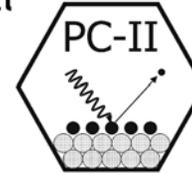




Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE  
UND THEORETISCHE CHEMIE



# Stoffübergang beim Vakuumaufkohlen – Untersuchungen zur Adsorption und Dissoziation von Acetylen auf Edelstahl

Reinhard Denecke

Andreas Bayer, Jürgen Rossa, Hülya Ünveren, Hans-Peter Steinrück

GEFÖRDERT VOM

**DAVE**

Durchbruch der breiten Anwendung von  
Vakuumverfahren beim Einsatzhärten



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

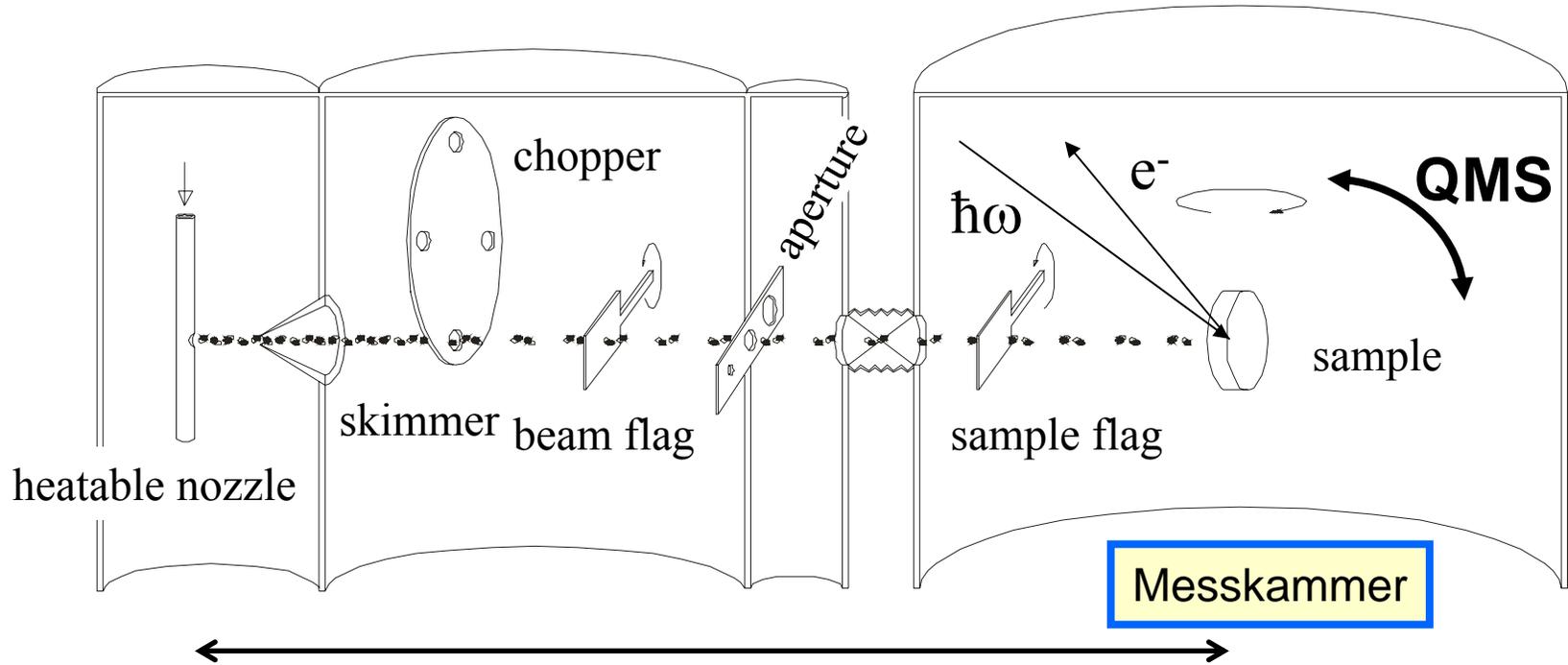


# Unser Ziel im Rahmen des DAVE-Projekts

## Mikroskopisches Verständnis des Adsorptions- und Dissoziationsschritts von $C_2H_2$ auf Stahloberflächen

- Modelluntersuchung mit einem Molekularstrahl ( $p < 10^{-6}$  mbar)
  - Dissoziationswahrscheinlichkeit abhängig von
    - Oberflächentemperatur
    - Vorbelegung und Vorbehandlung
    - Gastemperatur
- Untersuchungen zur Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Reaktionszelle, gezielte Probenpräparation
  - Adsorption ohne Gasphasenpyrolyse
- XPS- und AES-Messungen der Oberflächenzusammensetzung
  - Reproduzierbarkeit, Stöchiometrie, Kohlenstoffbelegung

# Molekularstrahl

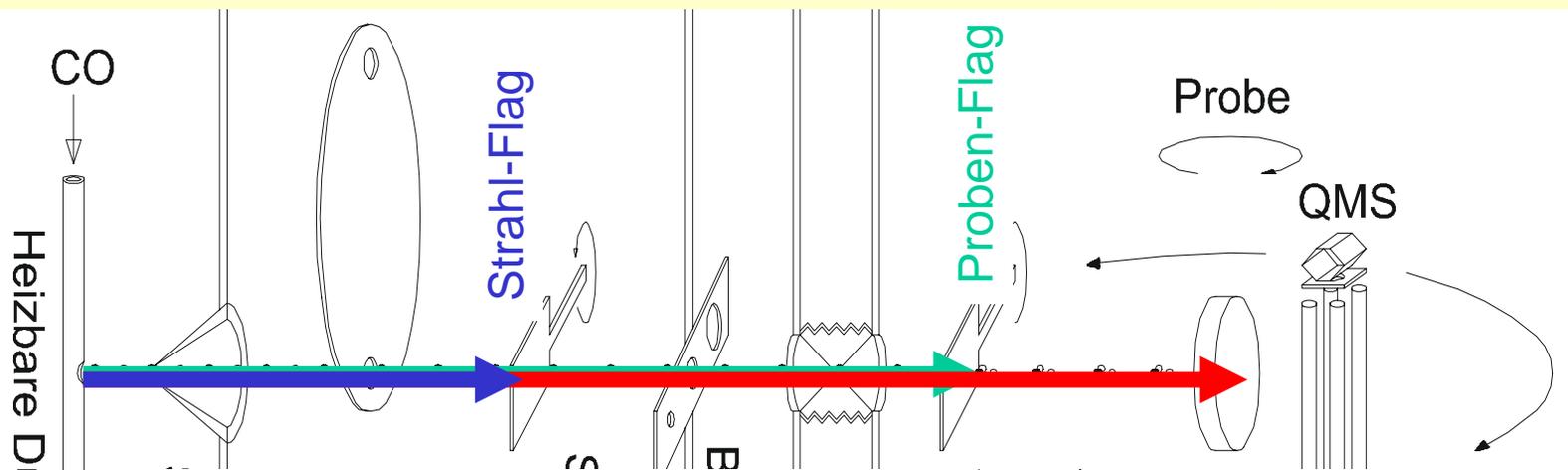


## Überschalldüsenexpansion

⇒ Umwandlung von thermischer Energie & Rotationsenergie  
in **gerichtete kinetische Energie**

- Schmale Energieverteilung ⇒ **monochromatisch**
- **Änderung der Energie** durch Heizen d. Düse & Mischen mit Trägergas
- **Räumlich begrenzter Strahl** (= lokaler **höherer** Druck) durch Blenden

