

ИЗСЛЕДВАНЕ НА Cu-СПЛАВ С РЕНТГЕНОВА ФОТОЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПИЯ

Петя Табакова, Анна Петрова, Корнели Григоров

*Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките
e-mail: tangrascorp@gmail.com; ani@phys.bas.bg; kgrigoro@abv.bg*

Ключови думи: XPS, Cu-сплави, самосмазващи се материали, триене

Резюме: Износването на машинните детайли е основен проблем в автомобилната и аерокосмическата промишленост. Изборът на материал с високи механични и трибологични свойства определя тенденциите в съвременните технологии. Сред самосмазващите се композитни материали интерес представляват Cu-сплавите, подсилени с частици със смазочни свойства като Pb, Sn, Ni, Sb и Mo. С повишаване на работните температури се образуват повърхностни и подповърхностни слоеве. Разглеждаме промяната на структурата на повърхността и динамиката на химичните елементи.

STUDY OF Cu-ALLOY WITH X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Petya Tabakova, Anna Petrova, Korneli Grigorov

*Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: tangrascorp@gmail.com; ani@phys.bas.bg; kgrigoro@abv.bg*

Keywords: XRD, Cu-alloys, self-lubricating materials, friction

Abstract: Machine wearing is a major problem in the automotive and aerospace industries. The materials with high mechanical and tribological properties determines the trends in modern technologies. Among self-lubricating composite materials, Cu-alloys reinforced with particles with lubricating properties such as Pb, C, Sb, Mo are of interest. As operating temperatures increase, surface and subsurface layers form. We study the change in surface structure and the dynamics of chemical elements.

Въведение

За откриването на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия през 1981 г. шведския физик Кай Мане Бьоре Сигбан печели Нобелова награда по физика, която разделя с още двама учени. В химията, методът е известен като ESCA - електронна спектроскопия за химичен анализ (electronic spectroscopy for chemical analysis).

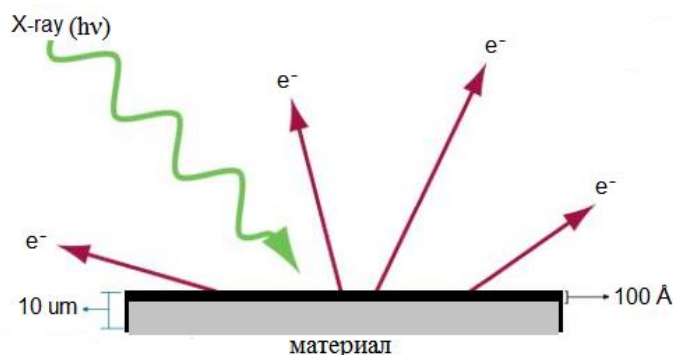
Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (РФС на български и XPS на английски), известна още като фотоемисионна спектроскопия, е аналитичен метод за определяне на количествения атомен състав на повърхността на материалите, при който сноп монохроматични рентгенови лъчи избиват от повърхността на изследвания образец фотоелектрони.

Теория на метода

Енергиите на излъчените електрони са характерни за присъстващите елементи, както и за химичните връзки или степента на окисление на елементите. Количеството на излъчените фотоелектрони от даден химически елемент е пропорционално на неговата концентрация и фактора на чувствителност на детектора към дадената дължина на вълната. Дълбочината на проникване на рентгеновите лъчи достига до няколко микрона (Фиг. 1), като фотоелектроните,

създадени чрез директно йонизащо рентгеново лъчение, достигат до детектора само от повърхностните 100 Å.

XPS е техника за изучаване на елементния и химически състав. Използва се още за профилиране – определяне на атомния състав на химичните елементи като функция от дълбочината.



Фиг. 1. Схематично представяне на процеса при XPS

Всяко енергийно ниво на даден химичен елемент има специфична енергия на свързване, необходима за откъсване на електрона от атома. Връзката (1) между енергията на рентгеновите лъчи ($h\nu$), кинетичната енергия на излъчените електрони (E_k) и енергията на свързване (BE) на електроните е следната:

$$(1) \quad BE = h\nu - E_k - \phi$$

Необходимо е да се знае и работния параметър на спектрометъра ϕ .

Елементният анализ става възможен чрез измерване на кинетичната енергия на фотоелектроните. Енергията на свързване на елементите варира в зависимост от състоянието. Тя ни дава информация дали даден елемент съществува самостоятелно или в съединение, като може да се наблюдава изместване в позицията на фотоелектронния пик [1].

