

На правах рукописи
УДК 539.211; 543.42; 621.793

Д.Л. Вайнштейн

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

Специальность 01.04.07 — физика твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва, 2000

Работа выполнена в Институте металлофизики и функциональных материалов
ГНЦ ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина.

Научный руководитель — кандидат технических наук
Ковалев А.И.

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук,
профессор Винтайкин Е.З.

доктор физико-математических наук,
профессор Иванов А.Н.

Ведущее предприятие — Институт металлургии им. Байкова РАН

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 2000 г. в _____ часов на
заседании диссертационного совета

по адресу: 107005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 9/23

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ ЦНИИЧермет.

Ваш отзыв на автореферат, заверенный печатью, просим направлять по
указанному адресу.

Автореферат разослан " _____ " _____ 2000 г.

Справки по тел. (495) 777-93-44, E-mail: d_wainstein@sprg.ru

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат физико-математических
наук

Александрова Н.М.

Общая характеристика работы

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 различные 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.

При этих исследованиях большое значение имеет возможность определения параметров атомно-кристаллической структуры поверхности. Существовавшие до настоящего времени методы, применяемые для этой цели, требуют специального дорогостоящего оборудования и имеют существенные ограничения при исследовании тонких поверхностных слоев.

Разработанный в данной диссертации метод EELFS, позволяющий определять параметры атомной структуры поверхности, применяется в сочетании с другими методами электронной и ионной спектроскопии для комплексного исследования поверхности твердых тел. Современные спектрометры позволяют проводить такие исследования в одной рабочей камере, оснащенной различными источниками и анализаторами.

Цель работы.

Разработка метода определения межатомных расстояний в поверхностных слоях толщиной несколько атомов по данным электронной спектроскопии.

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, $E_{hv}=1468$ эВ), немонохроматизированным рентгеновским источником с двойным Al-Mg анодом ($E_{hv Al}=1468$ эВ и $E_{hv Mg}=1253$ 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 длинноволновым рентгеновским спектрометром.

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

Научная новизна.

1. В данной работе был **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. 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 зернограницной 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 с точностью не хуже 0,02 нм 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.

Апробация работы.

Основные положения работы докладывались на международных научно-технических конференциях: 11-й международный вакуумный конгресс (IVC-11) и 7-я международная конференция по поверхности твердых тел (ICSS-7) (Кёльн, Германия, 1989); Европейская конференция по применениям анализа поверхности (ECASIA-89) (Антиб, Франция, 1989); 5-й международный симпозиум по тенденциям и новым приложениям тонких пленок (TATF'96) (Кольмар, Франция, 1996); Конференция 1998 г. Общества термообработки (Розмонт, США, 1998); 2-я международная школа по поверхностным и зернограничным сегрегациям (Роттах-Эгерн, Германия, 1999); Европейская конференция по применениям анализа поверхности (ECASIA-99) (Севилья, Испания, 1999); Международная конференция по металлургическим покрытиям и тонким пленкам (Сан-Диего, США, 2000).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано одиннадцать печатных работ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы (55 наименований). Она изложена на 92 страницах, содержит 35 рисунков, 9 таблиц.

Содержание работы.

В первой главе дается критический анализ существующих методов определения атомной структуры поверхности, в частности, основных методов для исследования поверхностных слоев толщиной до 1,5 нм: дифракции медленных электронов (LEED) и сканирующей туннельной микроскопии. Показана ограниченность этих методов для анализа поверхности, содержащей более 3 сортов атомов.

Представлены исходные посылки для развития нового метода определения атомной структуры поверхности на основе данных электронной спектроскопии. В этой связи приводится механизм возникновения структурно-зависимых осцилляций на электронных спектрах ниже фотоэлектронных линий (по ряду работ групп M. de Crescenzi и D.P. Woodruff) и их результаты применения метода EELFS.

Этот механизм близок к механизму EXAFS с той особенностью, что, в отличие от фотона, первичный электрон может передавать свою энергию электрону, находящемуся в атоме, частично. Этим обеспечивается непрерывная развертка по энергии, происходящая **внутри** образца. Возникающие осцилляции описываются уравнением

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

где $k \approx \sqrt{E_0 - E}$, E_0 соответствует максимуму опорного пика.

Показаны экспериментальные сложности, возникающие при выделении структурно-зависимых осцилляций из фона неупругих потерь путем одно- или двукратного дифференцирования спектра. Отмечается, что описываемый подход не позволяет получить качественные функции радиального распределения и существенно увеличивает время накопления спектра для достижения приемлемого соотношения "сигнал-шум".

Во второй главе предложен единый физический механизм возникновения структурных осцилляций на спектрах потерь энергии электронов ниже **любого** пика на электронном спектре (пик упруго рассеянных электронов, фотоэлектронные и Оже-линии). Развертка по энергии обеспечивается возможностью частичной передачи энергии от первичного электрона, как и в случае, описанном в главе 1. Эти осцилляции, несущие информацию о ближайшем атомном окружении, также описываются уравнением (1). Отмечается, что при использовании, в качестве опорного, пика упругих электронов определяется усредненная картина распределения атомов, а при использовании характеристического пика (фотоэлектронного, Оже) определяются межатомные расстояния вокруг атомов заданного элемента. Показано, что с помощью набора таких картин определяются расстояния между парами атомов, присутствующих на поверхности.

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:

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

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.

Получаемая функция $F(R)$, аналогичная функциям радиального распределения, несет информацию о межатомных расстояниях в ближних координационных сферах.

