

ANALIZA DESORPCIJE BAKRA Z METODO TERMIČNE DESORPCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Darja Steiner Petrovič¹, Monika Jenko¹, Milorad Milun²

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvaška

POVZETEK

Preučevali smo desorpcijo bakra s površine zlitin Fe-Si-Al. V prispevku opisujemo metodo termično desorpcijsko spektroskopijo (TDS) in primer uporabe te metode za analizo procesov na površini zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem.

Thermal desorption spectroscopy analysis of copper desorption

ABSTRACT

The desorption of copper from the surface of Fe-Si-Al alloys was examined. In this paper thermal desorption spectroscopy (TDS) and surface analysis of Fe-Si-Al alloys during annealing using TDS are described.

1 UVOD

Termična desorpcijska spektroskopija (TDS) ali temperaturno programirana desorpcija (TPD) je metoda, s katero spremljamo stanje adsorbiranih snovi na površini. Preučujemo lahko stanje kemijskih vezi med delci, red in kinetiko ter aktivacijsko energijo desorpcije ⁽¹⁾.

S TDS analiziramo delce, ki se desorbirajo s površine med segrevanjem. Desorpcija snovi se izrazi s povečanjem (parcialnega) tlaka v vakuumski posodi. Tlak naraste do največje vrednosti pri temperaturi T_{\max} , ko razpade največji del vezi med podlago in adsorbentom(i). Ko je desorpcija končana, se v vakuumski posodi vzpostavi izhodiščni tlak. Med segrevanjem vzorca v vakuumu lahko spremembo parcialnega tlaka spremljamo z masnim spektrometrom, ko merimo določeno razmerje med nabojem in maso elektrona (e/m_e). Kot rezultat meritev dobimo TDS-spektre, iz katerih lahko izračunamo adsorpcijsko energijo, red, hitrost, aktivacijsko energijo desorpcije ter površinsko koncentracijo adsorbenta ⁽¹⁾.

Desorpcijsko reakcijo delcev A lahko opišemo kot kinetični proces, katerega hitrost lahko izrazimo kot: ⁽¹⁾

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (1)$$

[A] ... površinski delež snovi A

n ... red reakcije

k ... konstanta hitrosti

Konstanta hitrosti k je temperaturno odvisna:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (2)$$

Če nadomestimo izraz k_0 s frekvenčnim faktorjem ν , dobimo t. i. Polanyi-Wignerjevo enačbo. Velja, da je hitrost desorpcije ob znani stopnji prekritja površine Θ ^(1,2):

$$r_{\text{des}} = \frac{\nu\Theta^n}{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (3)$$

r_{des} ... hitrost desorpcije

R ... splošna plinska konstanta ($8,314\,510\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)

ν ... frekvenčni faktor ($kT/h = 6 \cdot 10^{12}\text{ s}^{-1}$)

ν ... hitrost ogrevanja

Θ ... stopnja prekritja površine

T ... temperatura

Polanyi-Wignerjeva enačba je osnova za vrednotenje spektrov TDS. Iz nje lahko izračunamo red reakcije, aktivacijsko energijo desorpcije in frekvenčni faktor.

Hitrost desorpcije r_{des} lahko izrazimo tudi s spreminjanjem prekritosti površine s temperaturo:

$$r_{\text{des}} = \frac{d\Theta^n}{dT} = -\frac{\Theta}{\nu} \quad (4)$$

Če segrevamo z linearnim temperaturnim naklonom, velja:

$$T = T_0 + \nu T \quad \text{in} \quad \frac{dT}{dt} = \text{konst.} \quad (5)$$

Termična desorpcija je torej odvisna od dveh spremenljivk: stopnje prekritja površine Θ in temperature T.

V primeru desorpcije tankih plasti plemenitih kovin s površine drugih kovin se lahko tudi red reakcije spreminja s temperaturo in stopnjo prekritja površine ⁽²⁾.

Glede na red reakcije v splošnem ločimo štiri vrste reakcij: $n = 0$ (ničelnega reda), $n = 1/2$ (polovičnega reda), $n = 1$ (prvega reda) in $n = 2$ (drugega reda) ⁽¹⁾.

