

УДК 532.64:546.311

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НАТРИЯ В РАСПЛАВАХ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Pb–Na МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. Б. С. Карамурзов^a, Х. Х. Калажоков^b, З. Х. Калажоков^b, М. Х. Понежев^b, В. А. Созаев^c, А. Х. Шерметов^{b, *}, Н. С. Реутская^b

^aРоссийская академия образования, Москва, 119121 Россия

^bКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

^cСеверо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ, 362021 Россия

*e-mail: shermetov-astemir@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 11.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии с проведением локального химического анализа, изучены составы поверхностных слоев сплавов бинарной системы Pb–Na. Показано, что свинец и натрий находятся в поверхностных слоях как в металлическом, так и в оксидном состояниях. На поверхности исследованных образцов в большем количестве находятся фрагменты углеводородных, загрязняющих поверхность образца, соединений. Обработка поверхности ионным пучком позволяет лишь уменьшить толщину загрязненного слоя. В отличие от метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии метод растровой электронной микроскопии позволил обнаружить в поверхностях, изученных образцов элементы, входящие в состав подложки: Ca, Fe, Ti, Si, Ni. С повышением температуры положение пика адсорбции натрия смещается по шкале составов. Это связано с диссоциацией крупных квазимолекулярных образований, которые появляются на поверхности при более низких температурах в виде продуктов взаимодействия присутствующих на поверхности Pb, Na, элементов, входящих в состав используемой подложки, а также фрагментов углеводородных соединений, загрязняющих поверхность исследуемых сплавов.

Ключевые слова: адсорбция, система свинец–натрий, составы поверхностных слоев.

DOI: 10.31857/S1028096022070093

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были получены политермы плотности и поверхностного натяжения бинарной системы Pb–Na. По результатам измерений были построены изотермы поверхностного натяжения и по ним рассчитана адсорбция Na в системе Pb–Na при содержании натрия до 0.5 ат. %. Показано наличие резкого уменьшения поверхностного натяжения в интервале концентраций Na от 0.20 до 0.25 ат. %. (рис. 1).

При этих концентрациях достигается максимум адсорбции натрия, который при повышении температуры смещается в область составов более богатых натрием. Для выяснения причины такого изменения поверхностного натяжения и адсорбции натрия была поставлена задача изучить поверхность кристаллизованных сплавов Pb–Na с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Одна из возможных причин подобного поведения – рост содержания квазимолекулярных образований на поверхности образца. Ранее в работе [2] в приближении жесткого монослоя (т.е. без учета возможного изменения плотности в области поверхности) получено уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов типа A–B:

$$\sigma = \sigma_0^{(i)} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \chi_i, \quad (1)$$

где $\sigma_0^{(i)} = \sigma_i^{(0)} \frac{\bar{\omega}_i^{(0)}}{\bar{\omega}_i} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}$; $\chi_i = C_i^\omega \chi_i / C_i \chi_i^\omega$,

C_i и C_i^ω – равновесные концентрации в объемном и поверхностном растворе соответственно группировок типа A–A, B–B и A_{m_1} – B_{m_2} , связанных квазихимической реакцией:

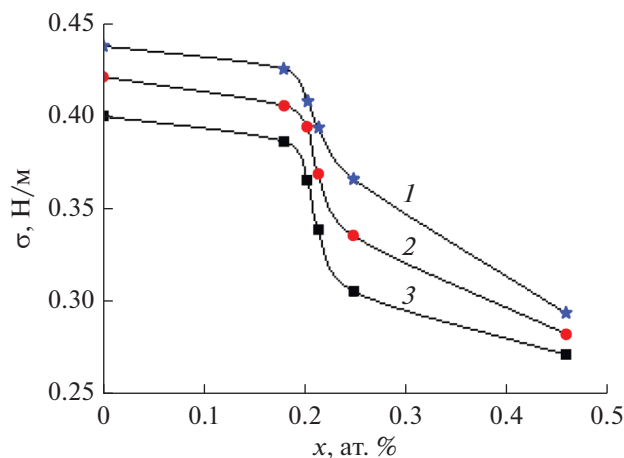


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения расплавов Pb–Na, полученные при температурах 633 (1); 773 (2) и 923 К (3) в зависимости от содержания натрия в составе.

$$\gamma_1(A-A) + \gamma_2(B-B) = \gamma_3(A_{m1} - B_{m2}).$$

Концентрации можно найти из решения системы уравнений, выражающих: нормировку концентраций; закон действия масс; сохранение числа частиц *i*-го сорта, для объемного и поверхностного растворов.