# Experimentelle Durchführung

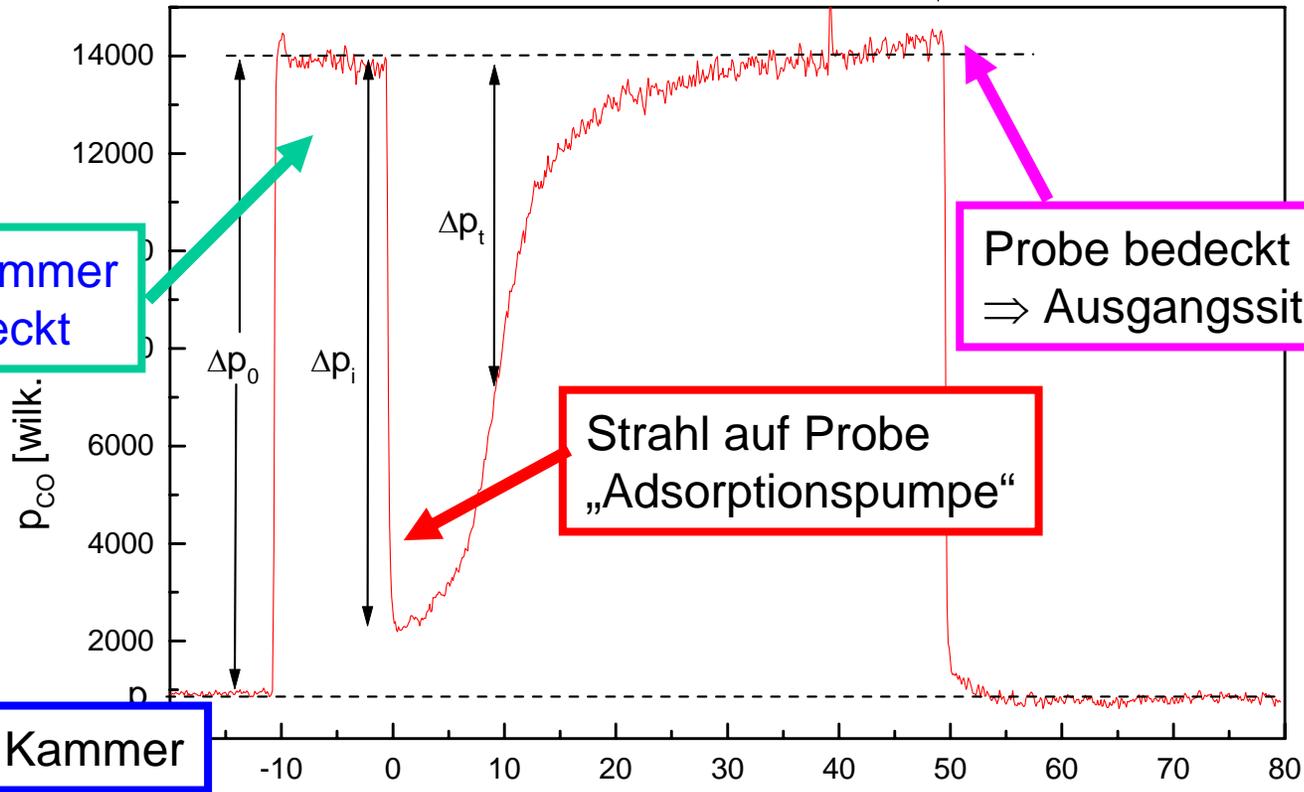


Strahl in Kammer  
Probe verdeckt

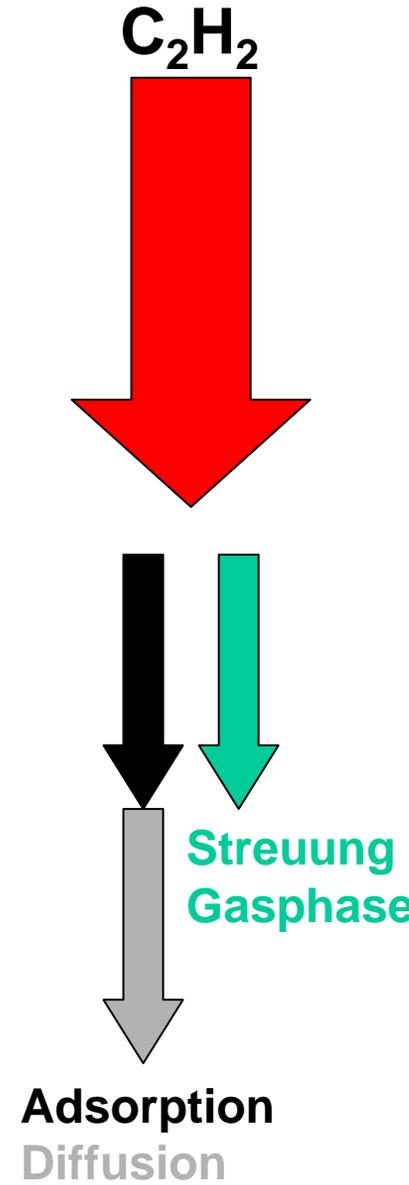
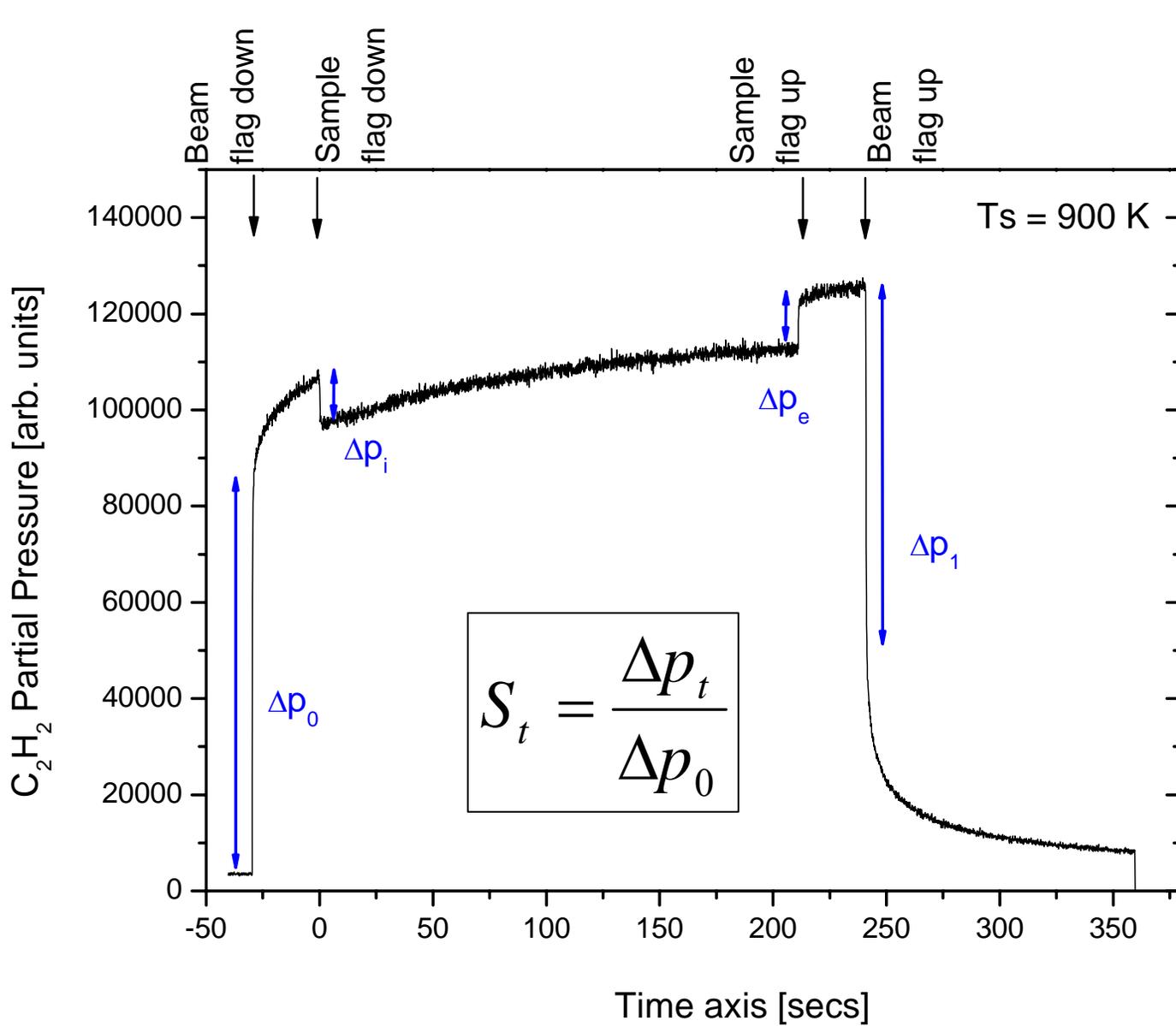
Probe bedeckt  
⇒ Ausgangssituation