Desorpcija ničelnega reda je primer, ko količina adsorbirane snovi ni ključna za določanje hitrosti desorpcije. Ko se količina adsorbirane snovi izčrpa, se hitrost desorpcije zmanjša do ničelne vrednosti, kar se v spektru TDS izrazi kot strm padec krivulje po pojavu maksimuma. Kadar npr. adsorbenti na površini tvorijo dvodimenzionalne otočke in poteka desorpcija z roba teh otočkov, lahko govorimo o *desorpciji polovičnega reda*. Značilna lastnost teh spektrov TDS je, da se desorpcijski maksimumi pomaknejo k višjim temperaturam, ko začetna stopnja prekritja z adsorbentom narašča. Pojav so opazili tudi pri desorpciji

kovin s kovinskih podlag, če je bila stopnja prekritja manjša od ene monoplasti. *Desorpcija prvega reda* je značilna za molekulsko ali asociativno desorpcijo, kjer ostane adsorbirana molekula nespremenjena. Oblika desorpcijskega vrha je asimetrična. Desorpcijski maksimum se pojavlja pri konstantnem položaju in je odvisen od hitrosti segrevanja. *Desorpcija drugega reda* je značilna za disociativne adsorpcijske reakcije, ker molekula pri adsorpciji razpade. Adsorpcijska energija je odvisna od energije vezi. Oblika desorpcijskega vrha je tu simetrična. Desorpcijski vrh se z naraščajočo prekritostjo površine pomakne k nižjim temperaturam ⁽¹⁾.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Vzorci

V vakuumski indukcijski peči smo izdelali osnovno zlitino Fe-Si-Al z okvirno kemijsko sestavo, izraženo v masnih deležih: železo, $w(\text{Si}) = 1,8 \%$, $w(\text{Al}) = 0,5 \%$, ki smo jo ulili v ingote. Osnovno zlitino smo nato pretalili in legirali z bakrom.

Hladno valjane vzorce modelnih zlitin debeline 0,1 mm smo primerjali tudi z industrijskimi zlitinami (oznaka vzorcev: EVxx_yyy).

Kemijska sestava vzorcev izbranih zlitin je podana v tabeli 1.

Tabela 1: Kemijska sestava vzorcev zlitin Fe-Si-Al po hladnem valjanju v masnih deležih

	Zlitine Fe-Si-Al				
	Modelne zlitine		Industrijske zlitine		
	VZ1_0,24	VZ8_0,43	EV18_0,33	EV18_0,60	EV12_1,28
$w_{\text{C}}/\%$	0,011	0,009	0,023	0,022	0,016
$w_{\text{Si}}/\%$	1,90	1,86	1,68	1,74	1,13
$w_{\text{Al}}/\%$	0,55	0,46	0,24	0,47	0,08
$w_{\text{Mn}}/\%$	0,24	0,24	0,24	0,26	0,23
$w_{\text{P}}/\%$	0,005	0,005	0,010	0,021	0,014
$w_{\text{S}}/\%$	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002
$w_{\text{Cu}}/\%$	0,24	0,43	0,33	0,60	1,28
$w_{\text{Fe}}/\%$	drugo	drugo	drugo	drugo	drugo

2.2 Analiza desorpcije bakra v zlitinah Fe-Si-Al

Za študij desorpcije bakra s površine vzorcev zlitin Fe-Si-Al smo izbrali metodo termične desorpcijske spektroskopije (TDS). V vakuumski posodi spektrometra smo žarili vzorce, ki smo jih z grelnimi volframovimi žičkami točkasto privarili na inerten podstavek.

V vakuumski posodi, opremljeni z analizno metodo TDS, smo žarili vzorce s premerom 8 mm. Posamezen vzorec je bil z grelnimi volframovimi žičkami točkasto privarjen na inertni podstavek. Temperaturo smo krmilili s termoelementom NiCr/Ni, ki je bil točkovno privarjen na robu vzorca. Linearno funkcijsko odvisnost temperature od časa smo

nastavili s programatorjem. Vzorce smo segrevali do 1200 °C in merili desorpcijo bakra v odvisnosti od temperature pri konstantni hitrosti segrevanja ($v = 12,5 \text{ K/min}$).