Подобный подход (1) позволяет объяснить особенности изотерм поверхностного натяжения и адсорбции натрия в системе Pb–Na. Данные о влиянии малых добавок к свинцу необходимы при разработке жидкокристаллических теплоносителей и припоев для пайки тугоплавких металлов [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

До ионной очистки в поверхностном слое образца сплава регистрируют, в основном, компоненты, загрязняющие его – углерод и кислород в различных соединениях.

Очистка поверхности образца проведена в течение 20 мин ионами Ag⁺ с энергией 500 эВ в условиях вакуума ~10⁻⁷ Па. Очистка поверхности позволяет удалить загрязнения не полностью. В табл. 1 приведены результаты анализа состава поверхности сплавов Pb–Na с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % методом РФЭС. Для устранения влияния заряженной поверхности на расчет энергии связи электронов с ядром атома во

время экспериментов методом РФЭС была проведена калибровка с использованием пика высокого разрешения C 1s относительно связи C–H (284.8 эВ) в качестве реперного. Для иллюстрации на рис. 2 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр поверхности сплава на основе свинца с добавкой 0.18 ат. % натрия после очистки поверхности ионами аргона. Видно, что на поверхности образца даже после очистки присутствуют кислород, углерод, свинец, хлор и натрий. Углерод входит во фрагменты органических загрязнений.

Рассмотрим подробнее спектр в высоком разрешении дублета свинца Pb 4f (рис. 3). Энергия связи электронов, дающих вклад в основные пики дублета Pb 4f_{5/2} и Pb 4f_{7/2} и соответствующие металлическому состоянию, равны 141.8 и 136.9 эВ соответственно. На металлическое состояние большей части свинца указывает также энергия расщепления [4], равная 4.9 эВ. Остальная часть свинца представляет собой смешанный оксид, о чем говорит энергия связи менее интенсивной составляющей пика Pb 4f_{7/2}, равная 137.8 эВ [5, 6].

Как видно из рис. 4, зарегистрированный спектр натрия по величине сравним с уровнем шума из-за того, что его содержание в поверхностном слое сплава очень мало и близко к концентрации фрагментов, загрязняющих поверхностный слой. Низкая интенсивность сигнала от линии Na 1s не позволяет точно идентифицировать химическое состояние атомов натрия. Величина пика и значительное смещение в область высокой энергии связи позволяют предположить, что в поверхностном слое сплава атомы натрия находятся в соединениях Na₂O (1072.5 эВ), NaOH (1072.6 эВ) и NaCl (1071.9 эВ) [6].

Из анализа спектра на рис. 2 следует, что и углерод находится в поверхностном слое в различных состояниях. Для выяснения, какие именно это соединения, рассмотрим спектр C в высоком разрешении, представленный на рис. 5. Согласно этим данным, в поверхностном слое исследуемого сплава углерод находится в составе оксидов и фрагментов углеводородных соединений: CO, CO₂, CH⁻ и др.

О состояниях кислорода на поверхности расплавов изученных составов можно сделать заключение по спектру в высоком разрешении вблизи пика O 1s, который представлен на рис. 6. Легко

Таблица 1. Результаты анализа составов поверхностей сплавов Pb–Ni с различным содержанием натрия, полученные методом РФЭС

Сплав, ат. % Na	Содержание элементов, ат. %	O	C	Cl	Pb	Na
0.18	В поверхностном слое x ^σ	44.52	39.33	5.5	8.42	2.22
	В объеме x	–	–	–	99.82	0.18
0.46	В поверхностном слое x ^σ	36.66	42.14	9.91	9.45	1.84
	В объеме x	–	–	–	99.56	0.44

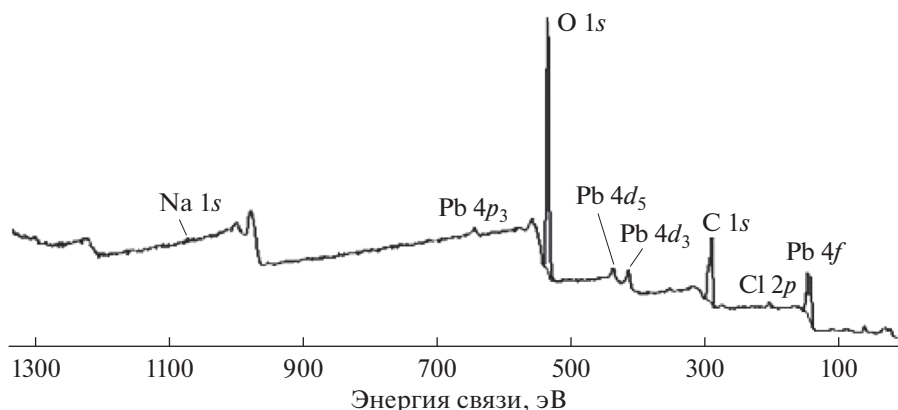


Рис. 2. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % после ионной очистки.