Strahl auf Probe  
„Adsorptionspumpe“

Kein Strahl in Kammer



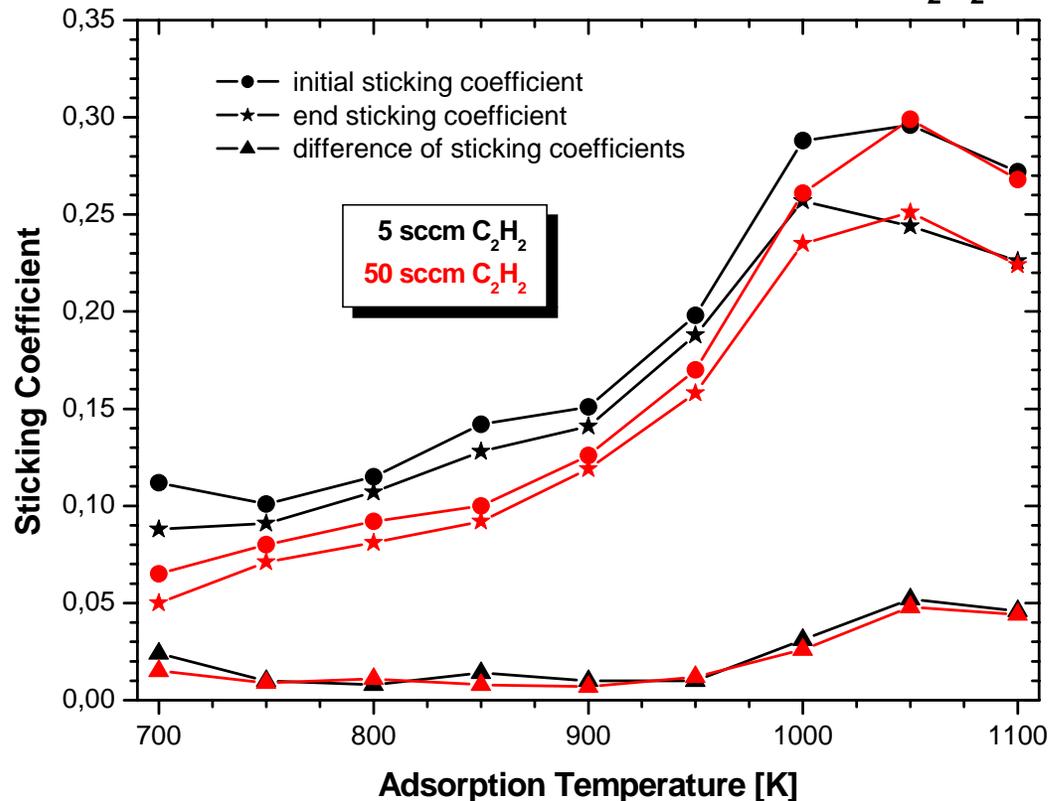
# Reaktiver Haftfaktor



# Ergebnisse mit Molekularstrahl

## Haftwahrscheinlichkeit

Sticking Coefficients: 5 and 50 sccm  $C_2H_2$



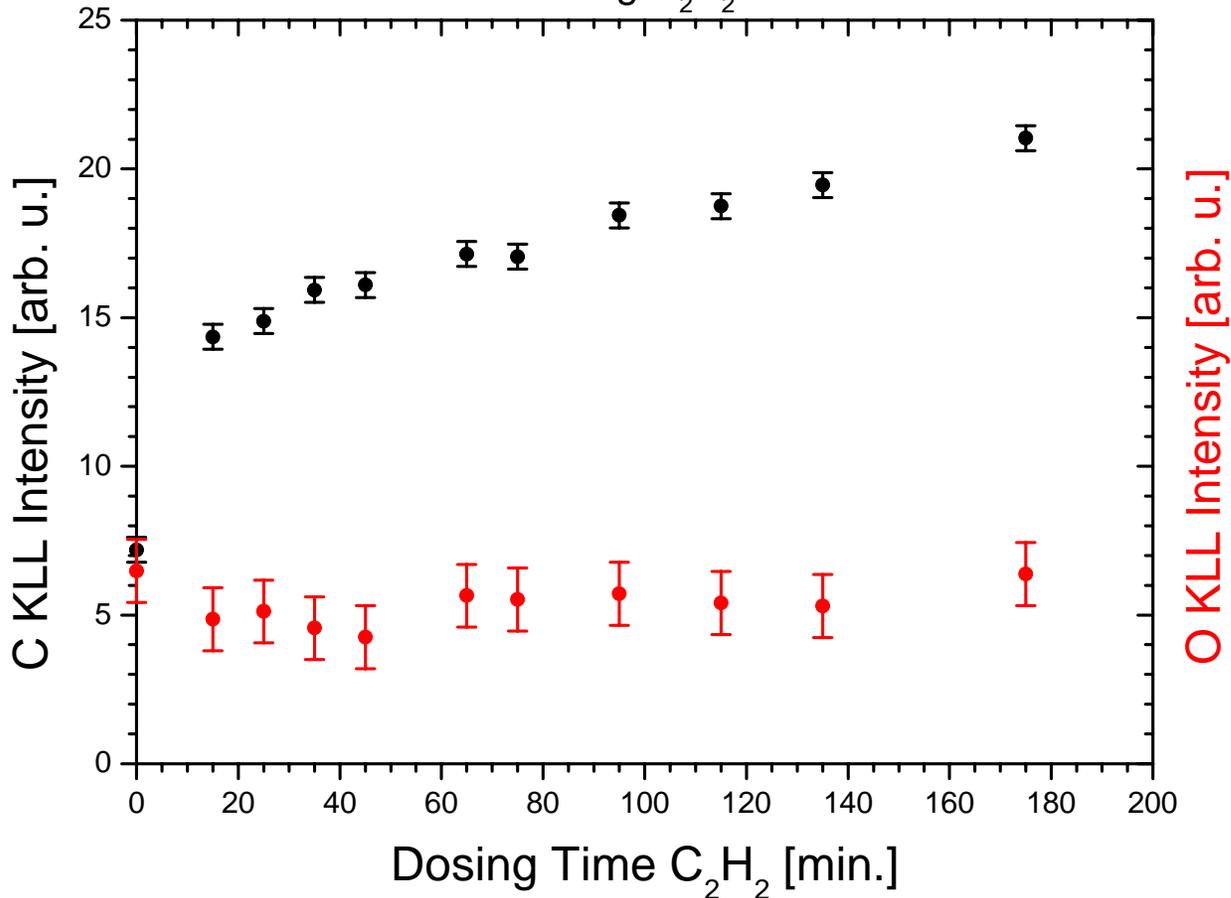
Zunahme mit Temperatur

- Ab 1100 K Probleme mit N
- Änderung durch Fluss gering, deutet auf Diffusionsbegrenzung
- Haftfaktor bis 30 %
- Fe(110) bei 573 K: 31 %  
(Miyata, Hudson, J. Vac. Sci. Techn. A 3 (1985) 1535)