Таблица 1. Отделителна работа на анализирани от нас химични елементи

Елемент	Отделителна работа [eV]
Al	4.08
Fe	4.50
Pb	4.14 – 4.25
Sn	4.16 – 4.25
Cu	4.50

При работа с XPS започваме стандартно със сканиране на пълния енергиен диапазон. Следователно можем да идентифицираме:

- елементите от повърхността;
- състоянието на свързване;
- позицията и формата на пика;
- за определяне състава в дълбочина, тъй като той дава представа за процесите, които са наблюдават в повърхността на материала.

Според уравнението на Айнщайн за фотоэффекта, сумата от енергията на свързване на излитащия електрон (отделителната му работа) (Таблица 1) и кинетичната му енергия е равна на енергията на падащия фотон $h\nu$, където h е константа на Планк, ν – честота на падане. По спектъра на излитащите електрони може да се определят техните енергетични нива в свързано състояние на материала. Като падащо лъчение се използват монохроматични рентгенови или ултравиолетови лъчи с енергия от 10 000 до 10 eV, съответстващи на дължината на вълната от няколко до стотици nm. Енергията на фотоелектроните се измерва с електронни спектрометри, с висока разделителна способност до 10 eV в рентгеновата област и до стотни от eV в ултравиолетовата област.

Предимства и недостатъци на XPS за анализ на повърхности

Предимства:

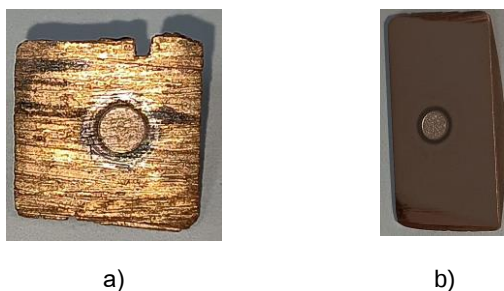
- Неразрушителен
- Повърхностно чувствителен (10–200 Å)
- Всички елементи (с изключение на H и He)
- Количествен анализ
- Дава информация за химичните връзки
- Лесна интерпретация на получените резултати, водещи до разбиране процеси, протичащи в експериментално синтезирани материали, покрития и слоеве
- Получаваме високо информационно съдържание

Недостатъци:

- Площта за изследване е сравнително малка
- Това е сравнително скъп метод
- Изисква се висок вакуум (10^{-8} до 10^{-11} Torr)
- Бавен - 1/2 до 8 часа на проба
- Зареждането и референтните енергии могат да бъдат проблем
- Ниска разделителна способност (0.1–1.0 eV)

МАТЕРИАЛ

С повишаване на температурата при работа на материалите, триенето се увеличава и коефициентът на триене (КОФ) спада значително. XPS беше използвана за определяне на концентрацията на повърхностните елементи и тяхното химично състояние. Последното е важно, защото се образуват нови елементи и окиси, които подобряват трибологията *in situ*.



Фиг. 2. Изследвани образци: а) Еталон – проба 1; б) Cu-сплав с добавка Pb, P и Sb – проба 2

Разглеждаме медни образци. Проба 1 е еталонен образец от чиста мед (Фиг. 2а). Проба 2 е Cu-сплав с добавка Pb, P и Sb, получена чрез методите на праховата металургия (Фиг. 2б) [2–5].

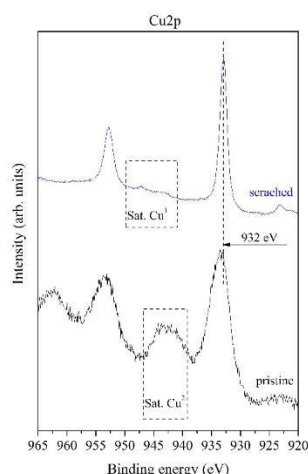
Експериментални данни

Анализите се извършват в две точки за всяка проба. Първата точка се избира в гладката част на образца, а втората - в грапавата област, където е направено трибологичното измерване на коефициента на триене. Пробите се почистват фино чрез отнемане на повърхностния слой с шкурка SiC (P2000) във вакуум, без да се разрушат химичните връзки по отработена процедура.

Спектърът на гладката повърхност показва обогатяване с Cu^{2+} йони, като се вижда пик при 933.2 eV, придружен от ясно изразен сателит в диапазона 937-948 eV. Наличието на следи от азот и сяра предполага, че Cu^{2+} може да са част от съединение (Фиг. 3). Синьо маркираният пик при 932.2 eV, със сателит с нисък интензитет в диапазона 940-950 eV, е характерен за окислено състояние на Cu^{1+} .