увидеть, что кислород находится в соединениях OH, CO, CO₂, PbO, PbO₂, Na₂O, NaOH.

Из полученных методом РФЭС данных видно, что на поверхности сплавов на основе свинца с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % в большом количестве присутствует кислород и углерод, а хлор, свинец и натрий содержатся в гораздо меньшем количестве. Малое содержание свинца в поверхностном слое сплавов может быть следствием того, что анализирующие электроны, проходя через толстый слой оксидов углерода (CO, CO₂ и так далее) испытывают значительные потери, что уменьшает интенсивность потока электронов основных элементов — свинца и натрия. Натрия в свободном состоянии в поверхностных слоях очень мало, а в объеме образца натрия практически не обнаружен. Вместе с тем эксперименты по РФЭС показывают избыточное содержание натрия на поверхности — 2.22 и 1.84 ат. %, что, соответственно, в 12 и в 4 раза больше концентрации

натрия в объеме. Вероятно, это связано с тем, что в результате адсорбции натрия, как поверхностно активное вещество, практически весь выходит из объема сплава в поверхностный слой. Интересно, что такое малое содержание натрия оказывает заметное изменение поверхностного натяжения сплава, несмотря на значительное загрязнение поверхности образца. Это указывает на необходимость более детального исследования процессов, происходящих в системе Pb–Na с содержанием натрия от 0.18 до 0.46 ат. %.

Для оценки аналитических возможностей метода РФЭС для изучения поверхностей металлических сплавов были проведены исследования различных участков поверхностей сплавов, содержащих 0.180, 0.203 и 0.214 ат. % натрия (табл. 2).

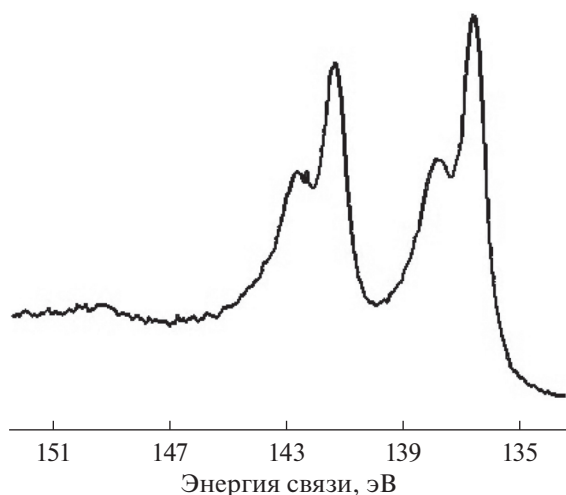


Рис. 3. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика Pb4f.

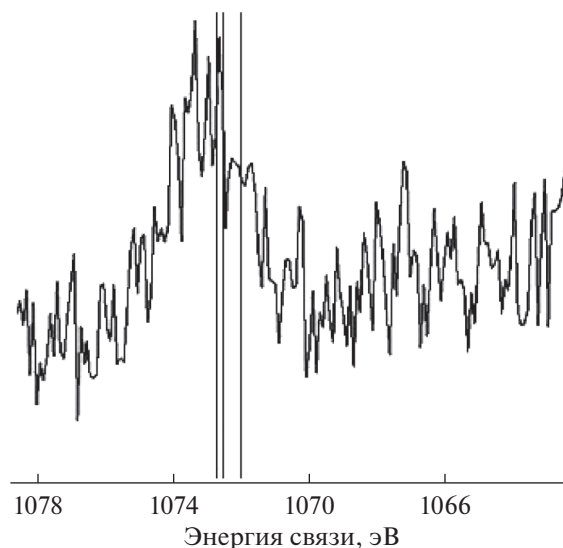


Рис. 4. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика Na1s. Наиболее значимые пики соответствуют соединениям: 1 – Na₂O (1072.5 эВ); 2 – NaOH (1072.6 эВ); 3 – NaCl (1071.9 эВ).