Maximaler Haftfaktor → Diffusionsbegrenzung

# Ergebnisse mit Augerelektronenspektroskopie

Peak-to-Peak Intensity C (○) KLL Auger Peak  
after dosing  $C_2H_2$  at 500 K



**Adsorption 500 K:**

Kein Signal bei  
Haftfaktor

Trotzdem schwache  
Absorption

Thermisch stabil

**Heizen auf 900 K:**

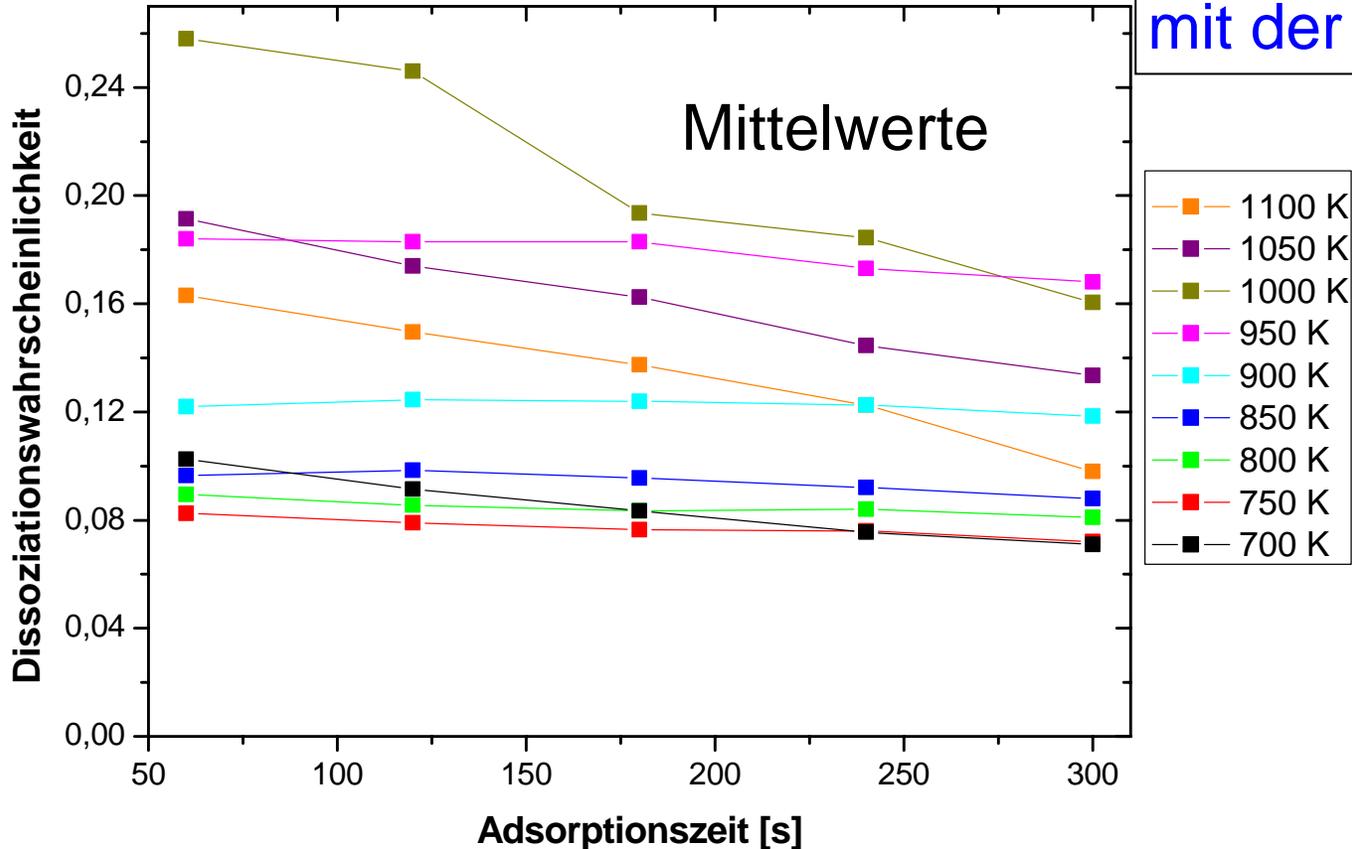
Starke Abnahme

→ Diffusion

# Ergebnisse mit Molekularstrahl

Haftkoeffizienten: 2 sccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Änderung des Haftfaktors mit der Dosierzeit



Nahezu konstant bis **950 K**

→ Gleichgewicht

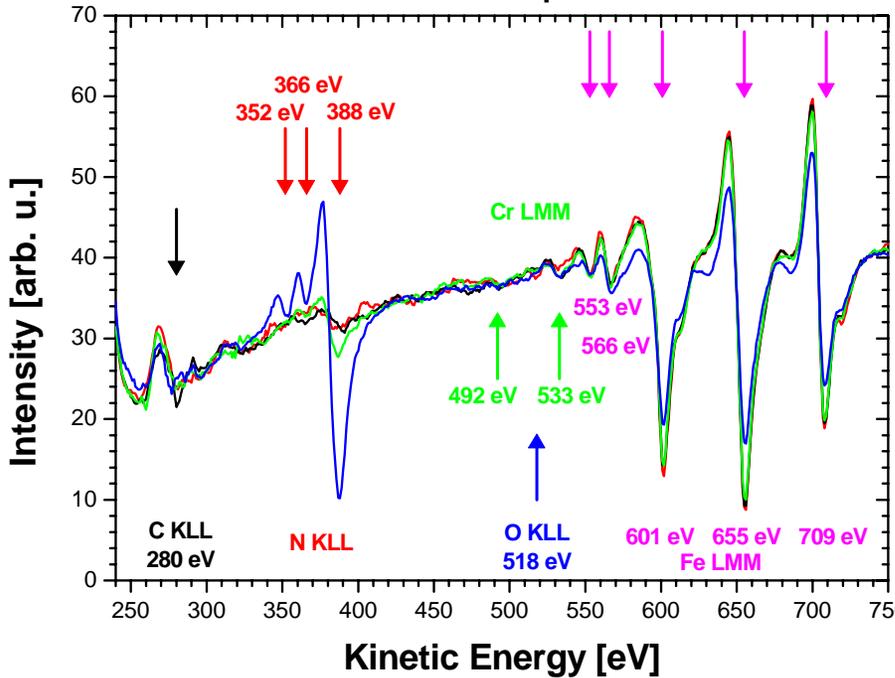
Stärkere Abnahme für  $T > 950$  K

→ Beginn der N-Anreicherung

# Ergebnisse mit Augerelektronenspektroskopie

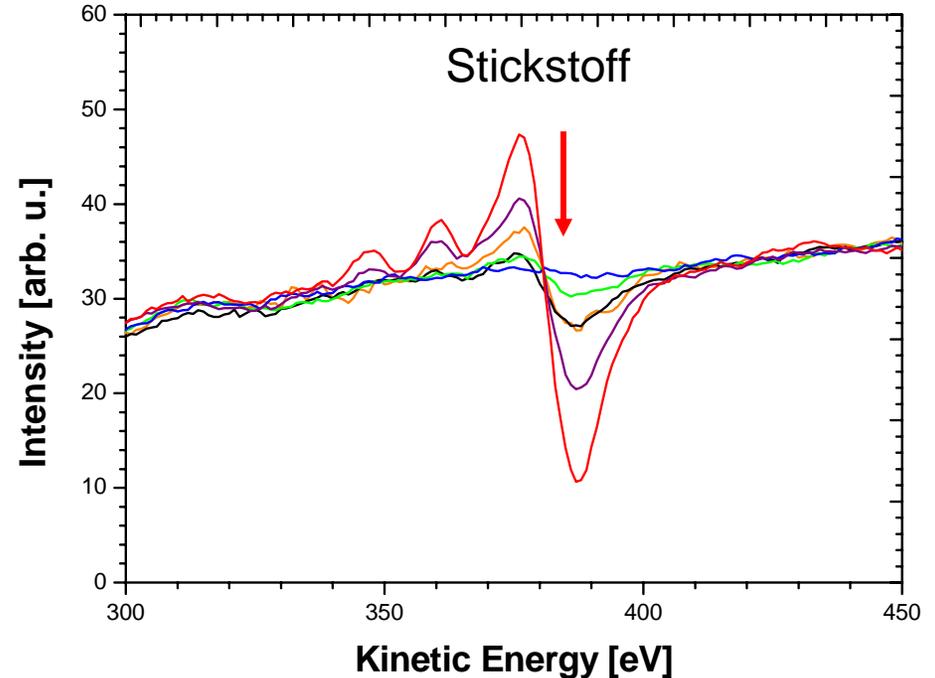
1100 K

Surface Composition



Heizen ohne Acetylen  
in Schritten bis 22 min  
(bis **blaues** Spektren = Maximum)