В отличие от работ других авторов, в данной диссертации используется регистрация спектра в интегральном режиме $N(E)$ с последующим выделением структурно-зависимых осцилляций математическими методами с использованием специально разработанной компьютерной программы.

Представлены оптимальные режимы регистрации спектров и пути преодоления различных экспериментальных трудностей, осложняющих извлечение структурно-зависимой информации из электронных спектров: плазмоны, спектр неупруго рассеянных электронов и аппаратные искажения спектра, влияние

случайных погрешностей (шумов), влияние разрешения спектрометра по энергии на качество определения параметров атомной структуры поверхности.

В частности, пик и "крыло" неупругих потерь аппроксимируются следующим образом.

Исходный пик хорошо описывается смешанной функцией Гаусса-Лоренца

$$f(x) = \frac{H_{\max}}{(1 + M(x - x_0)^2 / \beta^2) \cdot \exp((1 - M)(\ln 2(x - x_0)^2) / \beta^2)}, \quad (3)$$

а функция, описывающая пик с "крылом" неупругих потерь, может быть представлена в виде:

$$Y = H(GL + (1 - GL))T \quad (4)$$

$$T = TM \cdot CT + (1 - TM) \cdot \exp(-D_x \cdot ET)$$

где функция GL описывает сам пик в соответствии с выражением (3), TM — коэффициент смешивания, CT — постоянный коэффициент, ET — экспоненциальный коэффициент.

Влияние спектра плазмонных потерь компенсируется выбором функции окна в выражении (2) вида

$$W(k) = \begin{cases} 0, & k < 0.5 \\ 1, & k \geq 0.5 \end{cases} \quad (5)$$

Уменьшение влияния на Фурье-трансформанту случайных погрешностей исходного спектра осуществлялось с применением сглаживания спектра по методу "скользящей полосы"¹:

$$F'(x_i) = \sum_{k=-n}^n \varphi_k \cdot F(x_{i+k}), \quad (6)$$

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.

Коэффициенты φ_k рассчитываются, в случае линейного приближения,

$$\varphi_k = \frac{1}{2 \cdot n + 1} \quad (7)$$

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

$$\varphi_k = \frac{9n^2 + 9n - 3}{(4n^2 + 4n - 3) \cdot (2n + 1)} - 15 \cdot k^2 \cdot (4n^2 + 4n - 3) \cdot (2n + 1) \quad (8)$$

¹ Алгоритм этого сглаживания был разработан в дипломной работе автора диссертации.

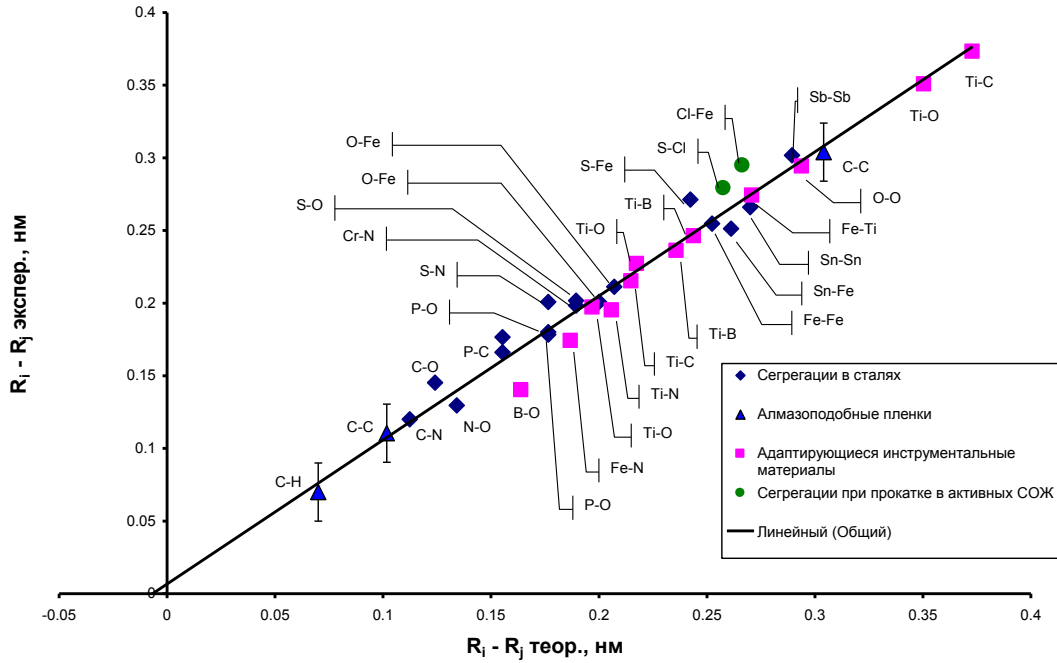


Рис. 1. Сравнение теоретических и экспериментальных значений межатомных расстояний для пар атомов

Проведен анализ точности и воспроизводимости метода. Как видно на Рис. 1, сопоставление теоретических (из кристаллографических данных) и экспериментально определенных межатомных расстояний показывает их хорошее согласие. Линия тренда пересекает ось абсцисс в точке $-0,01$ нм. Это связано с деформацией кристаллической решетки на поверхности из-за действия сил поверхностного натяжения. Экспериментальное исследование структуры