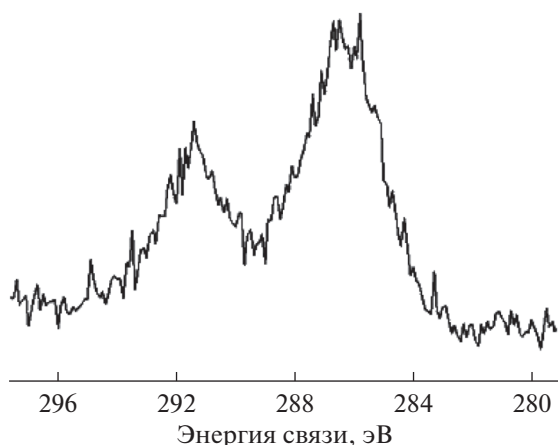


Рис. 5. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика C1s.

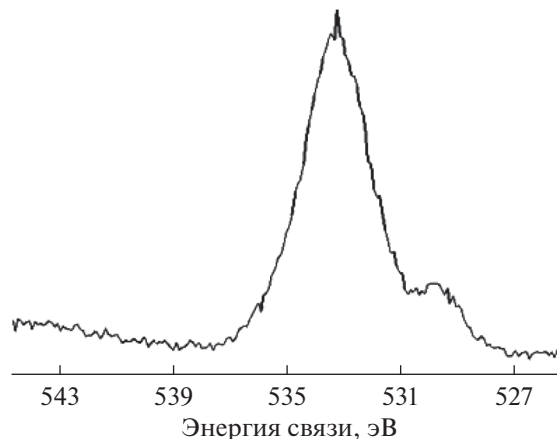


Рис. 6. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика O1s.

Анализ результатов показал, что на поверхности образца в большом количестве присутствует кислород и свинец. По спектрам РФЭС видно, что на поверхности присутствует и углерод, однако методом РЭМ он не был обнаружен. Такое противоречие, по-видимому, связано с тем, что углерод локализован в тонком (моноатомном) поверхностном слое, а другие элементы, например, кислород, содержатся как в поверхностном слое, так и в объеме образца. Для описания этих результатов можно воспользоваться формулой Сиха и Денча, которая выражает связь между средней длиной пробега электрона и энергией анализирующего электрона E [7]:

$$\lambda_{cp} = 0.41\sqrt{Ea^3}, \quad (2)$$

где a – размер атома, определяемый из соотношения

$$10^3 \rho_m N_A a^3 = A_m. \quad (3)$$

Здесь E – кинетическая энергия анализирующих электронов; ρ_m – плотность изучаемого сплава; N_A – число Авогадро, A_m – средний атомный вес атомов кристаллической решетки вещества.

В процессе изучения образцов методом РФЭС использованы фотоны с энергиями порядка нескольких кэВ. При использовании метода РЭМ наиболее интенсивные линии вторичных электронов, которые могут быть возбуждены первичными электронами, имеют значительно более высокие энергии, чем в случае РФЭС. Например, энергия анализирующих электронов E , применяемых для исследования образцов из свинца методами РЭМ и РФЭС, равна примерно 2400 и 136 эВ соответственно. Это означает, что толщина слоя l_0 , который можно проанализировать методом РФЭС, меньше толщины слоя l_0 , анализируемого методом РЭМ. Другими словами, сигнал, полученный методом РФЭС, будет всегда более слабым, чем полученный методом РЭМ, из-за разной проникающей способности используемых электронов. Из сказанного понятно, что метод РЭМ дает усредненную информацию о составе более глубоких приповерхностных слоев по сравнению с методом РФЭС. Поэтому в спектрах РЭМ присутствует в большом количестве, наряду со свинцом, и другие элементы: Ca, Fe, Ti, Si, Ni – они, вероятнее всего, попадают в зону анализа из подложки при относительно больших энергиях

Таблица 2. Результаты изучения поверхности образцов методом РЭМ

Сплав, ат. % Na		Содержание элементов, ат. %								
		O	Pb	Ca	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Si
0.180	Зона 1	66.4	23.6	–	–	–	–	–	–	–
	Зона 2	67	33	–	–	–	–	–	–	–
	Зона 3	61.8	38	0.2	–	–	–	–	–	–
0.203		90.1	9.9	–	–	–	–	–	–	–
0.180		76.8	23.2	–	–	–	–	–	–	–
0.214		22.1	77.1	0.9	0.5	0.2	0.2	–	–	–
0.214		37.3	–	1.0	31.3	15.3	1.4	5.2	4.2	4.0

