A Raman spektroszkópia alkalmazása fémipari kutatásokban

Raman spectroscopy in metallurgical research

Dr. Dénes Éva, Koós Gáborné, Kőszegi Szilvia
ISD DUNAFERR Zrt. Innovációs Igazgatóság
2400. Dunaújváros, Vasmű tér. 1-3.

Kulcsszavak: Raman spektroszkópia, felületanalízis, átmeneti korrózióvédelem
Key words: Raman spectroscopy, surface analysis, temporary corrosion protection

Összefoglalás

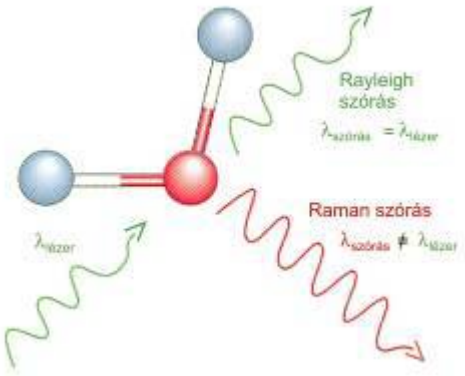
A Raman spektroszkópia az anyagok kémiai természetének meghatározására alkalmas nagy szelektivitású technika. Az anyagi rendszerből származó rugalmatlan szórás spektruma a mintát felépítő molekulák rezgési átmeneteiről ad információt, így pontos kémiai azonosítást tesz lehetővé. A vizsgálat alapvető feltétele, hogy a minta molekulái Raman aktívak legyenek, azaz az atomok közötti kötés polarizálhatósága a rezgés során megváltozzon. Mivel ez a feltétel elsősorban a szerves molekulák esetében teljesül, a Raman technika szervetlen kémiai alkalmazása aránylag limitált. Jelen cikk a módszer fémipari alkalmazásaiból mutat be olyan példákat, amelyek korrózióval, felületkezeléssel, illetve felületi hibák vizsgálatával kapcsolatosak.

Summary

The Raman spectroscopy is a highly selective technique for determination of the chemical composition of different materials. The spectra resulting from the sample evolved following the inelastically scattered laser beam provide information about the vibrational state of the molecules, making possible a precise chemical identification. The basic condition of the identification is that the molecules of the sample have to be Raman active, it means that the polarizability of the atom bonding have to be changed during the vibration. Because this condition is mainly satisfied by the organic compounds the Raman method is quite limited in inorganic chemistry. The present paper shows some applications of the Raman spectroscopy related to corrosion, surface finishing and surface imperfections analysis..

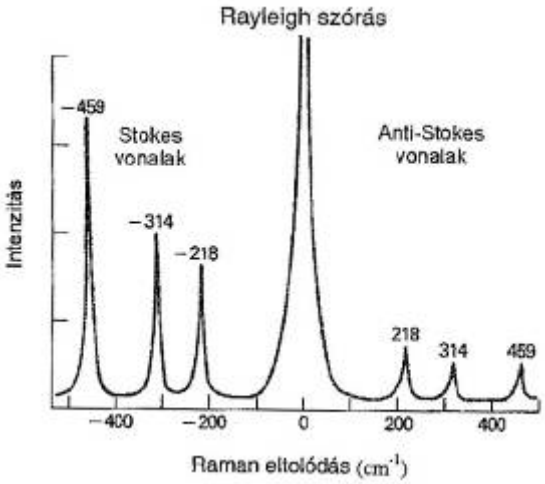
1. Bevezetés

A Raman jelenség akkor jön létre, amikor egy monokromatikus (általában látható) fénnyel besugározzuk a mintát, és a szórt fényt, melyet a beeső fény irányára általában merőleges irányba mérünk, hullámhosszuk szerint felbontjuk (**1. ábra**).



1. ábra
A Raman jelenség elvének sematikus ábrázolása [2]

A szórt fény színképében legnagyobb intenzitással a Rayleigh-féle rugalmas szórásból eredő vonal jelenik meg, -melynek hullámhossza megegyezik a gerjesztő sugárral, tehát itt nincs hullámhossz eltérés- de mellette más rezgésszámú vonalak is vannak, az ún. a kombinációs szóródásnak, vagy Raman effektusnak nevezett rezgésszám-eltolódások, melyek azáltal jönnek létre, hogy a beeső fény fotonjai a közeg molekuláinak rezgési vagy forgási energiáját megváltoztatják. A változás állhat abban, hogy a foton energiájának rovására a molekula nagyobb energiájú rezgési vagy forgási állapotba kerül, de előfordulhat az is, hogy a fénnyel való kölcsönhatás alkalmával a már eleve gerjesztett állapotban levő molekula kisebb rezgési, vagy forgási energiájú állapotba jut, s közben energiát ad át a fotonnak. A molekulaszerkezetre vonatkozó információt tehát nem a spektrum Rayleigh vonalai, hanem –a Raman jelenség következtében kialakult- ennek a két oldalán elhelyezkedő Stokes és anti-Stokes vonalak adják, melyek a központi vonalhoz képest szimmetrikusak (**2. ábra**). A Stokes és anti-Stokes vonalak eltolódásának mértéke a gerjesztő fény hullámhosszától nem függ.