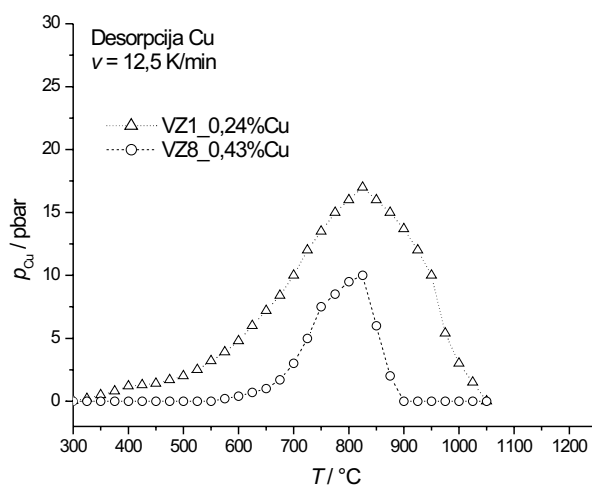
Stopnje prekritja površine z bakrom Θ , ki je poleg temperature eden izmed parametrov, ki določajo izhodiščno stanje eksperimenta, v našem primeru ni bilo mogoče določiti, saj baker v zlitini Fe-Si-Al iz trdne raztopine segregira na površino in pri nadaljnjem žarjenju zlitine s površine tudi desorbira. Na možnost desorpcije bakra s površine zlitin smo sklepali iz rezultatov površinske analize z metodo Augerjeve elektronske spektroskopije, ker je površinska obogatitev z bakrom z naraščanjem temperature žarjenja najprej naraščala, nato pa se je začela zmanjševati ⁽³⁾. Zaradi te omejitve smo z masnim spektrometrom merili le povečanje parcialnega tlaka bakra v odvisnosti od časa pri konstantni hitrosti segrevanja v .

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

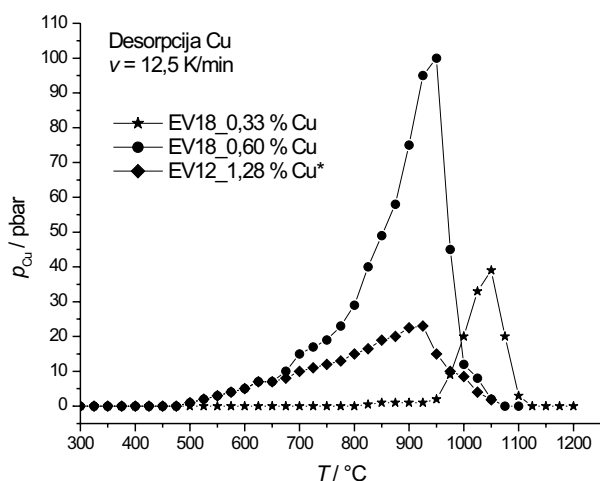
Sliki 1 in 2 prikazujeta spektre TDS, na katerih je prikazano naraščanje parcialnega tlaka bakra v odvisnosti od temperature žarjenja. Spektri jasno izražajo desorpcijo bakra v vseh analiziranih vzorcih zlitin Fe-Si-Al. Desorpcija se je začela pri temperaturah nad 500 °C, spektri vseh vzorcev pa so kazali le en vrh in so bili praviloma asimetrični. Takšna oblika spektra je značilna za desorpcijo ničelnega reda ⁽¹⁾.

Spektri TDS za desorpcijo ničelnega reda imajo obliko hiperboličnega naraščanja desorpcije s temperaturo. Ko desorpcija doseže vrh, desorpcijske krivulje strmo padejo, ker se na površini zmanjša količina desorbenta. Takšna desorpcija ničelnega reda je značilna za desorpcijo kovinskih atomov s kovinskih podlag ⁽²⁾.

Za obliko krivulje TDS vzorca modelne zlitine z oznako VZ1 z masnim deležem bakra 0,24 % je



Slika 1: Desorpcija bakra s površine modelnih zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem



Slika 2: Desorpcija bakra s površine industrijskih zlitin Fe-Si-Al med žarjenjem

značilen odklon od tipične krivulje za desorpcijo ničelnega reda (slika 1). Takšno "kopasto" obliko TDS-spektra so opazili pri desorpciji bakra s površine monokristala rutenija. Če je bilo prekritje površine z bakrom majhno, manjše od monoplasti, so se na površini tvorili dvodimenzionalni otočki bakra, katerih desorpcija je potekala na njihovem obodu. To je značilno za desorpcijo polovičnega reda ⁽⁴⁾.