$\text{Cu}2p$ спектърът в надрасканата част на проба 1 (Фиг. 3) показва значително изместване. Основният пик на $\text{Cu}2p$ сега е при 932.8 eV, с ниско интензивен сателит в диапазона 940-950 eV, което потвърждава наличието на Cu^{1+} йони (39.49 at.%). Изместването от 0.7 eV предполага отстраняване на Cu_2O частици, образувани след окисление при излагане

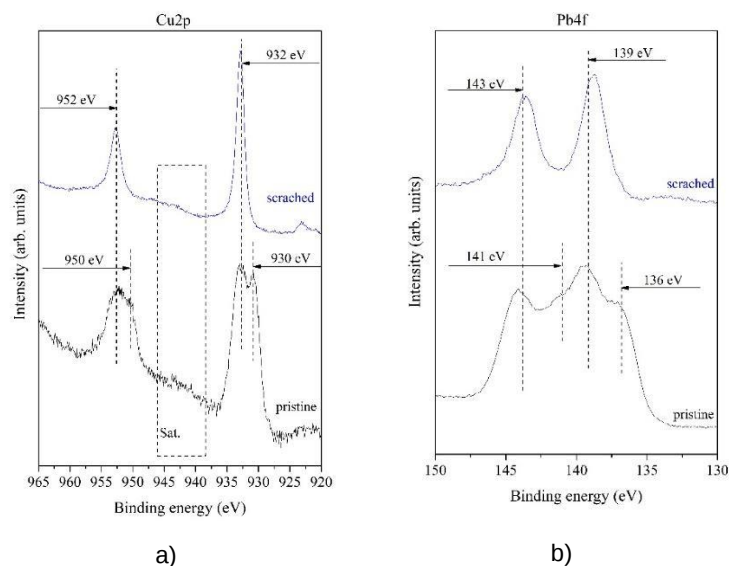
на въздух. Непокритата повърхност се състои от C-H-N-O комплекс, свързан с медния субстрат, което е в съответствие с предишни изследвания.



Фиг. 3. XPS на еталонен образец 1 за гладка и надраскана повърхност

Фиг. 4 представя спектрите на гладката повърхност в сравнение с надрасканата повърхност на проба 2. Чистата проба показва множество дублетни пикове в спектрите на ниво ядро Cu2p (Фиг. 4a) и Pb4f (Фиг. 4b), което показва различни степени на окисление (сини и зелени криви).

Детайлно изследване показва наличието на поне един горен слой, който е с различен заряд в сравнение с обемната проба и това може да е свързано с наличието на Pb₂O на повърхността. Въз основа на енергията на свързване и формата на пиковите, медта в чистата проба е предимно в окислено състояние Cu¹⁺ (1.6 at.% за единия от слоевете и 2.15 at.% за другия слой) (Фиг. 4a). Освен това, това се подкрепя и от наличието на сателит с ниско интензивно разклащане в енергийния диапазон 938-948 eV.



Фиг. 4. XPS на образец 2:

a) Спектр на енергийните пикове на Cu; b) Спектр енергийните пикове на Pb

Оловният компонент изглежда е смес от окислени състояния на Pb⁰, Pb²⁺ и Pb⁴⁺, въпреки че точните им пропорции не могат да бъдат определени.

Оценка след процедура за напасване на крива показва 4.90 и 7.10 at.% за всеки от не контактните слоеве.

След механично отстраняване на горния слой, спектрите на Cu2p и Pb4f претърпяват значителни промени (Фиг. 4b, надраскана област). Пикът на Cu2p вече се наблюдава при

932.5 eV, с ниско интензивна сателитна структура в диапазона 940–950 eV, характерна за състоянието Cu¹⁺ (6.80 at.%) [1].

Таблица 2. Концентрация на елементите на повърхността и BE след фитване на C1s, O1s и Cu2p и окисните състояния на образец 1; Концентрациите и BE на C1s, O1s, Pb4f и Cu2p за спектрите и състоянията им за образец 2