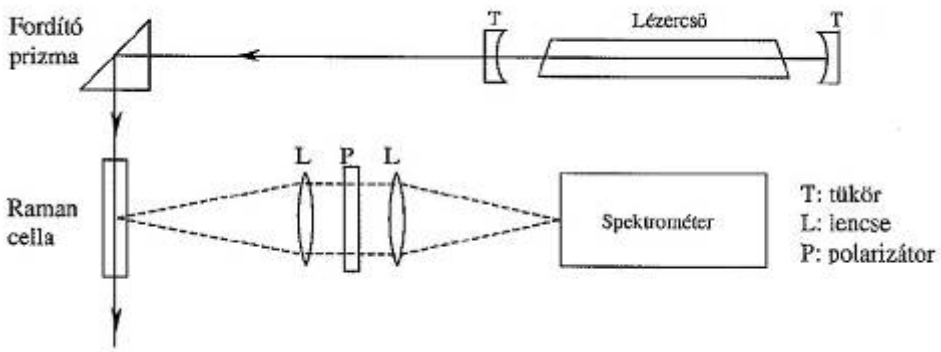
2. ábra
Széntetraklorid Raman spektruma (Ar^+ lézer, 488,0 nm)

Bár a Raman és a fluoreszcencia egymástól eltérő fizikai jelenség, kísérletek során azt tapasztalták, hogy a központi vonal bal oldalán lévő nagyobb intenzitású Stokes vonalak nagyjából egybeesnek a minta fluoreszcenciának tulajdonítható vonalaival, ennek következtében a fluoreszcencia jelensége számos esetben zavarja, vagy akár meg is hiúsítja a mérést. A Raman spektroszkópiában leginkább mégis ezeket a vonalakat használják, mivel a nagyobb energiájú (pozitív tartományba eső) anti-Stokes vonalak intenzitása jóval kisebb.

Erősen fluoreszkáló mintáknál mindazonáltal az anti-Stokes vonalak alkalmazása több eredménnyel járhat.
Mivel a Raman szórás a kémiai kötés körül eloszló elektronok pillanatnyi torzulásának eredménye, a technika alkalmazásának alapvető feltétele, hogy a kötés polarizálhatósága a vegyértékrezgéssel azonos fázisban periodikusan változzon, vagyis a rezgés Raman aktív legyen.

2. A Raman technika gyakorlati alkalmazása

Ami a gyakorlati alkalmazást illeti a Raman spektroszkópia az IR-spektroszkópia komplementer technikája, előnye azonban ez utóbbival szemben a nagyobb (1 μm-es) térbeli felbontás és az igen keskeny sávok mérésének lehetősége. Széles körben az 1960-as évektől alkalmazzák, amikor is a lézerek kereskedelmi forgalomba kerültek. Egy Raman spektrométer ugyanis három fő egységből áll: a lézer fényforrásból, a mintatartó/megvilágító egységből és egy spektrométerből (**3. ábra**).



3. ábra
Raman spektrométer felépítésének elvi sémája [1]