Stickstoff

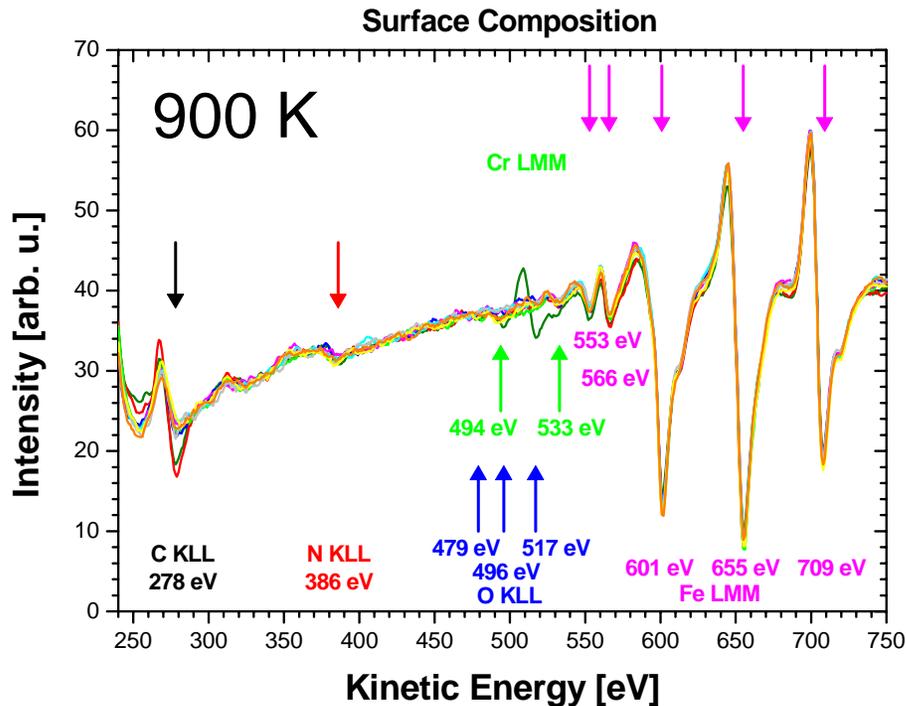


Fortsetzung mit  
Acetylen bei 1000 K  
in Schritten bis 107 min  
(Reinigung ab **blauem** Spektrum)

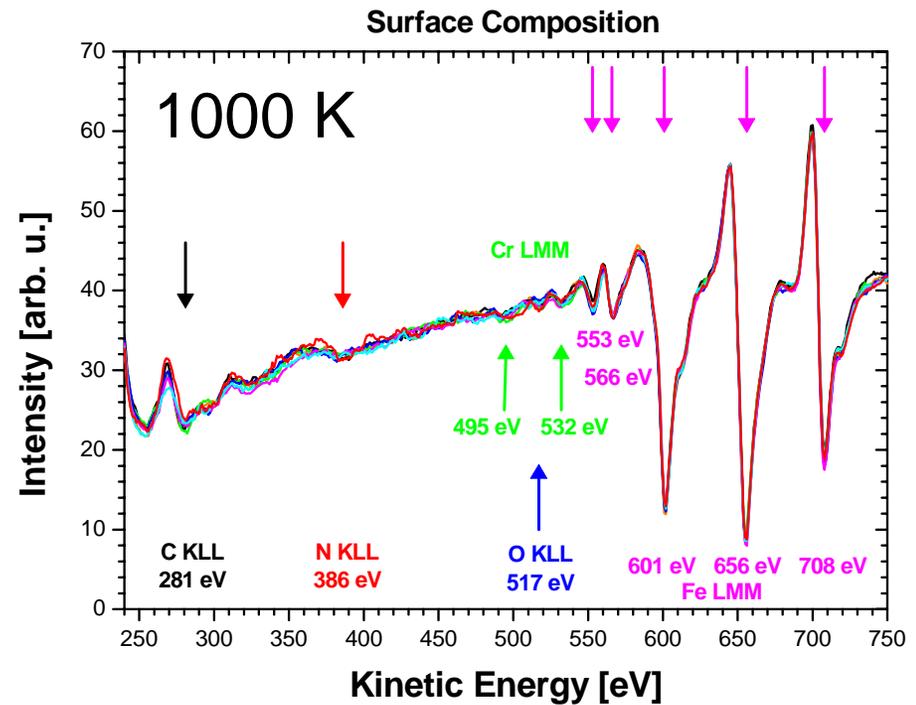
Bei 1100 K N-Anreicherung  
durch Heizen (ohne Cr)

Acetylen reduziert N-Verunreinigung  
durch Reaktion!

# Ergebnisse mit Augerelektronenspektroskopie



Heizen ohne Acetylen  
in Schritten bis 182 min  
(erstes Spektrum vor Behandlung)