Образец 1 (гладка повърхност)									
	C 1s				O 1s	-		Cu2p	
[at. %]	70.50				21.71	-		7.52	
[at. %]	15.45	41.74	13.31		21.71	-		1.61	5.91
BE [eV]	283.7	285.0	287.7		530.0 531.8 533.0	-		932.2	933.2
Образец 1 (надраскана повърхност)									
[at. %]	41.25				19.25	-		39.49	
[at. %]	-	22.64	15.58	3.03	19.25	-		39.49	-
BE [eV]	-	285.0	285.8	288.4	530.9 532.1 534.3	-		932.9	-
Ox. state	-	C-C H-C	C-O	C=O H-C=O		-		Cu ¹⁺	Cu ²⁺
Образец 2 (гладка повърхност)									
-	C 1s				O 1s	Pb4f		Cu2p	
[at. %]	56.80				27.43	12.00		3.75	
[at. %]	7.84	42.95	-	6.01	27.43	4.90	7.10	1.60	2.15
BE [eV]	282.5	285.0	-	288.8	529.2 531.7	136.7	139.2	930.5	932.9
Образец 2 (надраскана повърхност)									
[at. %]	57.63				32.31	3.25		6.80	
[at. %]	-	36.10	14.92	6.61	32.31	0.48	2.77	-	6.80
BE [eV]	-	285.0	286.5	288.9	530.0 531.5 533.1	137.2	138.4	-	932.5
Ox. state	-	C-C H-C	C-O	C=O H-C=O	-	Pb ³⁺	Pb ⁴⁺	-	Cu ¹⁺

Спектърът на Pb4f се променя значително, което позволява по-прецизно определяне на окислените състояния на оловото. Анализът, чрез напасване на кривата, разкрива два дублета с BE от 137.2 eV и 138.4 eV, съответстващи на окислени състояния на Pb³⁺ (0.48 at.%) и Pb⁴⁺ (2.77 at.%).

Въз основа на XPS анализ, повърхността на 1Cu пробата се състои предимно от въглеродородно-кислородни видове, с незначителен принос от Cu¹⁺ и Pb⁴⁺. След механично отстраняване на горния слой, съставът на повърхността показва по-висока концентрация на Cu¹⁺.

Таблица 2 обобщава атомните концентрации, енергиите на свързване и окисните състояния на елементите, открити в пробите преди и след отстраняване на горния замърсен слой.

Резултатите потвърждават, че чистата повърхност на проба 2 е съставена предимно от въглеродородни окиси с незначителен принос от Cu¹⁺ и Pb⁴⁺ йони. След надраскване повърхността се обогатява с Cu¹⁺, Pb⁴⁺ и окислено олово (Pb₂O). Проба 2 заслужава повече внимание поради интересното откритие, а именно процесите на миграция към повърхността на слоя в резултат на повишена температура. Нека се съсредоточим върху атомната концентрация на оловото в чистата и надрасканата повърхност.

Окисленото олово в чистата проба е 7.1 at.%, докато същата фаза в надрасканата проба намалява до 2.77 at.%, което води до намаляване на Pb₂O фазата 2.56 пъти. Обратно, компонент на Pb4f е намалял над 10 пъти (удебелен шрифт в Таблица 2).

Това доказва изразена миграция на Pb и окисите му към повърхността с повишаване на температурата при работни условия. Следователно, приблизително 60% от съдържанието на

Pb в пробата е изплувало на повърхността. Последното води до повишаване на трибологичните свойства на тази сплав. На повърхността концентрацията на оловни окиси (Pb_2O) е почти 3 пъти по-голяма от основното състояние – Pb. Въпреки това, за надрасканата проба това съотношение е около 8 пъти, което предполага, че за ниската концентрация на Pb са оловните окиси, по-специално – Pb_2O .

Молекулите на смазочния материал в граничния слой са групирани в домени под действието на електромагнитни сили и копират кристалния строеж на основата [6].

Резултати

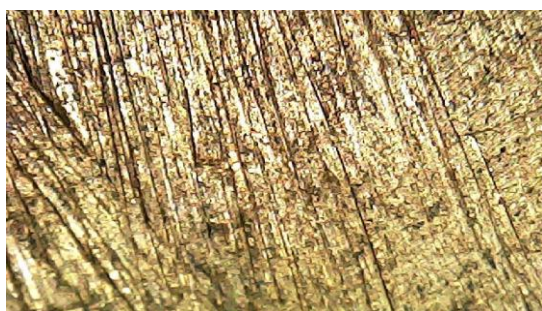
Междуатомното взаимодействие в аморфна матрица определя дифузията в нея, която е пряко свързана с разпределението на междуатомните пори. Термичната стабилност на композитния материал се увеличава с увеличаване на енергията на свързване.

Проучванията на много автори за ефекта на метални добавки върху стабилността на сплави на базата на желязо и никел показват, че добавките се свързват по специфичен начин при високи температури с приемната матрица и играят значителна роля за увеличаване на механичните свойства на материала [7–9].

Установено е, че при натоварване над 10 МПа, се наблюдава интензивно износване, което води до разрушаване на материала и загуба на работоспособност [4, 7, 8].

Mn образува с Cu твърд разтвор като до определена концентрация се повишава якостта на матрицата без да понижава пластичността.