Desorpcija bakra s površine zlitin Fe-Si-Al se torej začne pri temperaturah, ki so višje od 500 °C, spektri TDS pa so značilni za desorpcijo ničelnega reda ⁽²⁾. Iz Polanyi-Wignerjeve enačbe (enačba 3) sledi, da hitrost desorpcije torej ni odvisna od stopnje prekritja površine, pač pa narašča eksponentno s temperaturo ^(1,2). Desorpcijo ničelnega reda so izmerili tudi pri desorpciji bakra s površine monokristala rutenija (0001)_{Ru} ^(4,6), v katerem se na površini tvorijo dvodimenzionalni otočki bakra. Podobno poteka tudi desorpcija bakra z monokristala rodija (100)_{Rh} ⁽⁷⁾, bakra z monokristala molibdena (110)_{Mo} ⁽⁸⁾ ter bakra z monokristala volframa (110)_W pri $T > 677$ °C ⁽⁹⁾. Pri desorpciji polovičnega reda poteka desorpcija z oboda otočkov. ⁽⁴⁾ Pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda se z naraščanjem stopnje prekritja površine lahko pojavi pomik maksimalne temperature desorpcije k višjim temperaturam ⁽¹⁾, kar smo opazili tudi pri naših meritvah (primer zlitine EV18 z 0,33 % Cu).

Ker ima baker višji parni tlak od železa, lahko s površine jekla pri povišanih temperaturah tudi desorbira ⁽⁵⁾. Največja temperatura desorpcije bakra v modelnih zlitinah je bila 825 °C (slika 1), v industrijskih pa se je spreminjala (slika 2). Maksimalne temperature desorpcije bakra v industrijskih zlitinah smo izmerili pri temperaturah 900 °C oziroma 950 °C ter 1050 °C v zlitini EV18 z masnim deležem bakra 0,33 %. V tej zlitini gre za enak mehanizem desorpcije

kot pri drugih, vendar smo opazili pomik začetka desorpcije bakra k višjim temperaturam. Pomik maksimalne temperature desorpcije k višjim temperaturam se pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda pojavi z naraščanjem stopnje prekritja površine ⁽¹⁾ – v našem primeru s segregandom. Pomik temperature maksimalne desorpcije je povezan tudi z odmiki v kemijski sestavi zlitin, ki se izraža v prisotnosti in vsebnosti drugih elementov v segregirani plasti in v trdni raztopini ter njihovih interakcijah z bakrom.

4 SKLEPI

Med žarjenjem zlitin Fe-Si-Al baker segregira na površino ⁽³⁾ in z nje tudi desorbira. Desorpcija bakra s površine zlitin Fe-Si-Al se začne pri temperaturah, višjih od 500 °C. Izmerjeni spektri TDS kažejo na desorpcijo ničelnega reda, ki je značilna predvsem za desorpcijo kovinskih atomov s kovinskih podlag. Maksimalna temperatura desorpcije bakra v modelnih zlitinah je bila 825 °C, v industrijskih se je spreminjala. Maksimalne temperature desorpcije bakra v industrijskih zlitinah smo izmerili pri temperaturah 900 °C, 950 °C ter 1050 °C. Ti pomiki temperature maksimalne desorpcije bakra se pri desorpciji ničelnega in polovičnega reda pojavljajo ob naraščanju stopnje prekritja površine, v preučevanih zlitinah Fe-Si-Al pa so zelo verjetno povezani s prisotnostjo drugih elementov v segregirani plasti in v trdni raztopini ter njihovimi interakcijami z bakrom.

LITERATURA

- ¹K. Christmann, Introduction to Surface Physical Chemistry, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1991
- ²R. Wagner, K. Christmann, Three-dimensional view of the thermal desorption reaction: copper on rhenium (0001), Surface Science, 469 (2000), 55–64
- ³D. Steiner Petrovič, M. Jenko, M. Jeram, F. Marinšek, V. Prešern, The surface segregation of impurity elements in non-oriented electrical steels, Strojarsstvo, v tisku
- ⁴K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, Model studies on bimetallic Cu/Ru catalysts I., Cu on Ru(0001), Journal of Catalysis, 61 (1980) 2, 397–411
- ⁵Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press, Boca Raton, 2003
- ⁶K. Kalki, H. Wang, M. Lohmeier, M. Schick, M. Milun, K. Wandelt, Coadsorption of Cu and O₂ on a Ru(0001) surface, Surface Science, 269/270 (1992), 310–315
- ⁷X. D. Jiang, D. W. Goodman, An AES, LEED and CO chemisorption study of copper overlayers on Rh(100), Surface Science, 1–2 (1991), 255–259
- ⁸S. H. Payne, H. J. Kreuzer, A. Pavlovska, E. Bauer, Multilayer adsorption and desorption: Au and Cu on Mo(110), Surface Science, 345 (1996), L1–L10
- ⁹E. Z. Luo, Q. Cai, W. F. Chung, Competing desorption pathways during epitaxial growth: LEEM investigation of Cu/W(110) heteroepitaxy, Physical Review B, 54 (1996) 20, 14673–14678