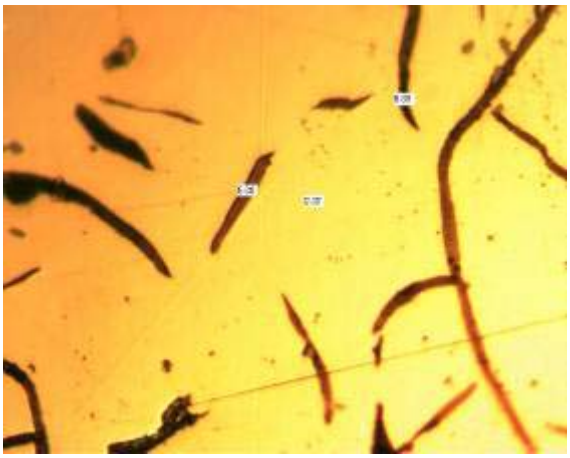
Mivel a Raman szórás intenzitása a gerjesztő lézersugár frekvenciájának negyedik hatványával arányosan változik, a nagyobb hullámhosszúságú lézerek (pl. Ar: 488 nm és 515 nm) esetén ugyanazon megvilágítási teljesítmény esetén sokkal nagyobb intenzitást mérünk, mint például egy Nd:YAG lézerrel (1064 nm), ez utóbbi azonban lényegesen nagyobb teljesítménnyel üzemeltethető a minta fotokémiai károsodása nélkül. Bár a Raman spektroszkópiánál érvényes az az általános szabály, hogy a nagyobb hosszúságú gerjesztő hullámok használatával a nemkívánatos fluoreszcencia elkerülhető, de egyre több felhasználási területen jelennek meg olyan példák is, hogy megfelelően megválasztott rövid hullámhosszal kerülik el a fluoreszcenciát.
A mintatartó egység mikroszkóppal történő összekapcsolása lehetővé tette a szilárd minták lokális vizsgálatát, a száloptikás rendszerek, pedig azt, hogy a technikát nagyméretű, szabálytalan alakú tárgyaknál, illetve ipari folyamatok on-line mérésére is használhassák. A diszperziós (rácsfelbontásos) berendezéseknél tapasztalt erős fluoreszcenciás háttér nagy eséllyel megszüntethető a Fourier-transzformációs rendszereknél, míg a modern készülékekbe beépített CCD detektorok jelentős mértékben hozzájárulnak a zaj/jel arány csökkenéséhez. Napjainkban tehát a Raman spektroszkópia a felületközeli (~ 1 μm) réteg elemzésének egyik rutinvizsgálatává vált a modern elemző készülékeket kiszolgáló számítógépes háttér szinte korlátlan memóriájának köszönhetően. A gyakorlati alkalmazás az ásványtantól, a

gyógyszergyártásig, a régészettől a kriminilógiáig terjed, olyan speciális alkalmazási területekkel, mint a nanocsövek kiralitásának, vagy belső feszültségének meghatározása.
A továbbiakban olyan vizsgálati eredményeket mutatunk be, amelyeket az ISD DUNAFERR Zrt. Innovációs Igazgatóságánál telepített 663 nm-es hullámhosszú HeNe lézerrel felszerelt LabRam Aramis típusú, Horiba Jobin Yvon diszperziós, mikroszkópcsatolású spektrométerrel kaptunk (**4. ábra**).

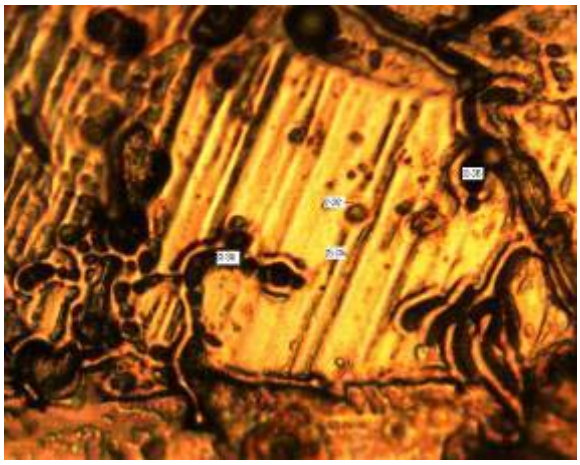
4. ábra
LabRam Aramis Raman spektrométer

Néhány példa a Raman spektroszkópia acélipari alkalmazásából

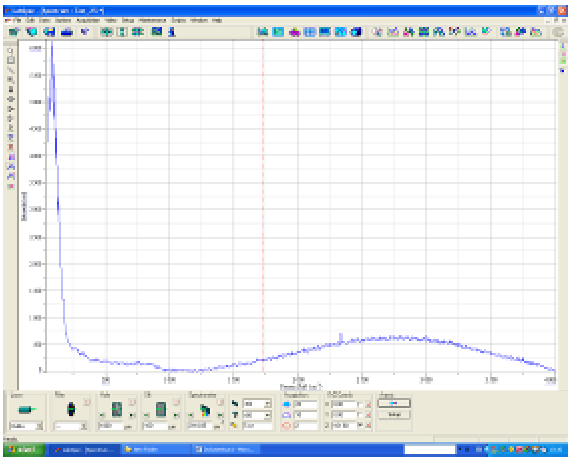
Az első példa egy lemezgrafitos öntöttvas felületének vizsgálata, melyet a tribológiai tulajdonságok javításának érdekében lézersugaras kezelésnek vetettek alá A felületi elváltozásokat többféle technikával vizsgálták, melyeknek egyike a Raman spektroszkópia volt.
Az **5a**. és **5b. ábrákon** a felületről készített mikroszkópos felvétel látható kezelés előtt, illetve után. A kezeletlen felület két jellegzetes pontjáról, a mátrix felületéről (5a. ábra, 12-317-es pont) és a grafit lemezről (5b. ábra, 19-319-es pont) készült spektrumokat a **6a.**, illetve **6b.** ábra mutatja. A kezeletlen öntöttvas felületén semmilyen karbontartalmú vegyület jelenléte nem mutatható ki (6a. ábra). A 19-319-es pontban regisztrált spektrum a polikristályos grafit jellegzetes sávjait tartalmazza. A fő grafit sáv ~1582 Δcm^{-1}-nél található (G sáv). Addicionális sávok jöhetnek létre például ~1355 Δcm^{-1}-nél –melyet fő rendezetlenségi sávnak is neveznek, D1-gyel jelölnek és a hatszöges gyűrűk lélegző rezgési módusával azonosítottak, - valamint ~1622 Δcm^{-1}-nél (D2 sáv).
A lézeres kezelést követően a felület bármely pontján kimutatható karbontartalmú fázis. A **7a.** és **7b. ábrákon** lévő spektrumokra jellemző a G és D sávok kiszélesedése, az intenzitások csökkenése, illetve a spektrum zajosabbá válása. A 7b. ábrán a D és G sávok intenzitása felcserélődik. Ezek a spektrumjegyek a kisméretű kristályokból álló szénrétegek (7b. ábra), illetve a gyémántszerű karbonrétegek (DLC) ismérvei, ez utóbbi elnevezés a réteg elektromos és optikai tulajdonságaira utalva leginkább.