Фосфорът образува Cu_3P -твърда фаза. Тази фаза като мрежа се разполага по границата на зърната и повишава износоустойчивостта на материала. Pb, във вид на отделни сферични конгломерати, изпълнява ролята на естествена твърда смазка.



a)



b)

Фиг. 5. Структура на образец: а) 1 от чиста Cu; б) 2 от Cu-сплав

Триенето не е просто сцеплението на структурните неравности на контактуващите тела и молекулярното взаимодействие, дискутирани по-рано. Процесът е динамичен. Свойствата и съставът, респективно структурата на материала на повърхността, се променят. В резултат контактните повърхности образуват вторична структура. Тя влияе върху устойчивостта на износване на материала. По този начин устойчивостта на материала, лепкавият повърхностен слой и механизъмът на износване се променят под влиянието на външни фактори. Поведението на повърхностния слой се характеризира като преход от едно физично състояние в друго, при определени условия на динамичен контакт. Механизмите на деформация определят физиката и химията на повърхността, а структурата на повърхностния слой определя триенето (Фиг. 5а, б).

Процесите, свързани с триенето имат пряко отношение/въздействие върху:

- окисление, в резултат от взаимодействието на засегнатите повърхности с газовата среда;
- дифузия или преразпределение на елементите в повърхностния слой от вътрешността на материала към повърхността;
- селективен транспорт или миграция на химични елементи;
- фазови и структурни трансформации като нови фази и образувания;
- абсорбция, предизвикваща намаляване на якостта на повърхностния слой;
- преразпределение на напреженията - повишава устойчивостта на износване;
- появата на кубични фази, което доказва кристализация на повърхностния слой.

Заклучение

Сухото триене е явление, което протича в контакт при отсъствие на смазочен материал и замърсявания между повърхнините на контактуващите тела. Сухото триене се среща в контактни съединения в космическата и авиационна техника, машини от хранително-вкусовата, текстилната, химическата промишленост, където смазките са неподходящи от съображения за безопасност и сигурност.

В заключение можем да отбележим, че материалите на медна основа имат лоши трибологични свойства, което води до високо износване и следователно до високи разходи. Ето защо те са обект на научни изследвания за намаляване на триенето и съответно температурата по време на работа. Това се постига като към твърдите самосмазващи се материали, в случая на Си-основа, се добавят малки количества, под 20 тегл. %, частици с доказани трибологични свойства и основният материал претърпява промяна в структурата и свойствата.

Благодарности:

Авторите изказват своята огромна благодарност на доц. Христо Колев и проф. Георги Тюлиев от Института по Катализ към Българска Академия на Науките за възможността и подкрепата, която оказаха на докторант Петя Табакова.

Без техните съвети и напътствия, предоставяне на материалната база и апаратура, тези резултати нямаше да имат научна стойност.

Литература:

1. Moulder F., Sticke W., Sobol P., Bombel K. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electron Division. 1992
2. Patent UA77601C2, Ukraine
3. Patent BG108727A .Composite anti-friction self-lubricating material based on copper
4. Kostornov A. G., Fushchich O. I., Chevichelova T. M., Simeonova Y. M., Kostenko A. D. Relationships at friction, wear and synthesis of the friction surface of composite self-lubricating materials, ISSN 0032-4795, Powder Metallurgy, № 3/4, pp. 11–19. 2007 (In Russian)
5. Grozdanova T., Ph.D. Thesis "Contact interactions in tribosystems under extreme conditions", Dept. Elect. Eng., TU – Sofia. 2016
6. Kandeва M., Grozdanova T. Effect of vibration velocity on the wear under conditions of abrasive friction, in 14th International Conf. on Tribology SERBIATRIB'15, Belgrade, Serbia, 13–15 May 2015, Proceedings, pp. 272–278
7. Simeonova Y., Sotirov G. Study of the Parameters of new antifriction materials under dry friction vacuum conditions, Seibersdorf, Austria, ARC-W-0136 (Data Bank of the AMTT) pp. 1–30. 2002. <http://www.2.arcs.ac.at/amtt>
8. A. Kostornov, O. Fushchich, T. Chevichelova, Y. Simeonova, Sotirov G. Antifrictional properties of self-lubricating composite materials under friction vacuum conditions, in 5th International Conf. on Tribology BALKANTRIB'05, Kraguevac, Serbia and Montenegro, 15–18 June 2005, pp. 374–376
9. Pavlov A., Soboleva E. Anti-frictional copper-fluoroplast coating for parts of power equipment, Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 57, Nos. 1-2. 2021 (Russian Original UDC 621.893), doi: 10.1007/s10556-021-00894-0