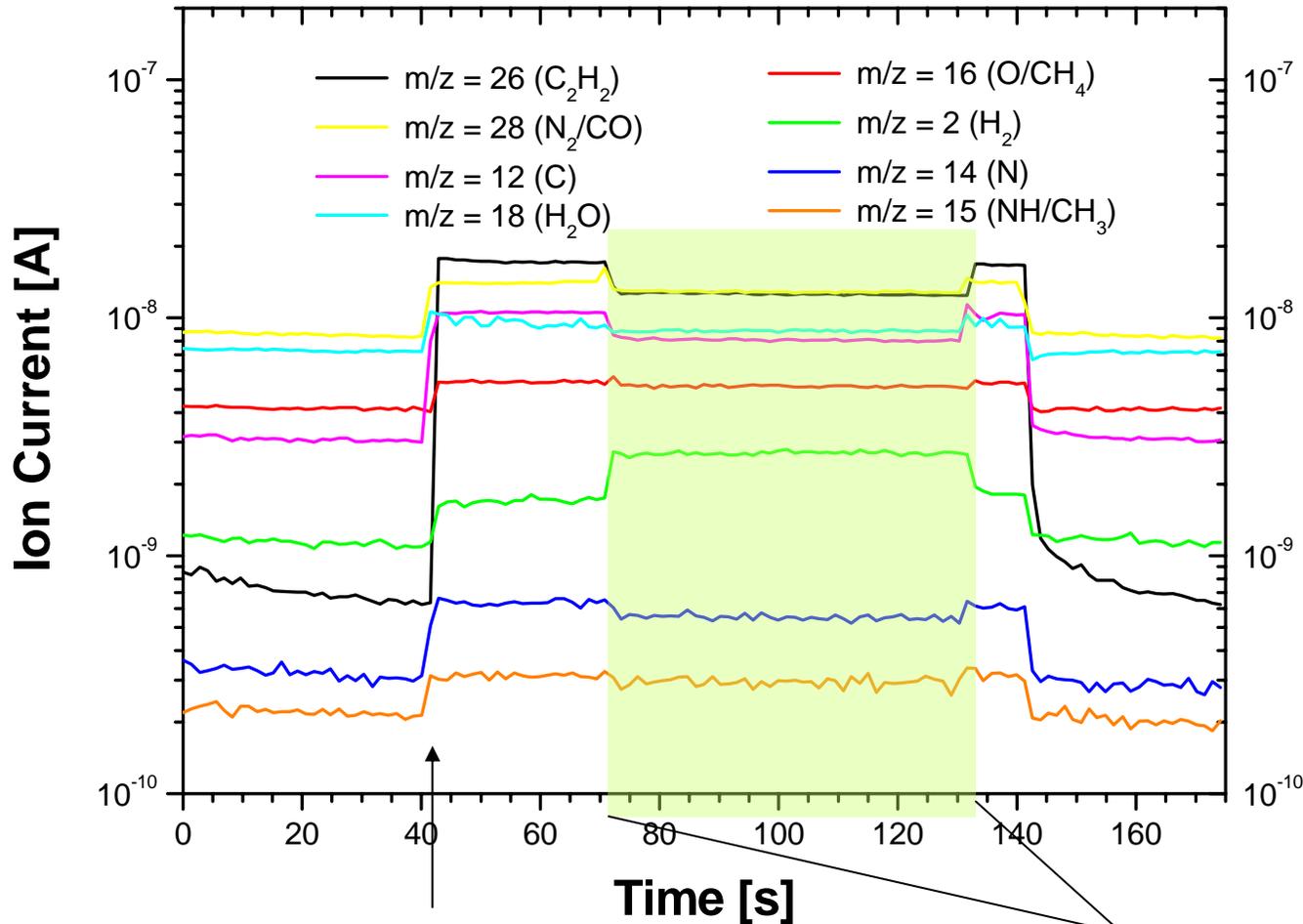


Heizen ohne Acetylen  
in Schritten bis 112 min

Keine nennenswerte N-Kontamination nach bis zu 3 Stunden

# Ergebnisse mit Massenspektrometrie

Several masses while dosing  $C_2H_2$  at  $T = 1000$  K



$C_2H_2$  verbraucht

$H_2$  entsteht

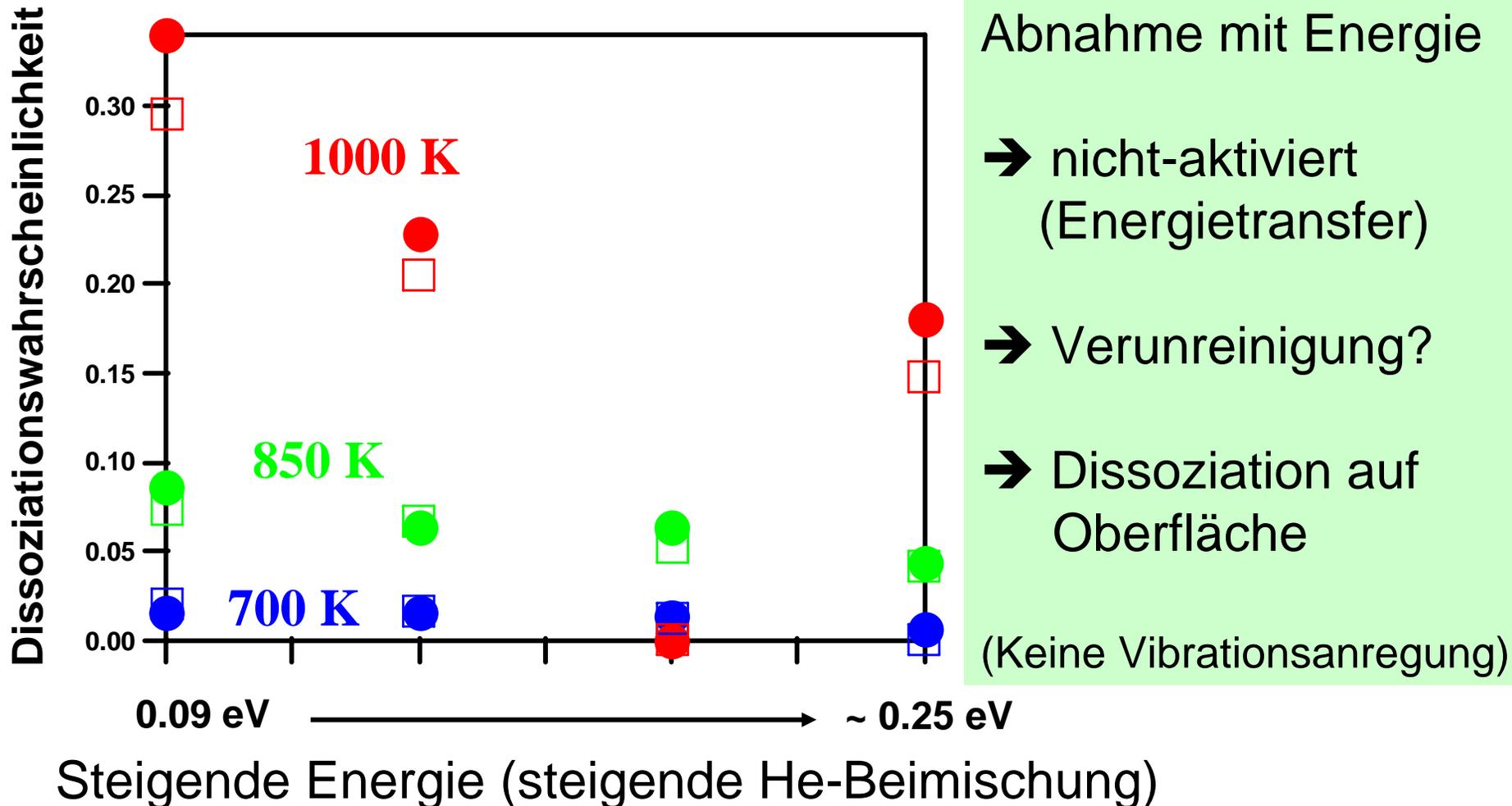