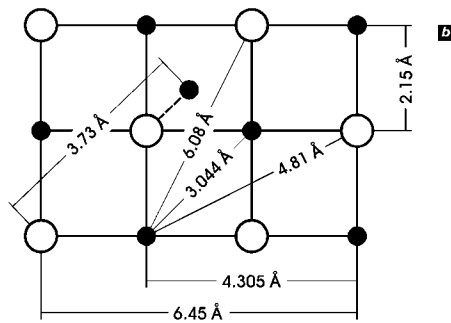
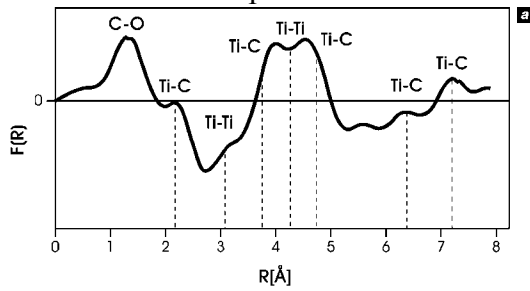


Рис. 2. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от образца TiC (а) и плоскость (100) TiC (б)

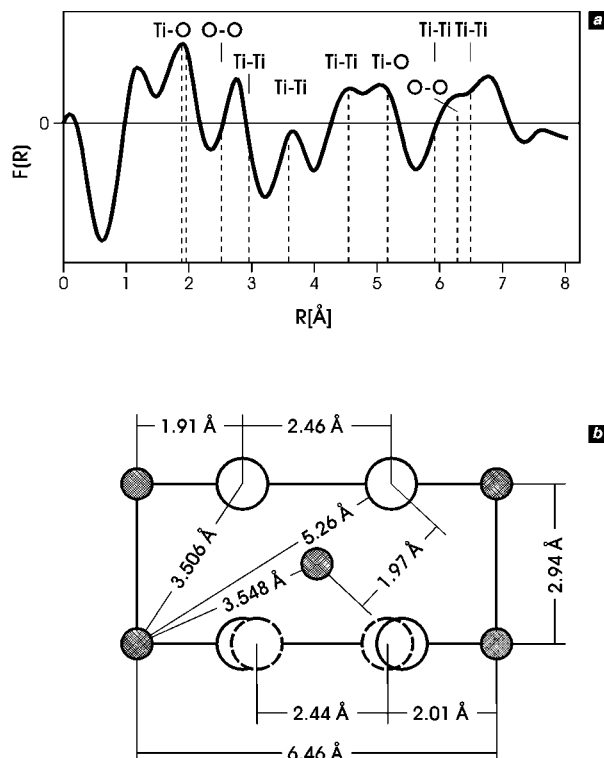


Рис. 3. Фурье-трансформанта EELFS близли линии упруго рассеянных электронов от образца TiO_2 (а) и плоскость (110) TiO_2 (б)

эталонных веществ продемонстрировало хорошее совпадение полученных результатов с известными кристаллоструктурными характеристиками.

Примеры, демонстрирующие хорошее разрешение метода при исследовании эталонных веществ со сложной решеткой: карбида титана TiC и рутила TiO_2 — показаны на Рис. 2 и Рис. 3.

В работе установлено, что разработанный метод позволяет определять межатомные расстояния с погрешностью не более 0,02 нм в слоях толщиной от 0,2 до 1,2 нм в зависимости от энергии опорной линии.

В главах 3—6 обсуждаются результаты применения метода EELFS для изучения различных явлений, происходящих в тонких поверхностных слоях твердых тел. Для объяснения всех этих явлений критичной является информация о параметрах атомной структуры. Были изучены следующие явления: многокомпонентные зернограницные сегрегации в сталях и сплавах на основе железа; алмазоподобные твердые углеродные покрытия; зернограницные сегрегации в железе при прокатке в активных СОЖ; фазовые и структурные превращения на поверхности адаптирующихся инструментальных материалов, происходящие при их эксплуатации.

Третья глава посвящена изучению атомной структуры равновесных зернограничных сегрегаций в стали 35Г2.

Табл. 1. Химический состав стали

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

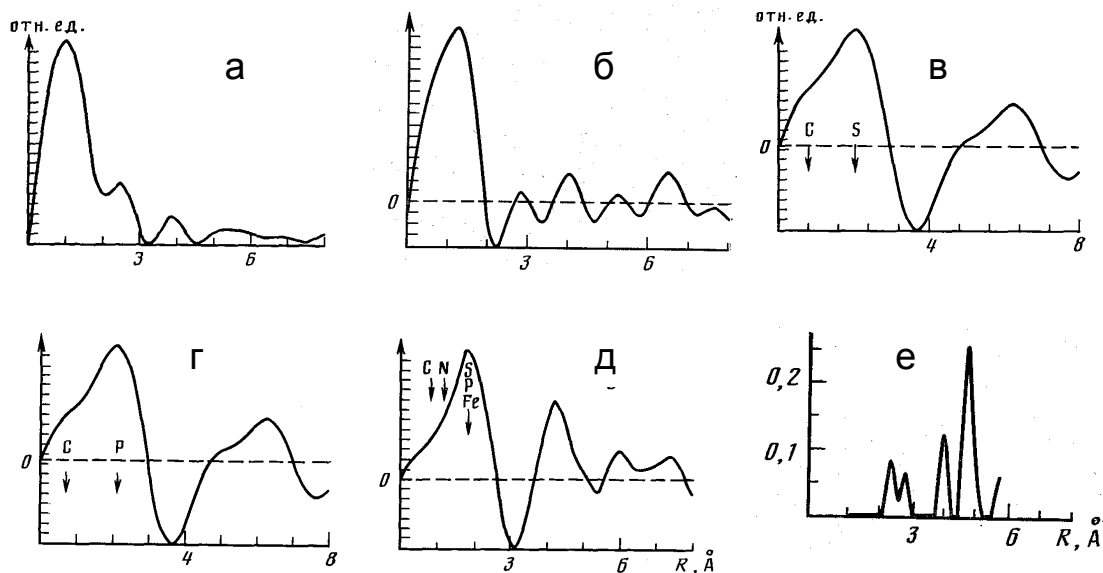


Рис. 4. Функции радиального распределения: а — ближайшее окружение С в сегрегации; б — ближайшее окружение N в сегрегации; в — ближайшее окружение атомов серы; г — ближайшее окружение атомов фосфора; д — Фурье-образ спектра вблизи линии упруго рассеянных электронов; е — теоретический расчет для ОЦК-Fe, по оси ординат — координационное число.

