

Študij defektov v komercialnih magnetih ALNICO z elektronsko mikroanalizo

A Study of the Defects in Commercial ALNICO Magnets by Electron Probe Microanalysis

Z. Samardžija¹, S. Kobe, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Z metodami vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijske in valovne disperzijske elektronske mikroanalize (EDXS, WDXS) smo analizirali defekte v magnetih kvalitete ALNICO 1500, ki jih proizvaja tovarna Magneti. SEM posnetki mikrostruktur kažejo na prisotnost faz, ki se razlikujejo od matrice. Sestavo matrice smo določili z EDX kvantitativno analizo. Defekte smo kvalitativno analizirali z WDX analizo in ugotovili prisotnost lahkih elementov: C, N, O, ki se nahajajo v vključkih v obliki nitridov, karbidov ali oksidov. Na osnovi posnetkov, ki so narejeni s karakterističnimi rentgenskimi žarki analiziranih elementov (mapping), smo ugotovili, da so površinski defekti večinoma oksidi titana, lahko tudi nitridi. Defekti v notranjosti matrice ALNICO so identificirani kot titan-karbidni ali pa karbidno-nitridni vključki. Analiza z elektronskim mikroanalizatorjem omogoča kvalitativno identifikacijo defektov, predvidevanje njihovega izvora, ter reševanje problema nastanka defektov v proizvodnem procesu. Analiza je bistveno pripomogla k razumevanju in definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti vzorcev, kot posledice napak v posameznih tehnoloških fazah v proizvodnji.

Ključne besede: ALNICO, elektronska mikroanaliza

Defects in ALNICO magnets, produced in Magneti factory, were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive (EDX) and wavelength dispersive (WDX) electron probe microanalysis. SEM micrographs of the samples showed the presence of phases (inclusions, surface defects) which differ from the matrix. Matrix composition was determined by quantitative EDX analysis. Defects were analyzed qualitatively by WDX analysis confirming the presence of light elements: C, N, O; mostly in the form of nitrides, carbides or oxides. On the basis of characteristic X-ray micrographs of the elements analyzed (X-ray mapping), surface defects were identified as titanium oxides and/or titanium nitrides. Defects inside the ALNICO matrix were mostly titanium carbides and titanium carbo-nitrides. Electron probe microanalysis allows qualitative identification of the defects, prediction and determination of their origin and consequently the elimination of defects with the improvements in the production process. Analysis was very useful for better understanding of bad magnetic properties of the samples resulting from the faults in the particular technological steps of production process.

Key words: ALNICO, electron probe microanalysis

1 Uvod

Slabe magnetne lastnosti posameznih serij ali kosov magnetov v proizvodnji pogosto zahtevajo hitro analizo vzroka poslabšanja ter predloge za odpravljanje možnih napak v tehnološkem procesu. V primeru magnetov ALNICO so defekti, ki nastanejo v materialu-matrici in tudi na površini magnetov, lahko kritični za njihove lastnosti. Metode vrstične elektronske mikroskopije (SEM) ter energijske in valovne disperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDXS, WDXS) smo

uporabili kot superiorne za hitro, učinkovito in natančno določanje morfologije in sestave defektov. Analiza sestave omogoča, poleg identifikacije težjih elementov ($Z > 10$), tudi identifikacijo lahkih elementov, kot so ogljik, dušik in kisik z valovno spektroskopijo. Študij defektov, ki smo ga opravili na komercialnem vzorcu ALNICO 1500, je pokazal primernost metode in praktično uporabnost rezultatov pri definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti.

2 Eksperimentalni del

Mikroskopijo in analizo vzorcev smo izvajali na elektronskem mikroanalizatorju JEOL JXA 840A, ki je opremljen z analizatorjem EDX ter dvema spektrometri WDX. Analize smo kontrolirali in obdelali na sistemu za rentgensko mikroanalizo

¹ Zoran SAMARDŽIJA, dipl.inž.fiz.
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

NORAN Tracor Series II. Prerezani vzorci magnetov so bili metalografsko polirani in pripravljeni za mikroanalizo. Posnetke mikrostruktur smo naredili s sekundarnimi in/ali odbitimi elektroni. Pogoji za kvalitativno in kvantitativno analizo EDX (brez standardov) so bili naslednji: napetost 15 kV, tok 0,6 nA, kot 38,5°, čas 120 s. Narejena je bila točkovna analiza v posameznih točkah na matrici vzorca in na defektih. Kvantitativna analiza sestave matrice je bila narejena z matričnim korekcijskim programom PROZA¹. Analiza WDX in identifikacija lahkih elementov zahteva bolj komplicirano in natančno optimizacijo pogojev². Za difrakcijo rentgenskih žarkov smo uporabili kristal Pb-stearat³, ki pokriva področje K α valovnih dolžin za elemente B, C, N in O. Nastavitve proporcionalnega števca žarkov X s plinskim pretokom smo določili kot diferencialne, s širino okna 4,5 V. S tem smo eliminirali vpliv uklonov višjega reda ($n=2,3,4$) eksitacij težjih elementov L α , ki lahko interferirajo z žarki lahkih elementov K α ⁴.

