектр неупругих потерь вблизи **любого** пика на электронном спектре (упруго рассеянных электронов, фотоэлектронов, Оже).

4.2 В отличие от других работ, спектр записывается в интегральном виде N(E), что позволяет избежать неоднозначностей, связанных с построением огибающей при одно- или двухкратном дифференцировании.

5 Метод EELFS способен устанавливать позиции атомов водорода на поверхности твердых тел, что крайне сложно либо недоступно другим методам анализа атомной структуры поверхности. Применение метода EELFS при исследовании алмазоподобных углеродных пленок позволило с высокой чувствительностью определить длины связей C—H и C—C различных типов (sp^3, sp^2, sp).

6 Метод EELFS апробирован в металлофизических исследованиях; только с его помощью **впервые** удалось установить физическую природу следующих явлений:

6.1 При многокомпонентной зернограничной адсорбции в сталях и сплавах на основе железа углерод и азот в сегрегациях занимают позиции внедрения, а сера и фосфор — позиции замещения. Это позволяет трактовать механизм конкурентной адсорбции примесей как "энергетическую и кинетическую конкуренцию".

6.2 Повышение износостойкости режущего инструмента, изготовленного из компактированных порошковых материалов и с многослойным комплексным покрытием, связано с тем, что при его эксплуатации на его поверхности образуются неравновесные динамически устойчивые аморфные пленки кислородсодержащих фаз, улучшающие трибологические характеристики поверхности.

7 Использование метода EELFS, определяющего межатомные расстояния на поверхности, в сочетании с методом расчета электронных состояний SCF X_α позволяет рассчитывать электронную структуру для поверхности со сложным химическим составом.

Список литературы

1 A. Corma, A.E. Palomarez, F. Márquez. Selective catalytic reduction of NO_x in Cu-beta zeolite: an insitu XPS/XAES and EELFS analyis. In "ECASIA'99 Abstracts", p. 456.

2 G.J. Leggett. Scanning Tunnelling Microscopy and Atomic Force Microscopy. In "Surface analysis. The Principal Techniques", ed. J.C. Vickerman. John Wiley & Sons, 1997.

3 D. Rebenstorff, H. Ibach and J. Kirschner. A new type of loss structure in high resolution electron energy loss spectroscopy. Solid State Comm. Vol. 56, No. 10, pp. 885-888, 1985.

4 A.G. Nassiopoulos, J. Cazaut. Surf. Sci., 1985, v. 149, p.313-325.

5 M. De Crescenzi et al. Phys. Rev. B, 29, 3730 (1984).

6 M. De Crescenzi, G. Chiarello, J. Phys. C, 18, 3594 (1985).

7 J. Derrien, E. Chainet, M. De Crescenzi and C. Noguera. Surf. Sci., 189/190 (1987), pp. 590-604.

8 A. Proctor, P.M.A. Sherwood. Anal. Chem. 54 (1982), p. 13.

9 А.И. Ковалев, Г.В. Щербединский. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. М, Металлургия, 1989, 192 стр.

10 П.М.А. Шервуд. Обработка данных в РФЭС. В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии п/р. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М., Мир, 1987, 598 стр.

11 Д.Л. Вайнштейн. Уменьшение влияния случайных погрешностей на парную корреляционную функцию. Дипломная работа. М., МИСиС, 1986.

12 J. Fridel. On the electronic structure of surfaces. Le Vide les couches minces 203, 1980, pp. 215-231.

13 Д.Л. Вайнштейн, А.И. Ковалев, В.П. Мишина, Г.В. Щербединский. Применение спектроскопии потерь энергии электронов для исследования ближайшего атомного окружения. Поверхность. Физика, химия, механика. 1987, № 11, стр. 139—143.

14 A.I. Kovalev, V.P. Mishina, G.V. Stsherbedinsky and D.L. Wainstein. EELFS method for investigation of equilibrium segregations on surfaces in steel and alloys. Vacuum, 1990, vol. 41, № 7—9, p. 1794—1795.

15 A.I. Kovalev, V.P. Michina, D.L. Wainstein. Self-organisation during multi-component grain boundary segregation. Proc. Second Int. Workshop on Surface and Grain Boundary Segregation, Rottach-Egern, Germany, 1999, p. 25.

16 Erhart H., Grabke H.I. Scripta Met., 1981, v. 15, p.531.

17 Suzuki S., Obata M., Abiko K., Kimura H. Scripta Met., 1983, v. 17, p.1325.

18 A.A. Melnikov, V.S. Varichenko, A.M. Zaitsev and A.S. Shulenkov. Diamond-based p-i-n transistor. In book “Diamond & diamond-like film applications. Proceedings of Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia”, pp. 3-8.

19 J.L. Davidson and W.P. Kang. Diamond as an Active Sensor Material. In book “Diamond & diamond-like film applications. Proceedings of Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia”, pp. 9-24.

20 Yu. P. Piryatinskii, V.A. Semenovich, N.I. Klyui and A.G. Rozhin. Diamond-like film-Porous silicon systems: new approach for Optoelectronic devices fabrication. In book “Diamond & diamond-like film applications. Proceedings of Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia”, pp. 51-56.

21 L.S. Aivazova, N.V. Novikov, S.I. Khandozenko et al. The effect of (α-C:H) films on the properties of the n-Si/p-(α-C:H) solar cells. In book “Diamond & diamond-like film applications. Proceedings of Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, Russia”, pp. 63-67.

22 N. Yoshizava, Y. Yamada, and M. Shiraishi. Structure of amorphous hydrogenated carbon film prepared from RF plasma deposition. Carbon, vol. 31 (1993), No. 7, pp. 1049-1055.