На Рис. 4 показаны функции радиального распределения, полученные методом EELFS для окружения определенных атомов (Рис. 4 а-г) путем Фурье-анализа протяженной тонкой структуры вблизи Оже-линий соответствующих элементов, и усредненная картина, получаемая от линии упруго рассеянных электронов.

Основываясь на этих данных о радиусах первой координационной сферы для сегрегирующих элементов (С, N, S, P), был сделан вывод о том, что углерод и азот занимают в зернограничной сегрегации позиции внедрения, а сера и фосфор — замещения. Схема размещения атомов приведена на Рис. 5.

Применение метода EELFS для изучения атомной структуры сегрегаций позволило впервые 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).

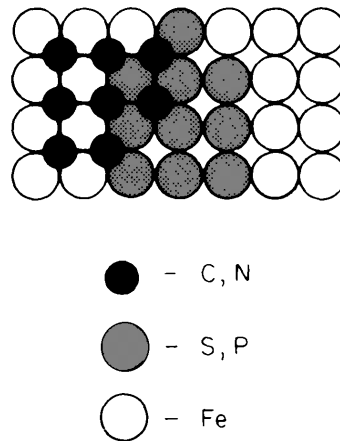


Рис. 5. Позиции атомов различного сорта на поверхности стали (проекция на плоскость (100)). Схема.

Четвертая глава посвящена исследованию атомно-кристаллической структуры твердых алмазоподобных углеродных пленок, осажденных на разные подложки по различным технологиям.

Алмазоподобные углеродные покрытия (см. Рис. 6) наносились на подложку (углеродное волокно (УВ), оптический кварц и монокристаллический р-Si) из газовой фазы, содержащей предварительно очищенные CH_4 и H_2 при нагревании волокна лазерным лучом или проходящим током до температуры $2500 \div 3000$ °С. Использовался CO_2 -лазер мощностью 0,08 кВт, длина волны 10,6 мкм. Покрытие образовывалось при контакте нагретого волокна и потока газовой

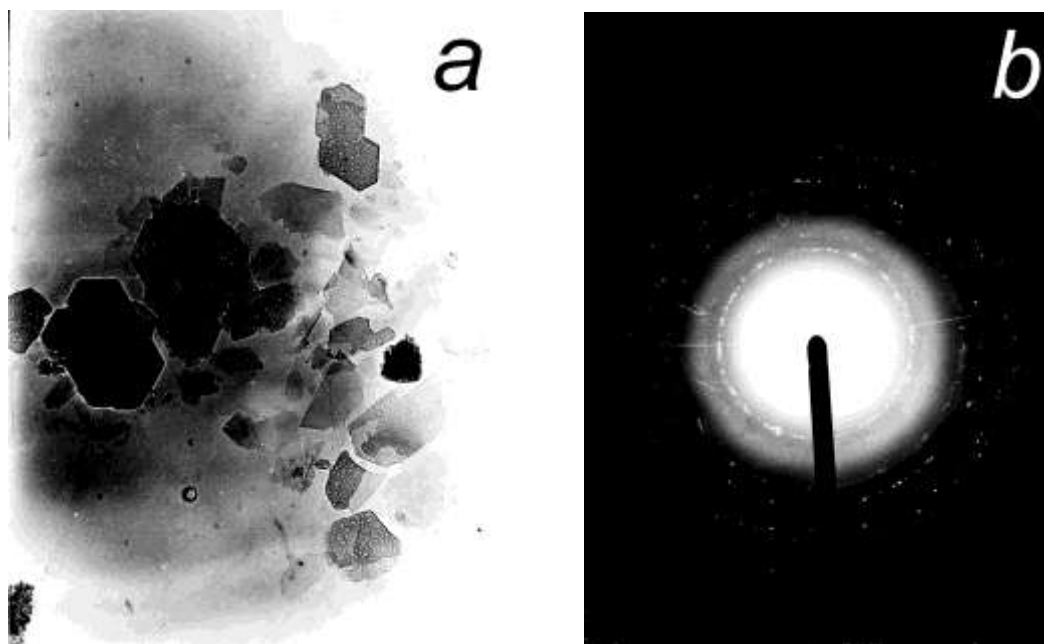


Рис. 6. Микрофотография (а) и микродиффракция (б) реплик углеродных пленок (реплика, просвечивающая электронная микроскопия).