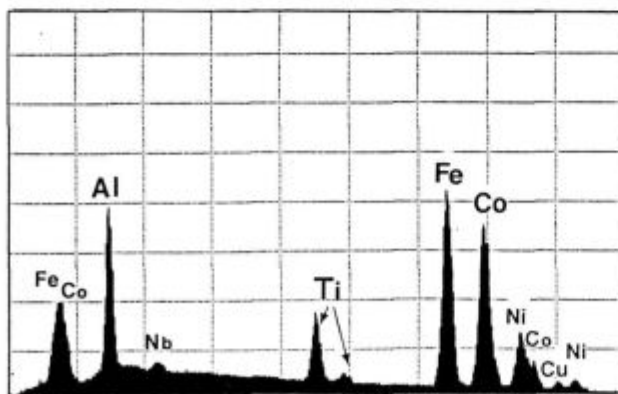
Pogoji analize WDX za kisik, dušik in ogljik so bili: 10 kV, 200-300 nA, čas štetja na analiziranem področju 300 s. Kontaminacijo površine vzorcev smo minimizirali z uporabo obroča, hlajenega s tekočim dušikom, ki je bil montiran nekaj milimetrov nad vzorcem.

3 Rezultati in diskusija

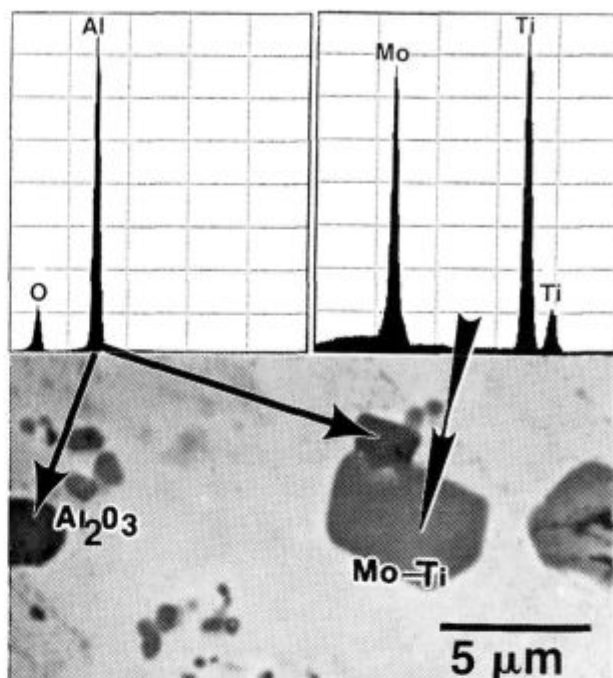
Karakterističen spekter EDX matrice ALNICO 1500 je prikazan na **sliki 1**. Spekter je posnet v območju energij od 0 do 10 keV.

Rezultati kvantitativne analize matrice v petih različnih točkah so prikazani v **tabeli 1**. Konsistentnost in ponovljivost rezultatov, z relativno napako analize med 1% in 5% na izračunano koncentracijo, kaže v tem primeru na primernost⁵ uporabe analize EDX brez standardov.

Nekatere defekte v notranjosti vzorca smo identificirali z analizo EDX, kot Mo-Ti in Al₂O₃. Primer je prikazan na **sliki 2**. Spektri EDX so posneti v območju energij od 0 do 5 keV. Pojav teh defektov je lahko posledica priprave surovin v začetni fazi proizvodnje magnetov in/ali nepravilnosti pri procesu sintranja. Mo, ki je lahko prisoten kot nečistoča v izhodni surovini Fe, reagira s Ti v Mo-Ti. V tem primeru ne gre za trdno raztopino.



Slika 1: Kvalitativna analiza EDX: matrica ALNICO, sestavljena iz Al, Ni, Co, Fe, Ti, Cu in Nb
Figure 1: EDX qualitative analysis: ALNICO matrix consisted of Al, Ni, Co, Fe, Ti, Cu and Nb

