

Raziskave segregacij na površini Fe-Si-C-Sb zlitin z metodo AES

AES Segregation Studies on the Surface of Fe-Si-C-Sb Alloys

M. Jenko, F. Vodopivec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

B. Praček, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana*

Za študij segregacij na površinah kovin in zlitin smo razvili novo eksperimentalno metodo, ki temelji na spektroskopiji Augerjevih elektronov. S prvimi sistematskimi raziskavami smo določili kinetiko segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine v UVV, v temperaturnem področju od 450 do 850°C. Določili smo difuzijski koeficient antimona v siliciranem feritu in izračunali aktivacijsko energijo difuzije.

For the segregation studies on the metal and alloy surfaces the new sensitive experimental method, based on Auger Electron Spectroscopy was developed. With the first systematic investigations the kinetics of antimony surface segregation on nonoriented electrical sheet in UHV in temperature range from 450 to 850°C was determined. From the surface segregation kinetics and its temperature dependence, the diffusion coefficient and the activation energy of antimony diffusion in bulk were determined.

1 Uvod

Naraščajoče zahteve po energijsko zmogljivejših motorjih in transformatorjih vzpodbujajo vedno nove raziskave in razvoj neorientiranih elektro pločevin z visoko permeabilnostjo in nizkimi vatnimi izgubami ob čim nižjih proizvodnih stroških.

Znano je, da majhni dodatki antimona (0.03 do 0.1% Sb) v silicijeva jekla ugodno vplivajo na formiranje teksture v neorientiranih elektro pločevinah in zmanjšajo vatne izgube¹⁻⁴. Možna razlaga takšnega vpliva antimona je, da je le-ta površinsko aktiven element, ki segregira po mejah zrn in prostih površinah in vpliva na rekristalizacijo, s tem da pospešuje rast rekristaliziranih zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100) oziroma zavira rast rekristaliziranih zrn z magnetno trdo lego blizu ploskve (111) v ravnini pločevine.

Segregacijo antimona na površini neorientirane elektro pločevine smo študirali v ultra visokem vakuumu v temperaturnem področju od 400 do 850°C.

Kinetiko rasti segregirane plasti na površini neorientirane elektro pločevine smo zasledovali z metodo AES, z direktnimi meritvami; to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe razmerja intenzitet vrhov Augerjevih elektronov antimona in železa I_{Sb}/I_{Fe} .

Kinetiko segregacij smo zasledovali na površini, ki je bila predhodno očiščena z ionskim jedkanjem. Koncentracijo antimona, ki je segregiral na površino smo določili v odvisnosti od temperature in od koncentracije v masivnem materialu. Iz kinetike segregacije Sb na površini smo določili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije antimona v siliciranem feritu. Antimon začne segregirati na površini Fe-Si-C-Sb zlitine z zaznavno hitrostjo pri temperaturah 500°C oziroma 650°C. Debelina segregirane plasti Sb narašča z naraščajočo temperaturo. Pri temperaturah višjih od 700°C se množina segregiranega antimona zmanjšuje.

2 Izhodišče raziskave

Razvoj modernih, občutljivih metod za karakterizacijo trdnih površin, je omogočil študij segregacij elementov po mejah zrn, po faznih mejah in po prostih površinah. Legirni elementi in elementi nečistoč segregirajo v posameznih fazah proizvodnega procesa in povzročajo različne transformacije v trdnem. Nekateri elementi selektivno vplivajo na procese, ki se začnejo na površini kot so adsorpcija, oksidacija, rekristalizacija itd., krhkost materiala, sintranje, lezenje itd., pa so v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah.

V zadnjem desetletju je bila s tega področja objavljena cela vrsta del, v katerih avtorji študirajo segregacije elementov, ki se v zelo nizkih koncentracijah nahajajo v jeklih in njih vpliv na kvaliteto končnega izdelka^{1,4-6,17}. O koristnem vplivu Sb v silicijevih jeklih za neorientirano elektro pločevino na razvoj teksture je poročalo več avtorjev⁵⁻⁷. Študij segregacij na površini Fe-Si-C-Sb zlitin je v slovenskem prostoru pogojeval razvoj nove eksperimentalne metode, ki temelji na metodi AES. Omogoča raziskave v vakuumski posodi spektrometra Augerjevih elektronov v UVV pri temperaturah do 850°C. S prvimi raziskavami smo preverili novo eksperimentalno metodo. Sočasno smo študirali segregacije na površini zlitine Fe-Si-C-Sb, neorientirane elektro pločevine (Fe, 1.87% Si, 0.21% Al, 0.3% Mn, 0.03% C, 0.052% Sb, 0.001% S, 0.008% P), ki je bila hladno izvaljana do končne debeline 0.1 mm. Debelejših vzorcev ne moremo uporabiti zaradi omejitev pri elektroporovnem segrevanju vzorcev v UVV.