$C_2H_2$ -Strahl nicht ganz sauber

Acetylen in Kammer

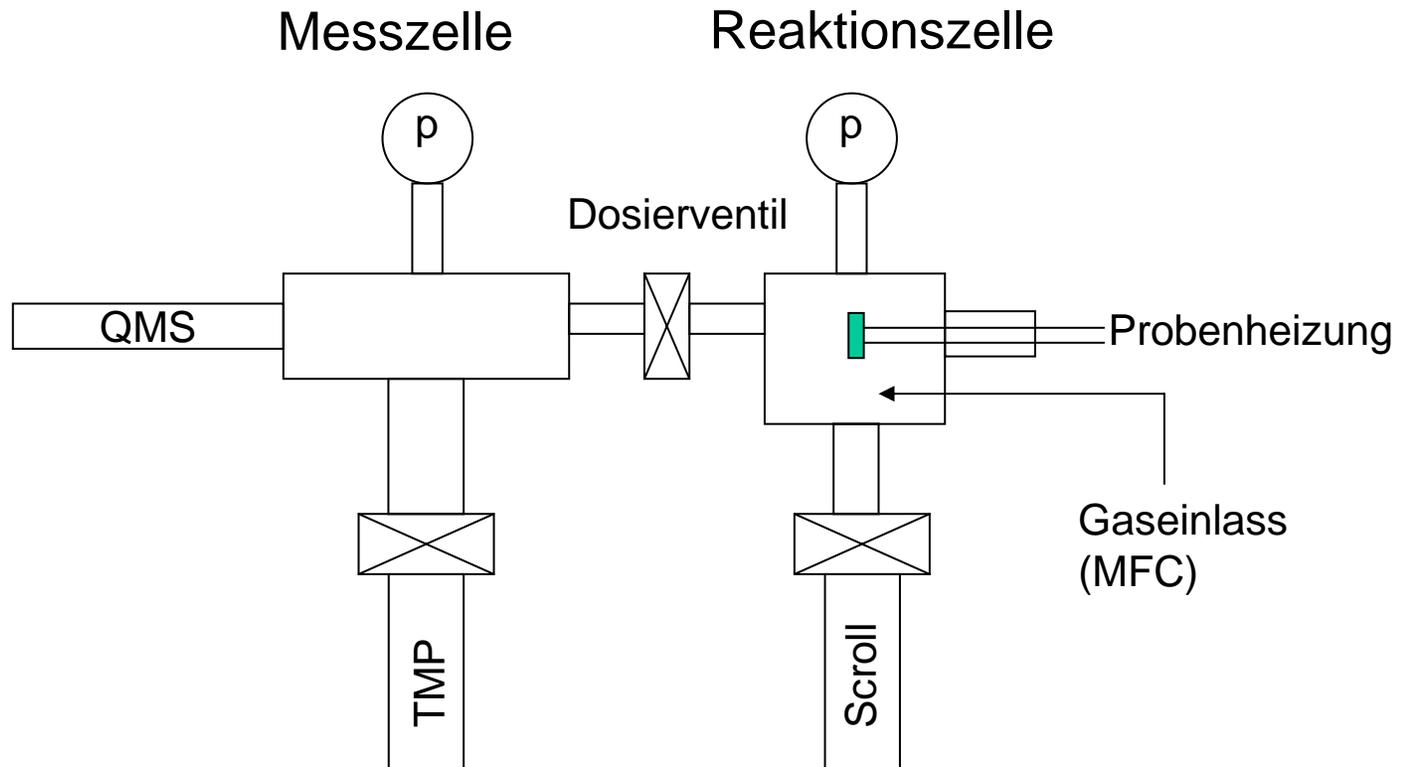
Probe wird getroffen

# Ergebnisse mit Molekularstrahl

## Variation der kinetischen Energie durch Seeding mit He



# Reaktionszelle



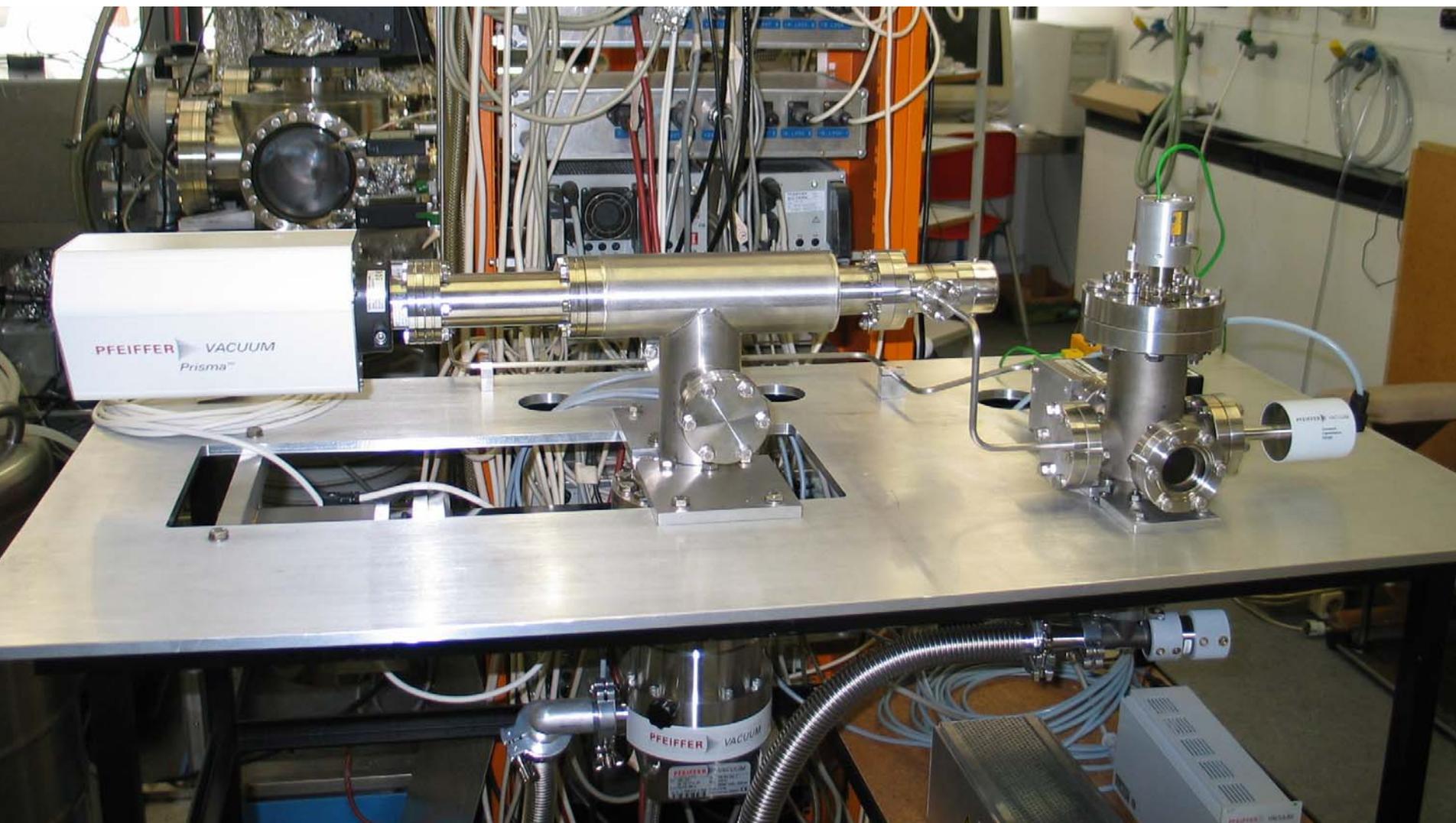
- Teile (Kammern, Halterungen) gefertigt
- Aufbau aus Einzelkomponenten