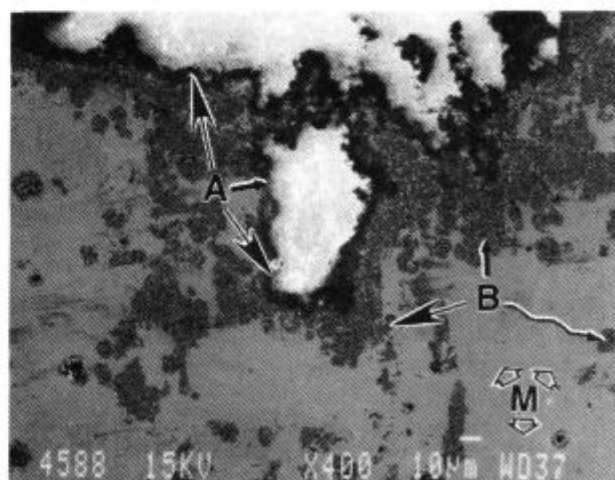


Slika 2: SEM posnetek in kvalitativna identifikacija EDX vključkov Mo-Ti in Al₂O₃ v matrici
Figure 2: SEM micrograph and EDX qualitative identification of Mo-Ti and Al₂O₃ inclusions

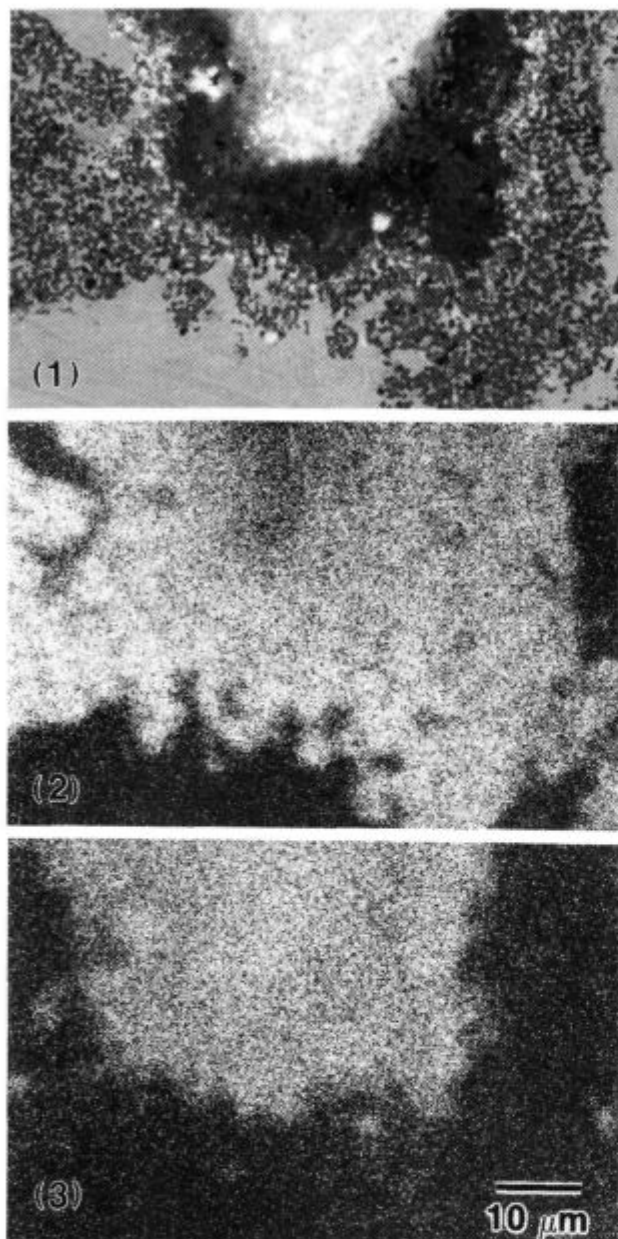
Tabela 1: Rezultati kvantitativne analize EDX: sestava matrice ALNICO

Table 1: Results of EDX quantitative analysis: composition of ALNICO matrix

Točka	Al (mas. %)	Fe (mas. %)	Co (mas. %)	Ni (mas. %)	Cu (mas. %)	Ti (mas. %)	Nb (mas. %)
1	8,1	33,0	35,1	14,9	1,9	5,9	1,1
2	8,1	33,2	35,9	14,5	1,4	5,9	0,9
3	7,8	33,4	34,9	15,7	2,0	5,2	1,1
4	7,7	32,9	35,6	15,0	2,2	5,6	1,0
5	8,3	32,0	36,3	15,8	1,5	5,0	1,1
Povp.	8,0±0,2	32,9±0,5	35,6±0,5	15,2±0,5	1,8±0,3	5,5±0,4	1,0±0,1