Pred pričetkom segrevanja smo površino vzorcev očistili z ionskim jedkanjem vseh nečistoč razen ogljika (272 eV) in kisika (510 eV). Kisik je bil ves čas prisoten, tudi po močnejšem jedkanju. S kvadrupolnim masnim spektrometrom (območje mas 1-100) smo analizirali preostalo atmosfero v vakuumski posodi spektrometra; kisika nismo zasledili. Vsebnost antimona v preiskovani zlitini je bila 0.052% Sb, kar je pod mejo občutljivosti metode AES.

Rast segregirane plasti antimona smo z metodo AES lahko zasledovali šele pri procesu segrevanja, pri temperaturi $T \geq 500^\circ\text{C}$. V nadaljevanju raziskave smo vzorec z enako kemijsko sestavo pred vgradnjo v spektrometer prežarili v vakuumu. Površino vzorca smo očistili z ionskim jedkanjem. Ciklično smo segrevali vzorec ob sočasnem jedkanju z Ar^+ ioni. Na ta način smo površino očistili vseh nečistoč razen ogljika. Koncentracija ogljika na površini narašča v temperaturnem področju 300 do 500°C , nad to temperaturo pa pade na zanemarljivo vrednost. Med segrevanjem vzorca je antimon pričel segregirati z zaznavno hitrostjo na površini pri temperaturi 650°C . Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča do temperature 700°C . Takrat doseže segregacija svoj maksimum pri razmerju intenzitet $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}} = 0.6$; pri višjih temperaturah pa se zmanjšuje.

Cilj naših raziskav je boljše razumevanje segregacije antimona na površini zlitin Fe-Si-C-Sb in njenega vpliva na razvoj teksture, ki je neposredni povezavi z vatnimi izgubami, ki so osnovno merilo za kakovost elektro pločevine.

3 Eksperimentalno delo

Študij segregacije antimona na površini pločevine, ki po sestavi ustreza jeklu za orientirano elektro pločevino, je potekal v dodatno opremljenem spektrometru Augerjevih elektronov PHI, Model SAM 545 A.

Vzorci iz jekla, s kemijsko sestavo: 2.91% silicija, 0.03% aluminija, 0.15% mangana 0.003% ogljika, 0.011% žvepla, 0.016% fosforja, 0.049% antimona in 0.001% bora; dimenzij $30 \times 1.5 \times 0.1$ mm smo elektro uporabno segrevali. Temperaturo smo kontrolirali s termičnim Fe-CuNi, premera 0.1 mm, ki smo ga točkovno privarili na zadnjo stran vzorca v neposredno bližino analiznega mesta.

Površino vzorca smo pred segrevanjem v vakuumski posodi spektrometra očistili z ionskim jedkanjem med cikličnim segrevanjem. Na ta način smo lahko odstranili vse nečistoče razen ogljika. Koncentracija ogljika na površini vzorca med segrevanjem v temperaturnem intervalu od 300 do 500°C narašča, pri temperaturi 500°C pa pade na zanemarljivo vrednost.

Z metodo AES smo ugotavljali kinetiko rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine z direktnimi meritvami, to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe vrhov Augerjevih elektronov antimona (454 eV) in železa (651 eV).

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini vzorca^{13,15}. Hitrost jedkanja antimona smo ocenili s primerjavo hitrosti jedkanja tanke Sb plasti znane debeline.

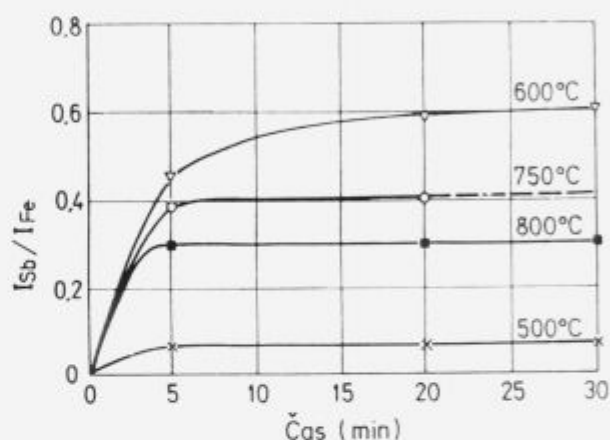
Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar^+ ioni in s ponovnim segrevanjem znova zasledovali nastanek segregacije na površini. Tako smo lahko brez poseganja v vakuumsko posodo spektrometra en vzorec uporabili za več poskusov.