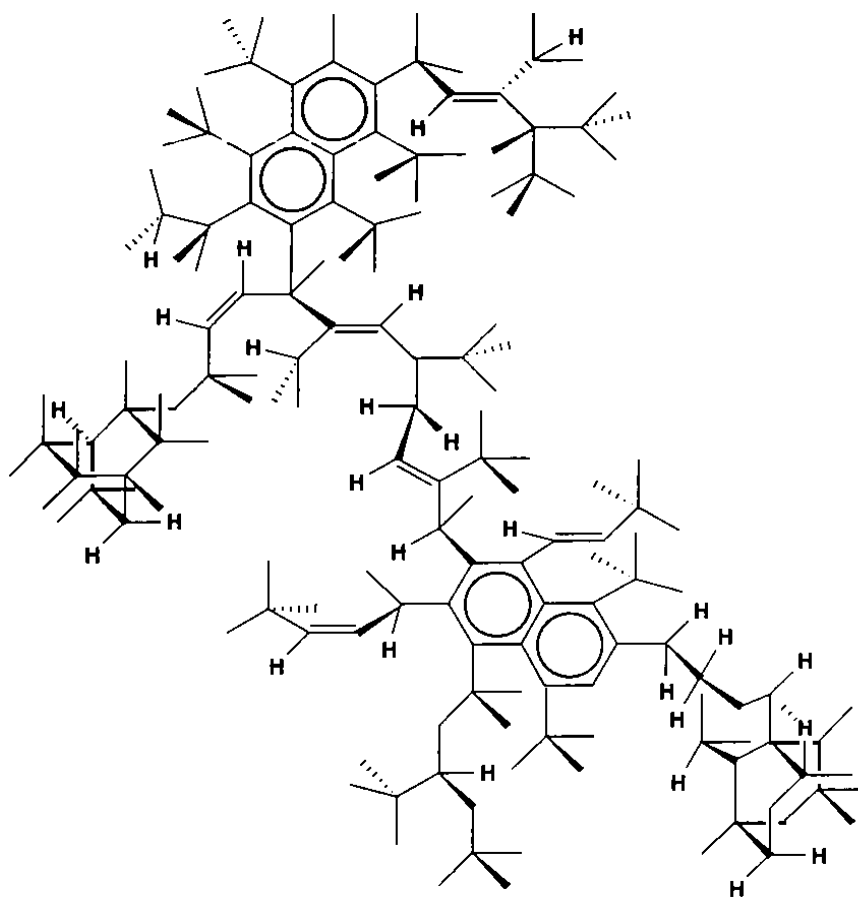


Рис. 7. Структура молекулы пленки α -C:H.

смеси. Расход газа около $100 \text{ см}^3/\text{мин.}$, температура волокна измерялась пирометром с точностью $\pm 50^\circ\text{C}$.

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.

При исследовании углеродных пленок, осажденных на углеволокно, с высокой точностью были определены межатомные расстояния в первой координационной сфере. На основании этого было установлено, что при различных режимах осаждения образуется алмазная или карбиновая структура с sp^3 или sp -гибридизацией, соответственно (см. Рис. 8).

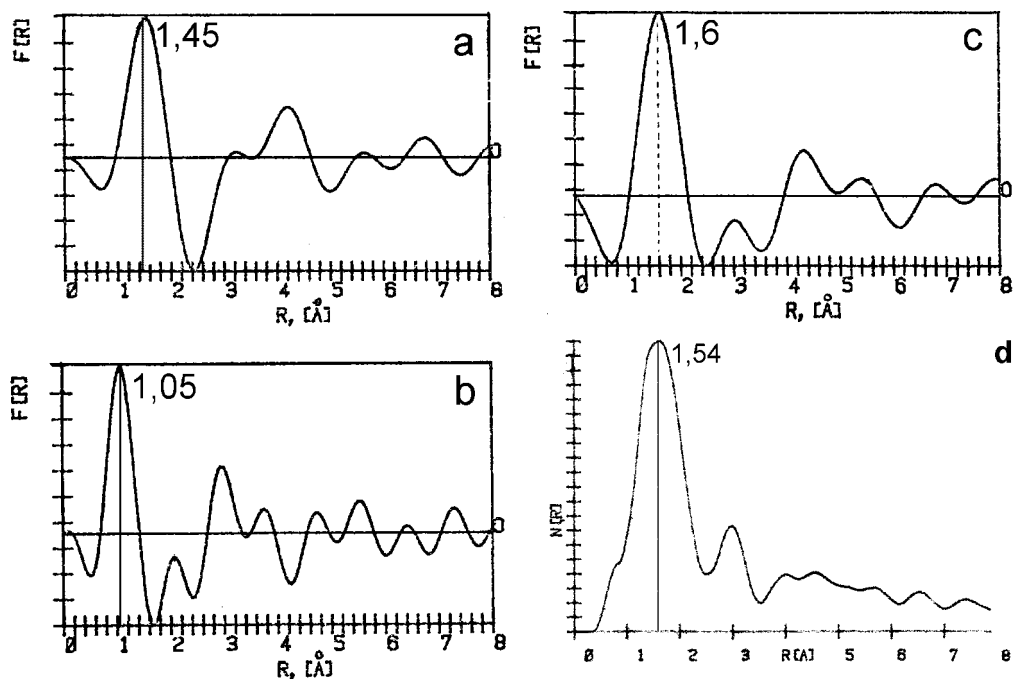


Рис. 8. Фурье-трансформанты спектра EELFAS вблизи линии C KLL для участков монокристалла графита (а), карбина (б), алмаза (с), и теоретическая ФРП алмаза (d).

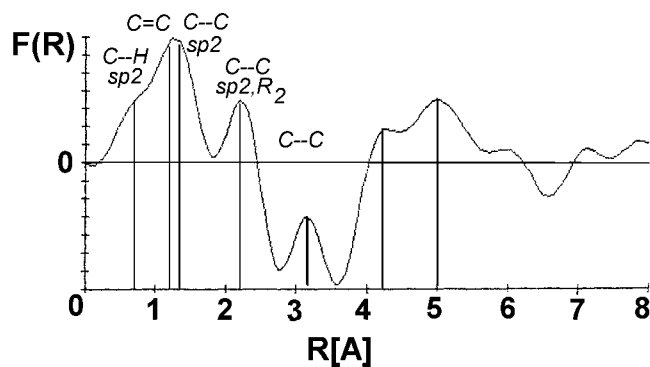


Рис. 9. Фурье-трансформанта от пленки α :C-H, осажденной на подложку из стекла.