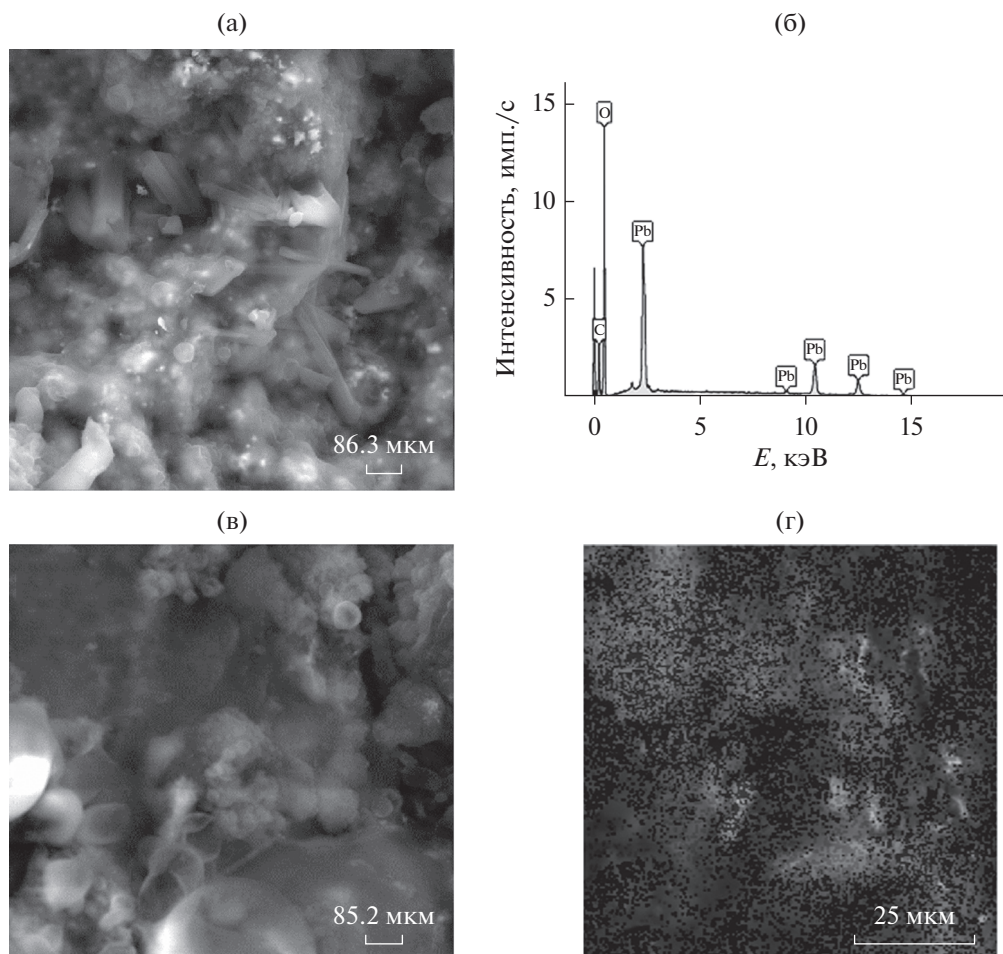


Рис. 7. Результаты исследования поверхности капли расплава Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % методом РЭМ: морфология поверхности при увеличении в 2400 (а) и 2440 (в) раз; количественный анализ поверхности расплава (б): O – 66.4 мас. %, Pb – 33.6 мас. %; карта химических элементов на поверхности капли расплава (г).

анализирующих электронов. Одновременно с этим метод РЭМ показывает практически нулевое содержание натрия в поверхностном слое. Полученные методом РЭМ результаты позволяют высказать предположение о “пятнистом” строении самого поверхностного мономолекулярного слоя, т.е. на поверхности молекулярного слоя различные соединения расположены неравномерно, в виде пятен. Подтверждением этого являются результаты исследований, которые представлены на рис. 7. Морфологию и элементный состав образцов, представленных на рис. 7, исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA3LMN с ЭДС-микрозондом для химического анализа (Нальчик, КБГУ). Полученные результаты указывают на протекание в системе Pb–Na сложных адсорбционных процессов при малых добавках натрия. Кроме того, в работах [8–11] имеются свидетельства структурных превращений и немонотонных изменений состава поверхностных слоев металлических расплавов. В работах [12–15] отмечается, что по-

верхность образцов подвержена структурным изменениям. Проведение таких исследований с построением диаграммы состояния этой системы для поверхностного слоя является самостоятельной и весьма актуальной задачей.