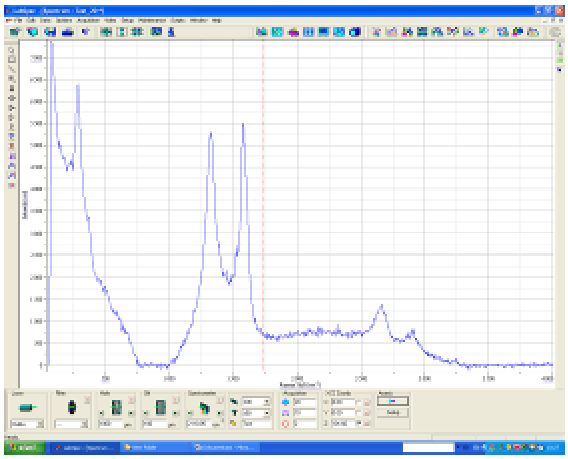
5a. ábra
Lemezgrafitos öntöttvas felülete lézeres kezelés előtt



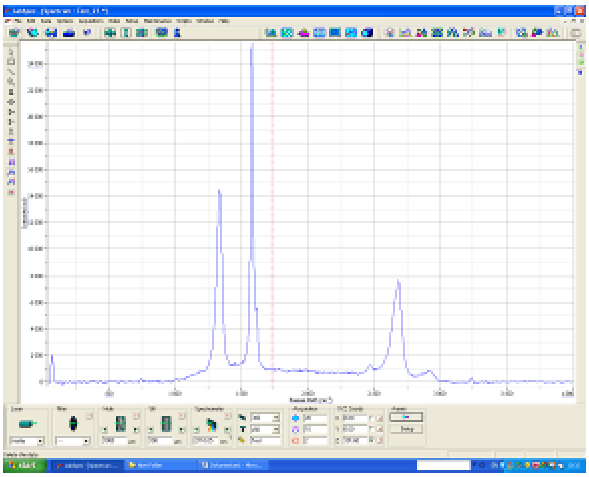
5b. ábra
Lemezgrafitos öntöttvas felülete lézeres kezelés után



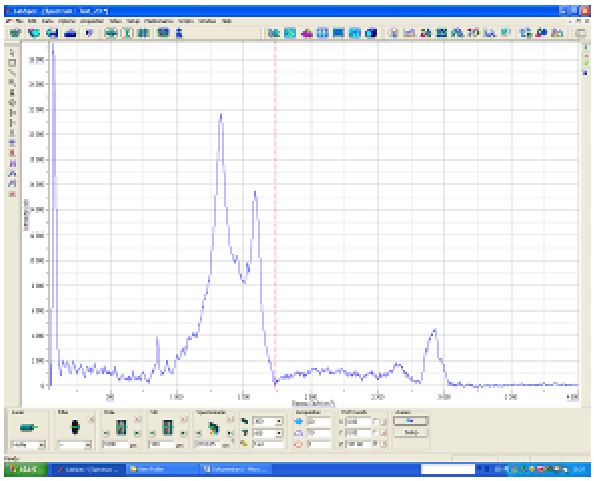
6a. ábra
Kezeletlen öntöttvas felületének Raman spektruma (5a. ábra)



6b. ábra
Lézerrel kezelt öntöttvas felületének Raman spektruma (5b. ábra)