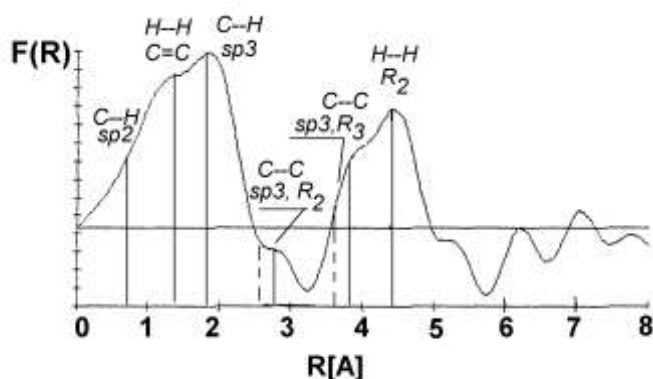


Рис. 10. Фурье-трансформанта от пленки α :C-H, осажденной на подложку из кремния. Пунктиром обозначены позиции атомов с алмазными связями.

При исследовании аморфных водородсодержащих углеродных покрытий (α :C:H), имеющих молекулу со сложной структурой (см. Рис. 7) и разными типами связей "углерод-углерод", установлено, что метод EELFS успешно разделяет межатомные расстояния, характерные для разных типов углеродных связей (см. Рис. 10 и Рис. 9). Кроме того, определяются расстояния "углерод-водород" и "водород-водород", что невозможно или крайне затруднительно для других методов определения атомной структуры поверхности. Эти результаты обоснованы благодаря использованию различных методов электронной спектроскопии: рентгеновской фотоэлектронной, Оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических (плазмонных) потерь.

В пятой главе приведены результаты исследований фазовых и структурных превращений, происходящих на поверхности адаптирующихся инструментальных материалов в процессе износа. Основные характеристики исследованных инструментальных материалов представлены в Табл. 2—Табл. 4.

Табл. 2 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% VN							

Табл. 3. Свойства исследуемых материалов.

Материал	Термообработка		Физико-механические свойства			
	Температура закалки °С	Температура отпуска °С	Твердость после ТО, HRC	Прочность на изгиб, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Теплостойкость, °С
M2	1220	трехкратно 560 °С	63...65	3200	400	610
T15	1240	трехкратно 560 °С	67...68	2400	220	645
HSS-based DCPM	1210	трехкратно 560 °С	61...70	2000	80	655

Табл. 4. 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	M2	—	8,0—8,5
	T15	—	9,0—9,5

Ниже представлены результаты исследования явлений на поверхности износа режущего инструмента, изготовленного из карбидостали.

На Рис. 11а видно, как на поверхности износа на границе "инструмент-нарост" равноосные частицы карбида титана превращаются в тонкие оксидные пленки. На Рис. 12 представлены данные о межатомных расстояниях на поверхности лунки износа при разном времени резания. Видно, что структура образующихся оксидных

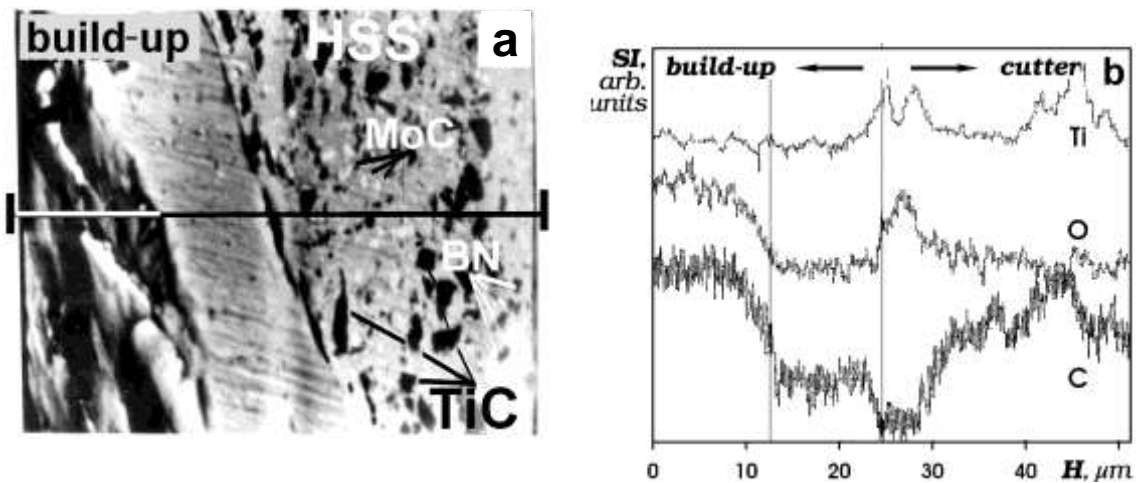


Рис. 11. Микроструктура карбидостали вблизи лунки износа (а) и распределение химических элементов по глубине вдоль линии I-I (б) (Оже-спектроскопия).