AES analize so bile izvedene s statičnim elektronskim curkom 3 keV/1 μA , premera 45 μm pri vpadnem kotu 30° . Ionsko jedkanje je potekalo z Ar^+ ioni, energije 1 keV in 3 keV, pri gostoti ionskega toka 0.138 Am^{-2} , merjeni pri vpadnem kotu 47° . Občutljivost AES metode je 0.1 at. %, relativna natančnost pa 0.5%.

4 Rezultati in diskusija

V temperaturnem področju od 500 do 700°C z AES analizo na površini pločevine nismo zasledili nečistoč, ki bi lahko motile rezultate kinetike rasti segregirane plasti antimona.

Na sliki 1 je prikazana kinetika rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine pri konstantnih temperaturah 500, 600, 750 in 800°C . Antimon prične segregirati na površini z zaznavno hitrostjo pri 500°C in doseže pri 600°C maksimalno vrednost $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ 0.6. Pri višjih temperaturah ($T \geq 700^\circ\text{C}$) se debelina segregirane plasti antimona zmanjšuje. Vzroka za to sta lahko dva: (a) pojav maksimuma reverzibilne segregacije in (b) pojav procesa odparevanja antimona. Pojav možnega odparevanja Sb iz segregirane plasti bomo v nadaljnjih raziskavah preverili s kvadrupolnim masnim spektrometrom z območjem mas 1–200.



Slika 1. Kinetika rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine v odvisnosti od časa, pri štirih različnih konstantnih temperaturah: 500, 600, 700 in 850°C .

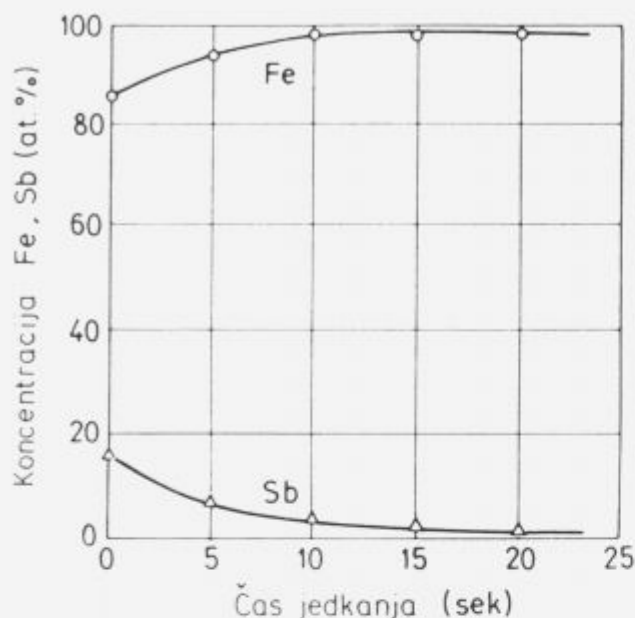
Figure 1. Kinetics of antimony segregation on the surface of non oriented electrical sheet as a function time at four different constant temperature: 500, 600, 700 and 850°C .

Na sliki 2 je prikazan AES profilni diagram segregirane plasti antimona na površini pločevine, ki je nastala po 30 minutah segrevanja na 600°C . Ocenjena vrednost debeline segregirane Sb plasti je 0.3 nm pri razmerju $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ je 0.6. Izračunana debelina ene monoplasi antimona je 0.3 nm, njena masa pa je 0.2 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Debelino, oziroma maso smo izračunali s pomočjo atomske mase in gostote $d = (M/\rho N_A)^{1/3}$, $m = (\rho^2 M/N_A)^{1/3}$, pri čemer je: d —poprečna debelina monoplasi, M —molska ali atomska masa, ρ —gostota snovi, m —masa ene monoplasi in N_A —Avogadrovo število¹².

Na sliki 3 so prikazane koncentracije Fe, Sb, C, S, P, O in Si v segregirani plasti v odvisnosti od časa segrevanja pri 750°C .