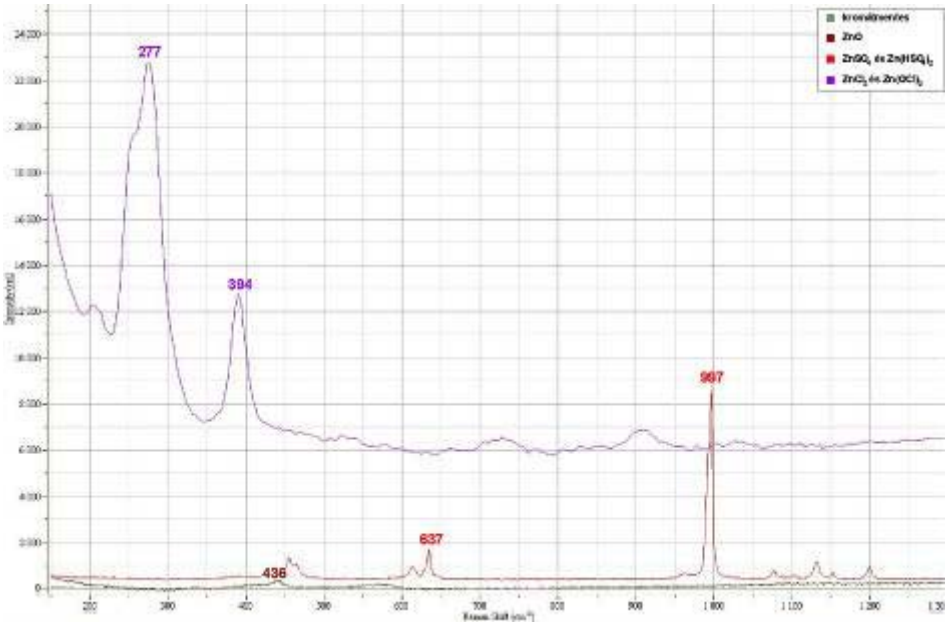


7a. ábra
Grafit lemez Raman spektruma a kezeletlen mintán (5a. ábra)



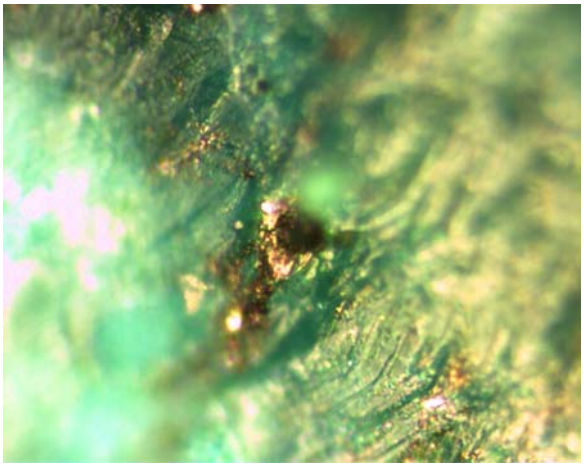
7b. ábra
Grafit lemez Raman spektruma a lézerrel kezelt mintán (5b. ábra)

Alkalmazási példáink következő csoportja olyan vizsgálatok csoportját tartalmazza, amelyek felületi oxidrétegek, védő, vagy éppen korróziós bevonatok elemzésére irányul.
Hasznosnak bizonyult például a Raman spektrometria alkalmazása a horganyzott felületeken kialakuló korróziós termékek azonosításában. A **8. ábrán** látható spektrumon a nedvesség hatására, a klorid-, illetve szulfátion tartalmú atmoszféra hatására kialakuló felületi rétegek szépen elkülöníthetők. Ezáltal megválaszolható az a kérdés, hogy a korrózió milyen kémiai ágensek hatására következett be.

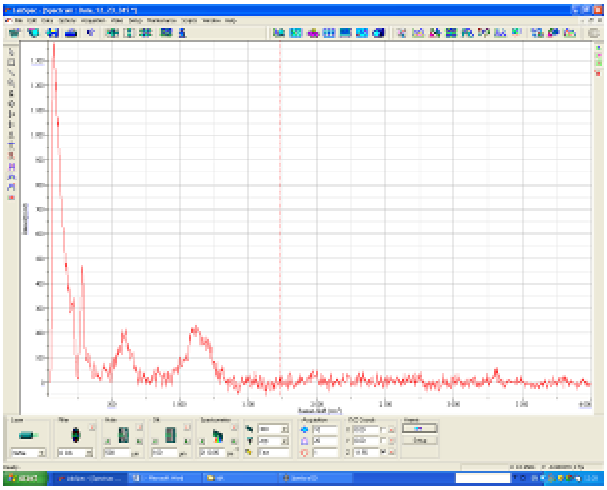


8. ábra
Horganyzott mintalemezeken eltérő atmoszférában képződött korróziós termékek