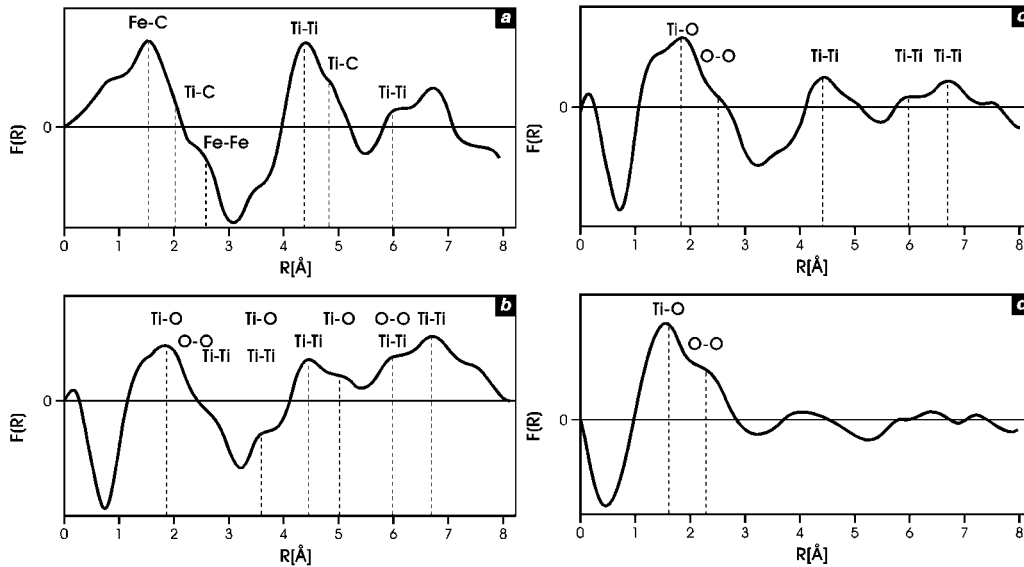


Рис. 12. Фурье-трансформанта EELFS близи линии упруго рассеянных электронов от кратера износа образца из карбидостали: а —исходное состояние; б — 5 мин. резания; в — 15 мин.; г — 30 мин.

пленок (Рис. 12 с, d) существенно отличается от равновесной (см. Рис. 3) и соответствует пересыщенному твердому раствору кислорода в титане. Исчезновение пиков на дальних координационных сферах (Рис. 12 d) говорит об аморфизации структуры этих пленок. Отличие этих пленок от равновесных карбида и оксида титана было подтверждено данными спектроскопии характеристических потерь высокого разрешения (HREELS).

Проведенные исследования позволили установить общие закономерности разрушения и адаптации поверхности многокомпонентных инструментальных материалов в условиях трения при высоких (до 650 °С) температурах. **Показано, что на поверхности режущего инструмента с твердыми многослойными покрытиями или изготовленного из карбидостали при его эксплуатации проходят несколько параллельно развивающихся процессов:**

- 1. диссоциация химических соединений, входящих в состав твердого покрытия и матрицы карбидостали, интенсивная диффузия 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.**

Принимая во внимание, что окислы титана обладают низкими коэффициентами трения и теплопроводности, наблюдаемые нами 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.

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. Испытания концевых фрез из этих адаптирующихся материалов показали их хорошую работоспособность, сравнимую с корунтом (Sandvik Koromant) при цене в три раза меньшей (см. Рис. 13).

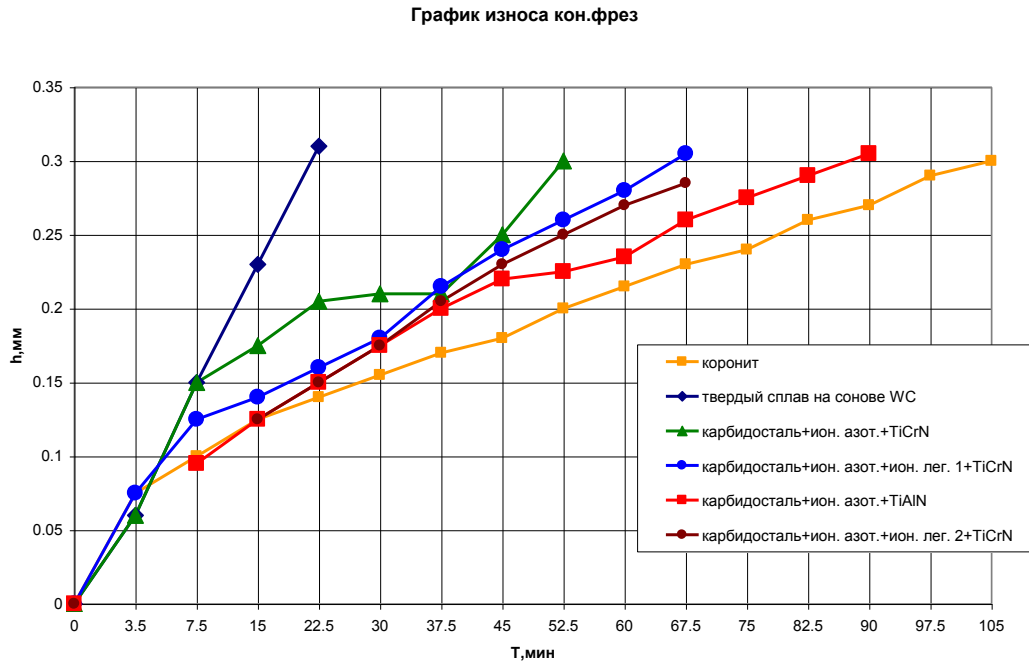


Рис. 13. Результаты испытаний концевых фрез, изготовленных из различных материалов.

Шестая глава посвящена расчету электронной структуры кластеров по данным EELFS. Точное значение длин межатомных связей в сегрегациях, которые можно было определить только методом EELFS, позволило рассчитать электронную структуру кластеров Fe_4Vas , Fe_4Cl , Fe_4O , Fe_4S в сегрегации и объяснить физическую природу изменения пластичности и износостойкости тонкого листа железа при прокатке в активных СОЖ, содержащих хлор, фосфор, серу.