ВЫВОДЫ

Методами РФЭС и РЭМ изучены составы поверхностей бинарных сплавов Pb–Na с малым (0.18 и 0.46 ат. %) содержанием натрия. Результаты, полученные этими методами, существенно различаются. К примеру, методом РФЭС на поверхности образцов заметен сигнал от натрия, тогда как на тех же поверхностях, изученных методом РЭМ, натрия не был обнаружен.

Важным аспектом подготовки поверхности образцов к исследованиям является их очистка. Скопления оксидов углерода, остаточных OH-групп и углеводородных соединений на поверхности выбранных сплавов были настолько велики, что выделить линии основных элементов со-

става образцов удалось только после их ионной очистки.

При изучении поверхности образца методом РЭМ было отмечено присутствие элементов из подложки (Ca, Fe, Ti, Si, Ni), которые диффундируют на поверхность образца. По результатам РФЭС свинец и натрий на поверхности присутствуют в виде оксидов, PbO, PbO₂, Na₂O, NaOH. Кроме них на поверхности обнаружено наличие NaCl в заметном количестве, происхождение которого не известно. Однако итоги исследований одних и тех же образцов двумя методами не совпадают, поскольку методами РФЭС и РЭМ получена информация о составе поверхностного слоя различной толщины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 6. С. 845.
2. Карамурзов Б.С. Поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона легкоплавких бинарных систем на основе галлия: Дис. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нальчик: КБГУ, 1975. 208 с.
3. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 48.
4. Gokagac G., Kennedy B.J. // Electroanal. Chem. 1993. V. 355. Iss. 1–2. P. 71. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80287-R](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80287-R)
5. Bozack M.J., Bryant K.W., Elemental Lead by XPS // Surf. Sci. 1992. V. 1. P. 324.
6. Morgan, W.E., van Wazer, J.R. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 7. P. 964.
7. Сух М.П., Бриггс Д., Ривьер Дж.К., Хофман С. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600с.
8. Kholzakov A.V., Shabanova I.N., Ponomarev A.G. XPS-studies of structural transformation and relaxation processes in transition metal melts // Vacuum. 1999. V. 53. № 1–2. P. 79.
9. Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomarev A.G. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2001. V. 114–116. P. 603. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00361-3)
10. Сапожников Г.В., Холзаков А.В., Шабанова И.Н., Пономарев А.Г. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2004. № 10. С. 63.
11. Холзаков А.В., Пономарев А.Г. // Хим. физ. мезоскопия. 2013. Т. 15. № 4. С. 622.
12. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.
13. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. // ФММ. 1992. № 9. С. 111.
14. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г., Кальво-Дальборг М., Дальборг У. // Расплавы. 2020. № 1. С. 3.
15. Баум Б.А. Металлические жидкости // М.: Наука, 1979. С. 120.

Study of Sodium Adsorption in Melts of the Pb–Na Binary System by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Methods

B. S. Karamurзов¹, Kh. Kh. Kalazhokov², Z. Kh. Kalazhokov², M. Kh. Ponegev², V. A. Sozaev³, A. Kh. Shermetov^{2,*}, N. S. Reutskaya²

¹Russian Academy of Education, Moscow, 119121 Russia

²Kabardino-Balkarian State University H.M. Berbekova, Nalchik, 360004 Russia

³North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz, 362021 Russia

*e-mail: shermetov-astemir@rambler.ru

The surface layers composition of the Pb–Na alloys have been studied using X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy with a device for local chemical analysis. It is shown that lead and sodium are in the surface, both in the metallic and in the oxide states. Fragments of hydrocarbon compounds polluting the sample surface are found in larger quantities in the surfaces of the studied samples. Surface treatment with an ion beam only reduces the thickness of the contaminated layer. In contrast to the method of X-ray photoelectron spectroscopy, the scanning electron microscopy method made it possible to detect elements that are part of the substrate in the surfaces of the studied samples: Ca, Fe, Ti, Si and Ni. It was observed that the sodium adsorption peak position with the temperature increase shifted on the composition scale. That fact is associated with the dissociation of large quasi-molecular formations that appear on the surface at lower temperatures in the form of interaction products of Pb, Na, elements present on the surface of the substrate used, as well as fragments of hydrocarbon compounds polluting the surface of the alloys under study.

Keywords: adsorption, lead-sodium system, surface layers composition.