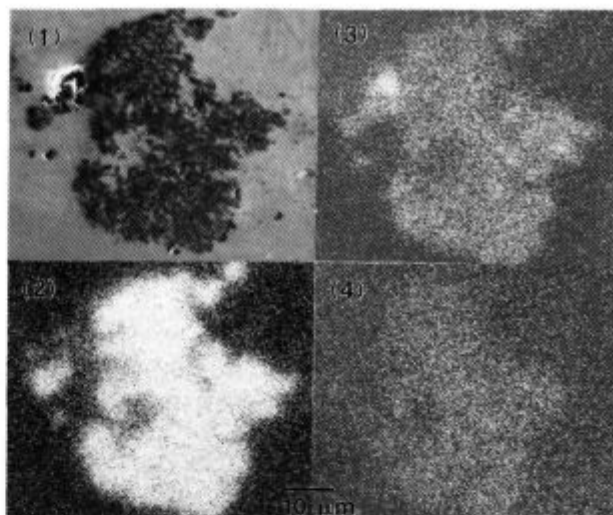
Slika 3: Posnetek SEM področja defekta pri površini vzorca; A,B-defekti, M-matrica
Figure 3: SEM micrograph of the defect area near the sample surface; A,B-defects, M-matrix



Slika 4: Detajl A: (1) Posnetek SEM, (2) slika porazdelitve titana, (3) slika porazdelitve kisika

Figure 4: Detail A: (1) SEM micrograph, (2) X-ray dot map of Ti, (3) X-ray dot map of O

Na sliki 3 je prikazan posnetek SEM površinskega defekta in del področja v notranjosti magneta. Opazimo področja A in B, ki se razlikujeta od matrice M. Posnetki detajlov s področij A in B, narejeni pri večjih povečavah, ter posnetki, narejeni s karakterističnimi rentgenskimi žarki, detektirani z WDX (mapping), so prikazani na slikah 4 in 5. V področju A (slika 4) ugotavljamo prisotnost titana in kisika v defektu, kar dokazuje titan-oksido plast na površini magneta. Prav tako je titan porazdeljen v širšem območju in v notranjosti vzorca, kar je že označeno kot področje B (slika 5). V tem delu smo z analizo WDX ugotovili prisotnost titana, ogljika in dušika, ne pa tudi kisika. Na osnovi slik porazdelitve Ti, C in N lahko kvalitativno identificiramo defekt B kot titan-karbidno ali pa titan-karbo-nitridno spojino. S slike 3 lahko ugotovimo, da so de-



Slika 5: Detajl B: (1) Posnetek SEM, (2) porazdelitev titana, (3) porazdelitev ogljika, (4) porazdelitev dušika

Figure 5: Detail B: (1) SEM micrograph, (2) X-ray dot map of Ti, (3) X-ray dot map of C, (4) X-ray dot map of N

fekti, označeni kot B, porazdeljeni ne samo na površini, ampak tudi v notranjosti vzorca.

Ti defekti, ki nastanejo kot posledica nepravilnosti v proizvodnem procesu, močno poslabšajo magnetne lastnosti sintranih magnetov kvalitete ALNICO 1500.

4 Sklepi

Osnovni namen dela je bil pokazati možnost uporabe elektronske mikroskopije kot analitske metode, s katero lahko retrospektivno ugotavljamo napake v tehnološkem postopku, če ta ni bil voden po predpisih.

Z elektronsko mikroskopijo (SEM) in elektronsko mikroanalizo (EDXS, WDXS) smo določili sestavo defektov v magnetih ALNICO slabše magnetne kvalitete. Ugotovili smo prisotnost titan-oksido plast na površini magnetov ter titan-karbidne in titan-karbo-nitridne faze v matrici ALNICO. Druge sekundarne faze smo identificirali kot vključke Al_2O_3 in Mo-Ti, ki so naključno porazdeljeni v notranjosti matrice. Sklepamo, da so defekti posledica napak v posameznih fazah tehnološkega procesa v proizvodnji magnetov: priprava in čiščenje surovin, proces sintranja, atmosfera, predvsem v procesu sintranja, lahko tudi v procesu homogenizacije in obeh termičnih obdelavah. V konkretnem primeru, ki ga navajamo, je bil razlog za nastanek vključkov karbidnih oziroma karbonitridnih spojin in Al_2O_3 v nekontrolirani atmosferi med sintranjem in za nastanek vključkov Mo-Ti nečistoče v izhodni surovini, ki ni bila kontrolirana po predpisih.

Analiza je bistveno pripomogla k reševanju problema nastanka defektov in definiranju razlogov za slabše magnetne lastnosti nekaterih posameznih magnetov ali tudi celotne proizvodne serije.

5 Literatura

- ¹ G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, F. J. J. van Loo, A further improvement in the Gaussian $\Phi(\rho z)$ approach for matrix correction in quantitative electron probe microanalysis, *Scanning*, 8, 1986, 45-67
- ² G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers, Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultralight Elements, *Scanning*, 12, 1990, 225-236

³ J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992

⁴ J. S. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, 1975

⁵ J. L. Pouchou, Standardless X-Ray Analysis of Bulk Specimens, *Mikrochimica Acta*, 114/115, 1994, 33-52