Для 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.

Все вычисления карт распределения электронной плотности проводились с использованием метода SCF X- α SW (Self-Consistent Field X- α Scattered Wave — метод самосогласованного поля X- α рассеянной волны).

На Рис. 14 представлены рассчитанные по данным EELFS карты электронной плотности. Видно, что в ряду Fe_4Vac – Fe_4Cl – Fe_4O – Fe_4S возрастает локализация электронов и соответственно увеличивается доля ковалентной составляющей межатомных связей.

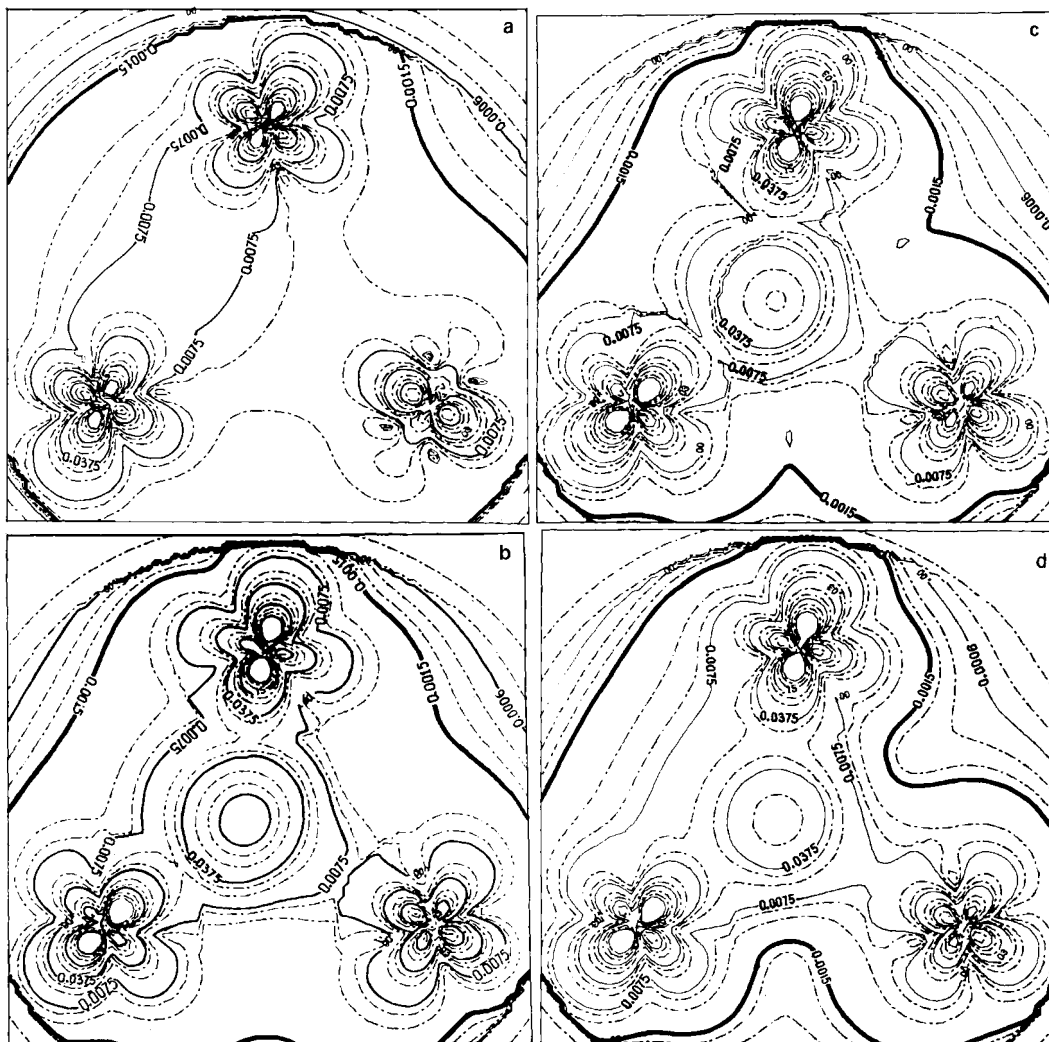


Рис. 14. Карты распределения электронной плотности в кластерах Fe_4Vac (a), Fe_4Cl (b), Fe_4O (c), Fe_4S (d)

Общие выводы

1. В данной работе был **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 по данным электронной спектроскопии. 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.

2. Показано, что метод EELFS позволяет устанавливать позиции атомов водорода на поверхности твердых тел и с высокой чувствительностью определять длины связей C—H и C—C различных типов (sp^3 , sp^2 , sp).

3. Использование метода EELFS в сочетании с расчетом электронных состояний по методу самосогласованного поля (SCF X_α) позволяет рассчитывать электронную структуру для поверхности со сложным химическим составом.

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

4.1. При многокомпонентной зернограницной 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".

4.2. 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.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. 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.
2. A.I. Kovalev, V.P. Mishina, G.V. Stsherbedinsky D.L. Wainstein. EELFS method for investigations equilibrium segregations on surfaces and interfaces in steel. ECASIA'89 abstracts, Nancy, France, 1989, p. 232.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. A.I. Kovalev, D.L. Wainstein et al. Surface self-organization of engineered tool materials at cutting. ECASIA'99 abstracts, Sevilla, Spain, 1999, p. 449.
10. 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.
11. A.I. Kovalev, G.S. Fox-Rabinovich, D.L. Wainstein, V.P. Mishina. Studying the structure of films generated on HSS-based deformed powder material cutting tool surface. Wear, 238 (2000), pp. 81-92.