23 К. Карлсон. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Машиностроение, Л., 1983.

24 В.В. Немошкаленко. Элекиронная спектроскопия кристаллов. Наукова думка, Киев, 1983.

25 I. Mizokava, T. Migasato, S. Nakamura, K.M. Geib and C.W. Wilsen. J. Vacuum Sci. Technol. A5. 2809 (1987).

26 A.R. Chourasia, D.R. Chorpa, S.C. Sharma, M. Green, C.A. Dark, R.S. Myer. Thin Solid Films 193/194, 1079 (1990).

27 D.H. Shin. Electron energy-loss spectroscopy and energy-filtered imaging of C_{60} thin films. Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998), pp. L559-561.

28 E.A. Taft, H.R. Philipp. Phys. Rev. 138 (1965), pp. 197-200.

29 R.H. Rithce. Phys. Rev., 106 (1957), pp. 874-881.

30 J. Esteve, M.C. Polo, G. Sanches. Diamond and diamond-like carbon films. Vacuum, 52 (1999) 1-2, pp. 133-139.

31 M. Koos et al. Optical properties of hydrogenated amorphous carbon determined by spectral ellipsometry. Proceed. Int. Soc. Opt. Eng. (1998), pp. 328-331.

32 Cheng Juhang et al. Influence of deposition parameters on the internal stress in α:C-H films. Surf. Coat. Technol., 111 (1999) 2-3, pp. 141-147.

33 Ratsumi Endo et al. Changes in Raman spectra with deposition conditions and plasma treatment of diamond-like carbon thin films. Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 6A, pp. 3486-3490.

34 A. von Kludell, W. Jacob. Erosion of thin hydrogenated carbon films in oxygen, oxygen/hydrogen and water plasmas. J. Nucl. Mat., 264 (1999) 1.2, pp. 48-55.

35 B.E. Klamecki, Wear — an entropy production model, Wear, 58 (3) 1980, 325-330.

36 B.E. Klamecki, Energy dissipation in sliding, Wear, 77 (2) 1982, 115-128.

37 B.E. Klamecki, Thermodynamic model of friction, Wear, 63 (2) 1980, 113-120.

38 B.E. Klamecki, An entropy-based model of plastic deformation energy dissipation in sliding, Wear, 96 (3) 1984, 319-329.

39 Л.И. Бершадский. Борис Иванович Костецкий и обобщенная концепция трибологии. В: Трение и износ, т. 14 (1), Наука и техника, Минск, 1993, стр. 6-19.

40 I. Prigogine, U. Stengers. Order out of Chaos, Heinemann, London, 1984.

41 Банк данных по термодинамическим свойствам "ИВТАН-Термо". М., Институт Высоких Температур АН СССР, 1985.

42 G.S. Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, S.N. Afanasyev, Characteristic features of wear in tools made of high-speed steels with surface engineered coatings. I. Wear characteristics of surface engineered high-speed steel cutting tools, Wear, 201 (1996), pp. 38-44

43 G.S. Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein. Investigation of self-organization mechanism in complex TiN-based coating during working of cutting tool, using EELFAS and AES methods. Journ. of El. Spec. and Rel. Phen., 85 (1997), pp. 65-72.

44 G.S. Fox-Rabinivich, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein et al, Characteristic features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting. I. Characteristic features of wear in HSS-based deformed compound powder materials at cutting, Wear, 206 (1997), pp. 214-220.

45 G.S.Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein et al. On characteristic features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting. 2. Cutting tool friction control due to the alloying of the HSS-based deformed compound powder material, Wear 214 (1998), pp. 279-286.

46 G.S.Fox-Rabinovich, A.I.Kovalev. Characteristic features of blanking die wear with consideration for the change in composition, structure and properties of contact surfaces, Wear 189 (1995), pp. 25-31.

47 A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, V.P. Mishina, G.S. Fox-Rabinovich, Investigation of atomic and electronic structure of films generated on cutting tool surface, Journ. of El. Spectr. and Rel. Phenom.,105 (1999), pp. 63-75.

48 A.I. Kovalev, D.L. Wainstein et al. The nature of high wear resistance of cutting tools with engineered coatings and alloying. Proc. of TATF'2000 Conference. Nancy, 2000.

49 Горский В.В., Тихонович В.В., Шаповал Б.С. и др. Влияние СОЖ “Синтал-2” на формирование поверхностных структур. Проблемы трения и изнашивания, 1985, вып. 28, стр. 74-81

50 Горский В.В., Тихонович В.В., Шаповал Б.С. и др. Изменение структуры и физико-механических свойств поверхностных слоев стали при трении в смазочно-охлаждающих средах с серосодержащей присадкой. Трение и износ, 1986, 7, № 2, стр. 308-317.

51 Горский В.В., Тихонович В.В., Шаповал Б.С. Структурные изменения в поверхностных слоях трения “сталь 130Х16 — сталь 20 Х13”. Металлофизика, 1985, 7, № 1, стр. 56-62.

52 В.В. Тихонович, Л.М. Шелудченко, В.В. Горский. Влияние активных элементов смазочно-охлаждающих жидкостей на охрупчивание сплавов на основе железа. УДК 639.35: 539.4.015: 539.21: 535.333: 531.44

53 Л.М. Шелудченко, В.В. Тихонович, В.В. Горский. Металлофизика, т. 9 (1987), No. 4, стр. 27.

54 C.L. Briant, R.P. Messmer. Acta Metall., 32, pp. 2043-2052 (1984).

55 В.В. Немошкаленко, Ю.Н. Кучеренко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев, "Наукова думка", 1986, 295 с.