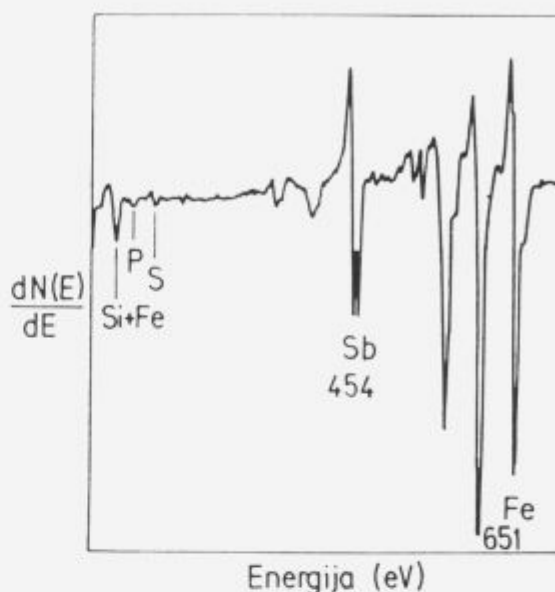
Na sliki 4 je prikazan AES spekter segregirane plasti antimona na površini pločevine po 20 minutah segrevanja na temperaturi 600°C . Debelina segregirane plasti je 0.3 nm, pri razmerju $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ 0.6; debelina segregiranega antimona je 1 monoplast.

Iz kinetike rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine in njene temperaturne odvisnosti smo v temperaturnem intervalu 500 – 600°C določili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije. Ob upoštevanju dejstva,



Slika 2. AES profilni diagram približno debeline 0,3 nm (1 monoplast), segregirane plasti antimona na površini pločevine, ki je nastala po 30 minutah segrevanja na 600°C. Analizni parametri: 1 keV Ar^+ , 15 mA, raster 5.

Figure 2. AES depth profile of antimony segregated thin film after 30 minutes of heating at constant temperature at 600°C. Analyzing parameters: 1 keV Ar^+ ion sputtering, 15 mA, rastered area at 5×5 mm.



Slika 4. AES spekter segregirane plasti antimona na površini neorientirane elektro pločevine posnet po 20 minutah segrevanja na temperaturi 600°C.

Figure 4. AES spectra of the surface of non oriented electrical sheet plotted during the heating process after 20 minutes at 600°C.

da je kinetika segregacije na površini odvisna od difuzije antimona v masivnem materialu, lahko uporabimo modificirano Cranckovo enačbo^{16,17}:

$$c_s = 2c_b \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

kjer pomeni:

c_s , c_b —koncentraciji antimona na površini oziroma v masivnem materialu, D —difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu in t —čas. Tako dobljena aktivacijska energija Sb v siliciranem feritu je 276,6 kJ/mol.

Aktivacijsko energijo difuzije antimona v jeklu smo določili na osnovi kinetike segregacije Sb na površini le-te (slika 5). Aktivacijska energija difuzije Sb v preiskovani zlitini je 276,6 kJ/mol; izračunana je za temperaturno območje 500–600°C. Ta vrednost je podobna podatkom za aktivacijsko energijo difuzije Sb v α -Fe, ki sta jo izmerila Bruggeman in Roberts in je 279,7 kJ/mol¹⁸.

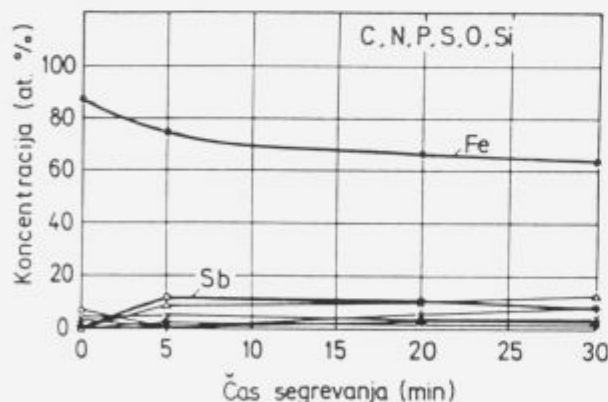
5 Zaključki

Raziskali smo kinetiko segregacije antimona na površini pločevine iz jekla za orientirano elektro pločevino v temperaturnem območju od 450 do 850°C.

Antimon prične segregirati na površini preiskovane zlitine z zaznavno hitrostjo pri temperaturi 500°C.