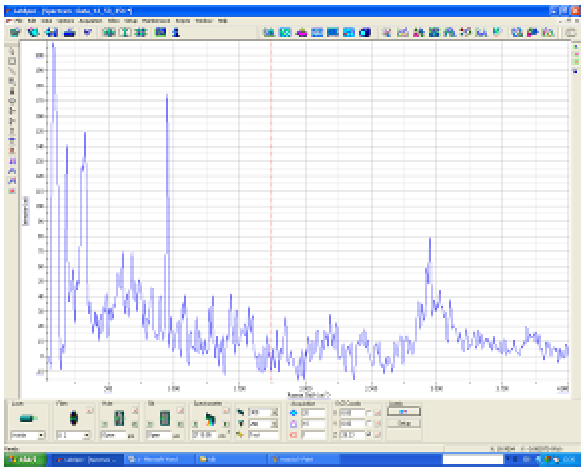
Egy történelmi emlékműről származó rézkupola felülete, illetve a róla készült Raman spektrumok láthatók a **9a-9d. ábrákon**. A vöröses barna foltban rézpatina ($Cu_2O/CuO(Cu(OH)_2$ vagy $CuO{\cdot}H_2O$) jelenlétét detektáltuk. E fölött a zöld árnyalatú területeken bázikus réz karbonát ($CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$), illetve réz-acetát ($Cu(CH_3COO)_2$ mutatható ki. A szakirodalomban hasonlóképpen leírt rézpatina korróziós sebessége igen kicsi, akár 0,002 mm/év is lehet városi környezetben.



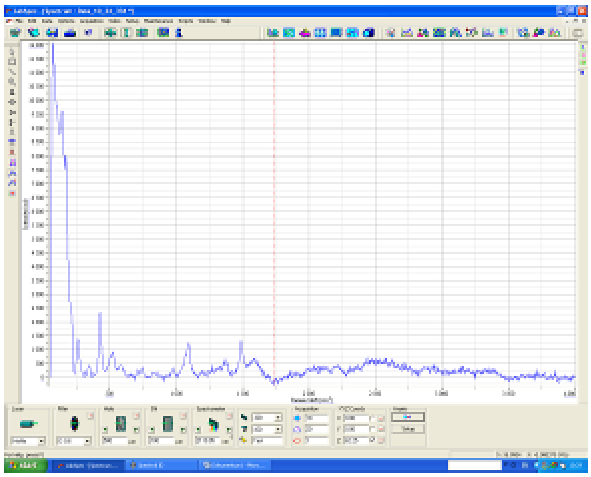
9a. ábra
A rézkupola vizsgált felülete



9b.
Rézpatina Raman spektruma

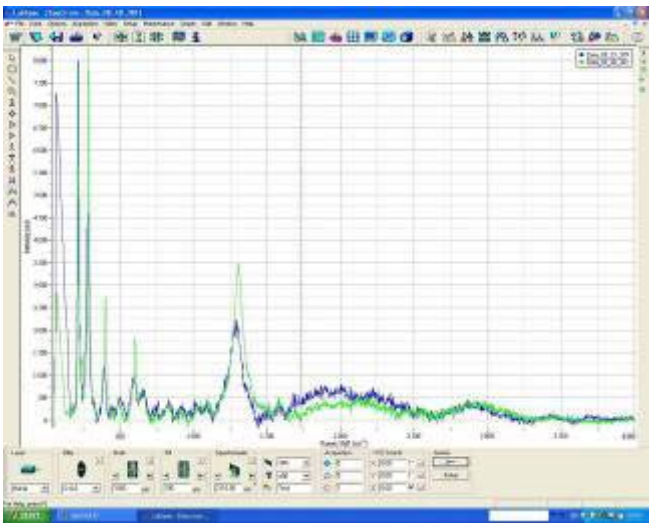


9c. ábra
Bázikus réz-karbonát ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) Raman spektruma



9d. ábra
Bázikus réz-acetát (rézrozsda) Raman spektruma

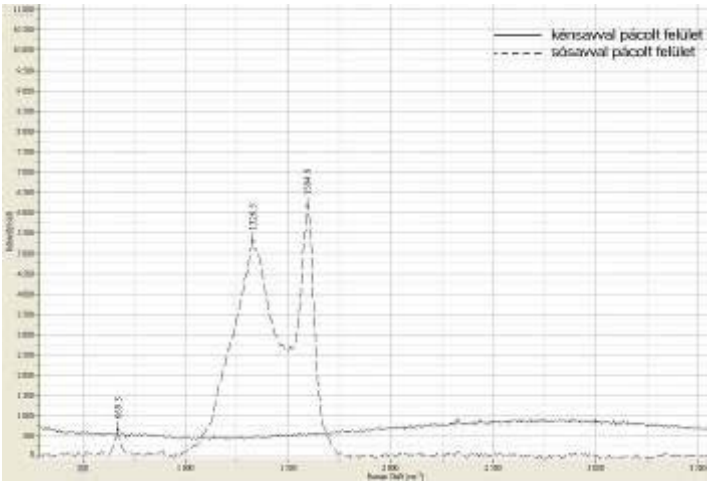
A vas (acél) oxidációs termékeinek pontos azonosítása a meleghengerlés hőmérsékleti viszonyainak, a kémiai revétlenítés hatásfokának, illetve a felületi hibák keletkezési okának meghatározásában nagy segítség. A **10. ábrán** ábrázolt –ipari mintán felvett– hematit spektrum azt példázza, hogy a módszer akár reverétegek vastagságának mérésére is alkalmas lehet megfelelő kalibrálás esetén. A kék színű spektrum ugyanis egy melegen hengerelt acéllemez hibamentes felületéről készült, a zöld pedig egy elszíneződött részről. Az elszíneződést a vastagabb hematit réteg okozta, és ezt metallográfiai vizsgálatok is igazolták.