➔ **Aufkohlen ohne Pyrolyse, Gasanalyse**

QMS

Messzelle

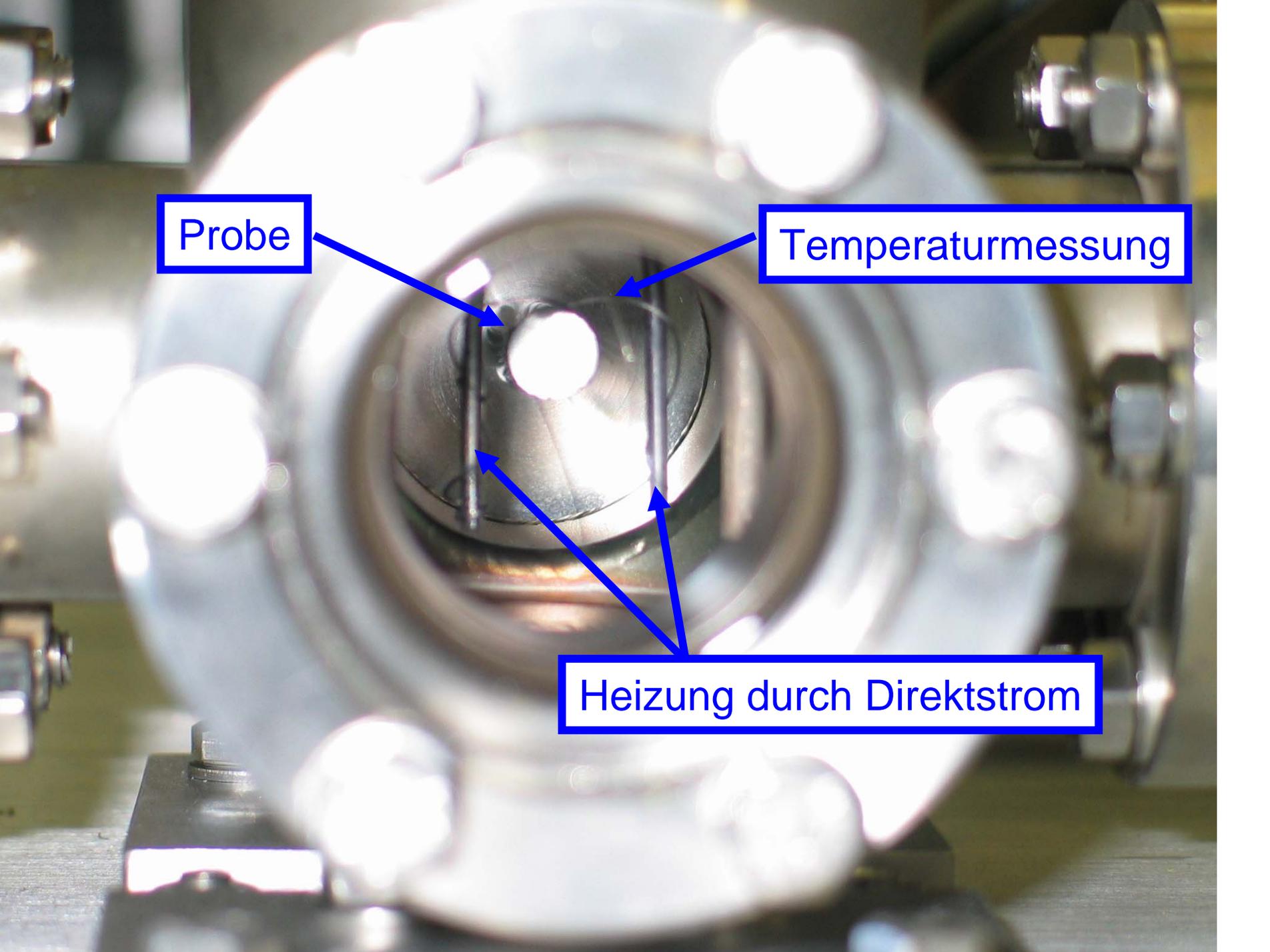
Reaktionszelle



Probe

Temperaturmessung

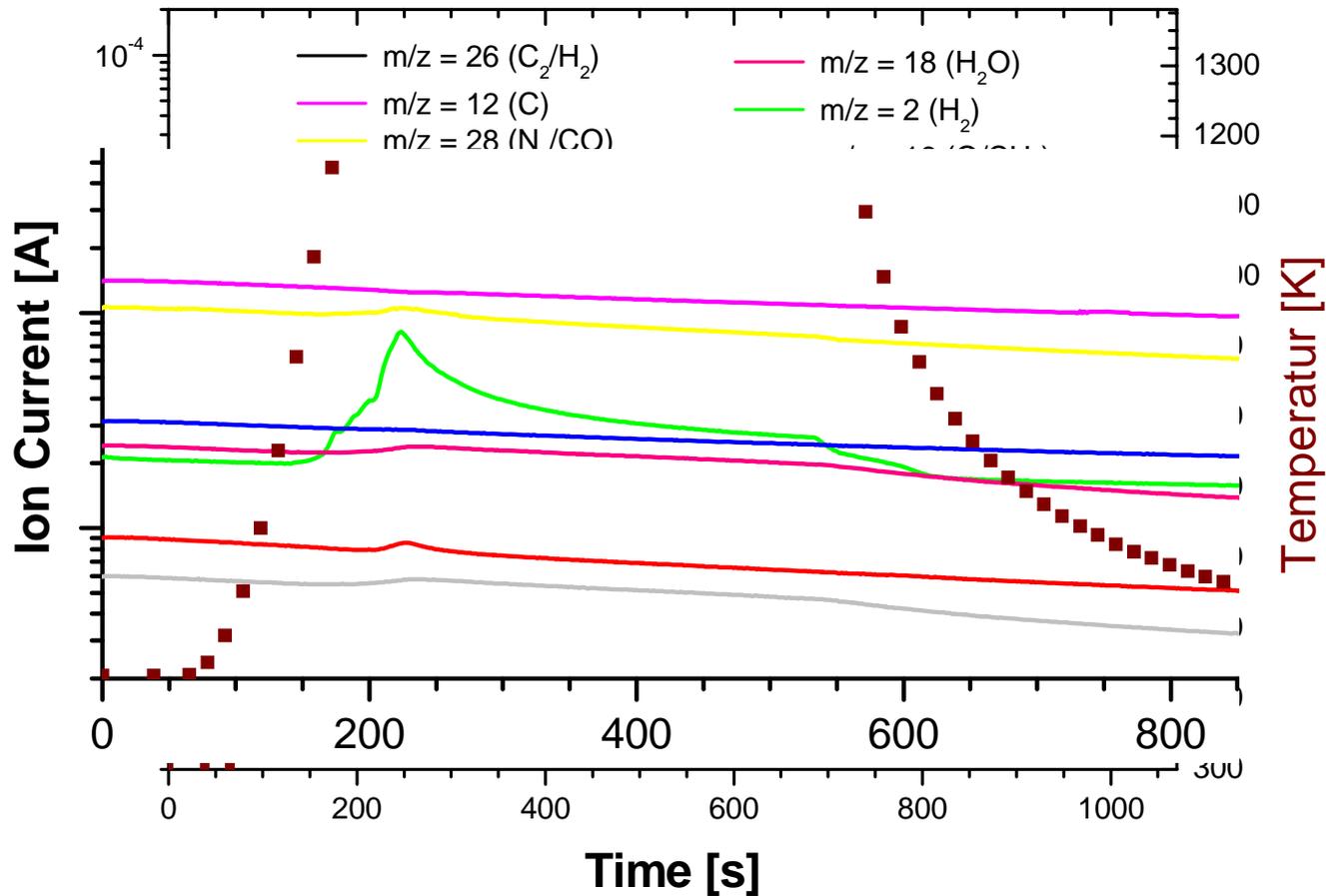
Heizung durch Direktstrom



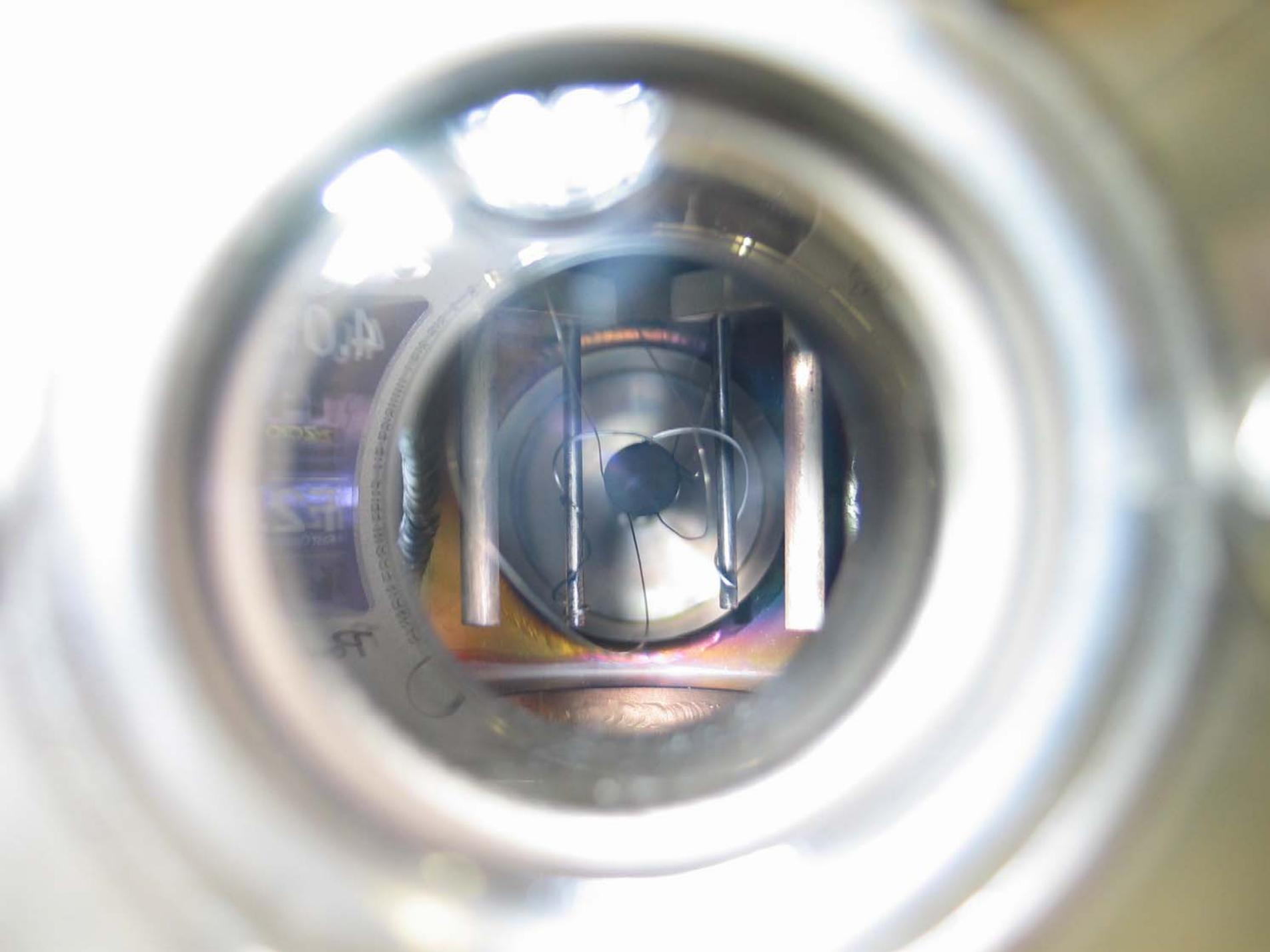
# Aufkohlen in Reaktionszelle

Temperaturrampe mit  $C_2H_2$  (1,04 mbar,  $C_2H_2$  mit Aceton)

Several masses while dosing  $C_2H_2 = 1.5$  sccm at  $T = 303$  K  $\rightarrow$  977 K  $\rightarrow$  342 K



$H_2$ -Bildung, Methan-Bildung



# Ergebnisse

- Erste Messungen des reaktiven Haftfaktors auf Stahl
- Anstieg mit Temperatur bis 1000 K
  - vermutlich diffusionsbegrenzt
- Stickstoffanreicherung oberhalb 1000 K
  - verhindert Messungen oberhalb 1000 K
  - wird durch Acetylen bei 1000 K abgebaut
- Kein Einfluss der Gastemperatur (kinetische Energie)
- Aufkohlung in Reaktionszelle mit kaltem Gas
  - Methanbildung (Rußbildung) beobachtet
  - **Wesentliche Ziele wurden erreicht**