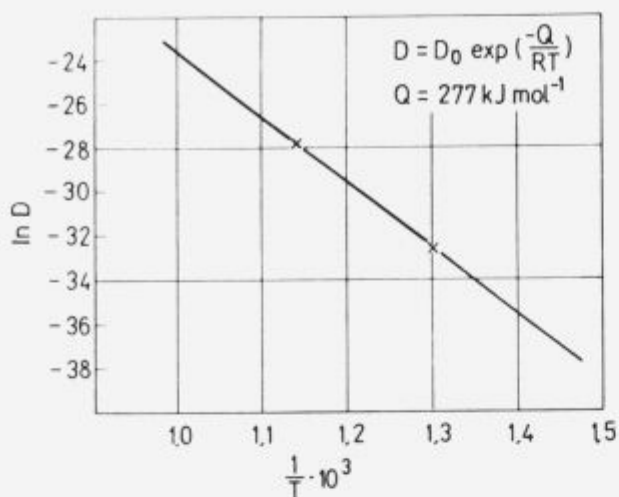
Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča. Največjo vrednost 0,3 nm (1 monoplast), doseže pri maksimalnem razmerju vrhov Augerjevih elektronov $I_{Sb}/I_{Fe} = 0,6$. Izračunana poprečna debelina ene monoplasti antimona je 0,3 nm.

Pri višjih temperaturah ($T \geq 700^\circ$) se debelina segregirane plasti zmanjšuje. Predpostavljamo, da poteka proces izparevanja antimona iz segregirane plasti na površini jekla.



Slika 3. Koncentracije Fe, Sb, C, N, P, O, S in Si v odvisnosti od časa segrevanja na konstantni temperaturi 750°C v segregirani plasti na površini pločevine.

Figure 3. Surface concentration of Fe, Sb, C, N, P, O, S and Si in segregated layer, in time dependence, during the heating process at constant temperature 750°C of non oriented electrical sheet.



Slika 5. Določitev aktivacijske energije difuzije antimona v siliciranem feritu na osnovi kinetike rasti segregirane plasti Sb na površini pločevine.

Figure 5. Determination of activation energy and diffusion coefficient of Sb in silicon ferrite from surface segregation kinetics.

V temperaturnem intervalu 300 do 500°C segregira na površini pločevine ogljik, pri 500°C je koncentracija ogljika na površini zanemarljiva.

Z AES analizo v temperaturnem območju 500 do 700°C na površini vzorcev, nismo zasledili nečistoč. V temperaturnem področju 500 do 600°C smo določili iz kinetike rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine difuzijski koeficient Sb v masivnem materialu (α -Fe). Izračunali smo aktivacijsko energijo difuzije, ki je 276,6 kJ/mol.

Antimon segregira na površini med procesom rekristalizacije. Torej lahko vpliva na kristalografsko orientacijo zrn oziroma na tvorbo teksture in s tem posredno na zmanjšanje vatnih izgub.

6 Literatura

- 1 F.E. Luborsky, J.D. Livingstone, G.V. Chin: Magnetic properties of Metals and Alloys, Chpt. 26, str. 1698, v knjigi R.W. Cahn, P. Hassen Edts., Physical Metallurgy, North-Holland Physic, Amsterdam 1983.
- 2 F. Vodopivec, F. Marinšek, M. Torkar, F. Grešovnik, B. Praček: Poročilo Metalurškega inštituta 88-034/I, Ljubljana 1988.
- 3 F. Vodopivec, F. Marinšek: Poročilo Metalurškega inštituta 89-039/I, Ljubljana 1989.
- 4 G. Lyudkovski, P.K. Rastogi, Metall. Trans. A, 15A, 257 (1984).
- 5 H. Shimanaka, Y. Ito, K. Matsumura, B. Fukuda, J. Mag. Mat. 26, 57 (1982).
- 6 P. Marko, A. Solyom, V. Frič, J. Mag. Mat. 41, 74 (1984).
- 7 R. Bol Edt., Soft Magnetic Materials, Siemens, Heyden & Son LTD, London 1978.
- 8 F. Vodopivec, F. Marinšek, D. Gnidovec, B. Praček, M. Jenko, J. Mag. Mat. 97, 281 (1991).
- 9 M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, Žel. zbor. 25, 3, 83 (1991).
- 10 M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, Vacuum (1992), v tisku.
- 11 F. Vodopivec, Vacuum 42 (1992), v tisku.
- 12 M. Wutz, A. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden 1982.
- 13 L.E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie 1976.
- 14 S. Hofmann, Vacuum 40, 1/2, 9 (1990).
- 15 M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1,2 (1979).
- 16 J. Crank, The Mathematics of diffusion, Clarendon, Oxford 1967.
- 17 H.J. Grabke, ISIJ Intern. 129, 7, 529 (1989).
- 18 G. Bruggeman, J. Roberts, J. Met. 20, 8, 54 (1968).
- 19 E.D. Hondros, M.P. Seah, Interfacial and Surface Microchemistry, Chpt. 13, str. 856, v knjigi R.W. Cahn, P. Haasen, Edts., Physical Metallurgy, North Holland Physics, Amsterdam 1983.