10. ábra
Különböző vastagságú hematit réteg melegen hengerelt acéllemez revés felületén

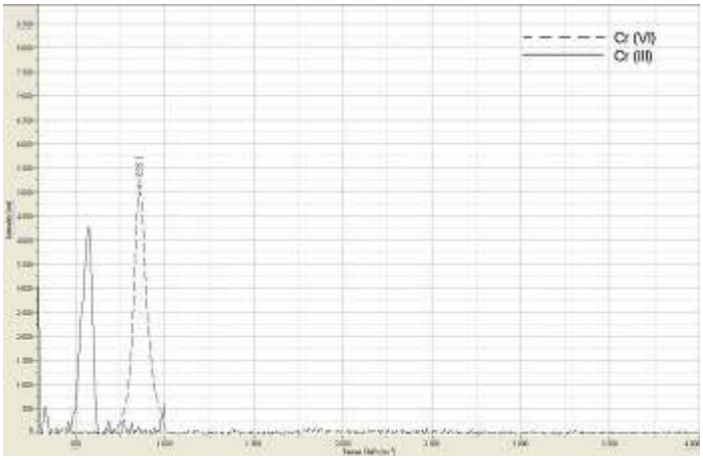
Sósavas oldattal pácolt zománcozható acélok felületén zománctapadási problémákat tapasztaltunk. A felület szemmel láthatóan tiszta és revementes volt, az üzemben történt minőség-ellenőrzés semmilyen felületi hibát nem észlelt. Raman spektrométerrel vettük górcső alá a felületet. Számos helyen magnetit jelenlétét detektáltuk. Ezt követően kénsav oldattal pácoltuk le a felületet, majd újra megvizsgáltuk. A kénsavval pácolt felületeken, ahol nem mutatott ki a vizsgálat vas-oxidot nem voltak zománctapadási problémák. A **11. ábrán** a

sósavval pácolt és kénsavval pácolt felület pácolás utáni állapotát mutatja, a szaggatott vonallal ábrázolt spektrumon a jellegzetes magnetit csúccsal).



11. ábra
Kénsavval és sósavval pácolt mintalemezek felületéről felvett Raman spektrumok

A zománcréteg elégtelen erősségű kötését tehát a nem megfelelő hatásfokú pácolás után visszamaradt, a fémfelszínre közvetlenül tapadó magnetit foltok okozták.
Oxidrétegek vizsgálatával kapcsolatos, az a példa is, melynek során a cél egyes fémek oxidációs állapotának meghatározása. Ennek különösen nagy jelentősége van az RoHS direktíva hatálya alá eső hat vegyértékű króm esetében. Jól ismert tény, hogy a hat vegyértékű krómot tartalmazó oldatokat a horganyzott felületek átmeneti korrózióvédelmére használják. Egy 2006 óta hatályban lévő Európai Uniós rendelet szerint azonban bizonyos alkatrészek és termékek esetében nem használhatnak hat vegyértékű krómot az emberi kézzel érintkező felületeken. A tudomány mai állása szerint az iparban már használt Cr(VI)-mentes anyagok közül leginkább a három vegyértékű krómot tartalmazó kezelőszerek bizonyultak hatékonynak. Felvetődik tehát a három és hat vegyértékű króm megkülönböztetésének problémája. Egyik lehetőség a meglehetősen költséges, mintaelőkészítést igénylő XPS technika, mivel az erre a vizsgálatra általában javasolt XRF technika az oxidációs állapot meghatározására nem alkalmas.
A **12. ábrán** egy három, illetve hat vegyértékű krómoldattal kezelt felület Raman spektrumai láthatók. Az egyes oxidációs állapotoknak megfelelő króm csúcsok szépen elkülönülnek.
A vizsgálat ideje csupán egy-két perc, és minta előkészítést nem igényel.

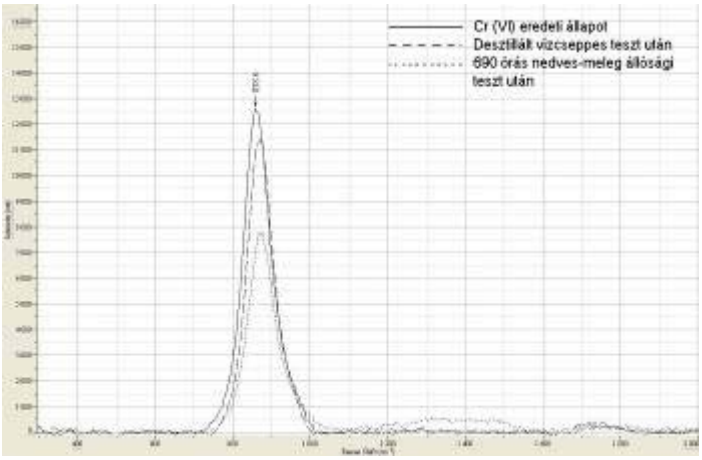


12. ábra

Hat- és három vegyértékű króm Raman spektruma horganyzott felületeken

A konverziós réteg témájánál maradva, sikeresen használtuk a módszert a korróziós védőrétegek időben történő változásának, illetve a passziválódási folyamatok nyomon követésére is.

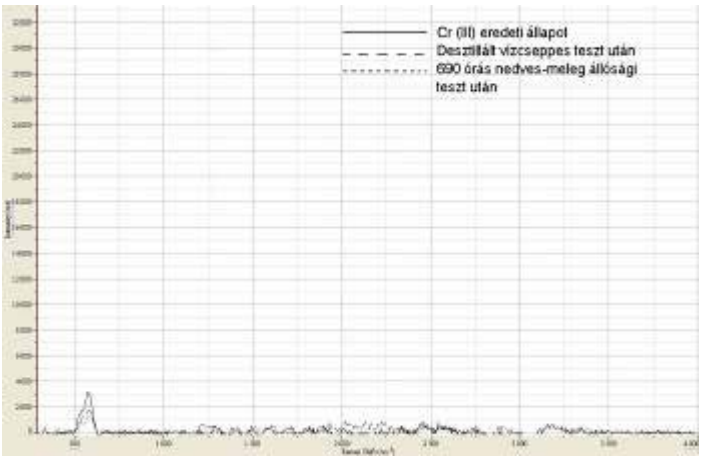
A **13. ábrán** egy hat vegyértékű krómoxid oldattal kezelt felület spektrumai láthatók: eredeti állapotban, desztillált vízcseppes kezelést követően, illetve 690 órás nedves-meleg állósági teszt után. A védőbevonat degradáció nélkül viselte el a gyorsított korróziós teszteket.



13. ábra

Cr(VI) tartalmú korrózióvédő bevonattal ellátott horganyzott mintalemez felülete gyorsított korróziós igénybevételt követően

Megfelelő védőhatást tapasztaltunk egy három vegyértékű krómoldattal kezelt felület esetében is (**14. ábra**), ahol látszik, hogy bár a csúcsok magassága csökkent, de a konverziós réteg nem tűnt el a felületről.



14. ábra
Cr(III) tartalmú korrózióvédő bevonattal ellátott horganyzott mintalemez felülete gyorsított korróziós igénybevételt követően

Összefoglalás

A cikkben igyekeztünk rövid elméleti áttekintést adni a vibrációs spektrometria részét képező Raman jelenségről, annak fizikai alapjairól és a vizsgálati eredményeket befolyásoló hatásokról. Bemutattuk a Raman spektrométer vázlatos felépítését, működési elvét és néhány technikai fejlesztést. Ezt követően a gyakorlati példákon keresztül olyan vizsgálati eredményeket soroltunk fel, amelyek jól bizonyítják a Raman spektrometria acélipari alkalmazásokra való megfelelőségét.
A felületi karbonrétegek természetének vizsgálata, az oxidrétegek és korróziós termékek azonosítása, illetve egyes kémiai elemek oxidációs állapotának meghatározása fontos, a gyakorlatban is jól kamatoztatható információk. Ha figyelembe vesszük a vizsgálat roncsolásmentes voltát, a minta-előkészítés egyszerűségét, a rövid vizsgálati időt és az oldatban, illetve por alakban lévő mérési lehetőséget a technikának komoly szerepet jósolhatunk a jövőbeli acélipari kutatásban, különösen, ha a berendezés további bővítései (például izzító feltét, vagy más hullámhosszúságú lézerek) bővítése megvalósul.

Felhasznált irodalom:

[1] Dr. Kristóf János, Kémiai analízis II., Veszprém, 2000, o. 91.
[2] Spectroscopie Raman, Raman update, Horiba Jobin Yvon
[3] Impact of Raman Spectroscopy on Technologically Important Forms of Elemental Carbon, Horiba Jobin Yvone, Brochures.
[3] J. M. Walter, Raman Spectroscopy of Graphite, www. jumwalter.de/raman.htm