

## AES karakterizacija površinske segregacije antimona v neorientirani elektro pločevini

### AES Characterization of Antimony Surface Segregation in Non-oriented Electrical Steel

**M.Jenko, F.Vodopivec, M.Godec, D.Steiner**, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana;*

**B.Praček**, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana;*

**L. Kosec**, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

*Segregacijo antimona na površini razogljicene neorientirane elektro pločevine mikrolegirane z 0.05 in 0.1% Sb smo raziskali z eksperimentalno metodo osnovano na spektroskopiji Augerjevih elektronov, ki smo jo že prej razvili v ta namen. V temperaturnem področju od 500 do 850°C smo določili kinetiko rasti segregirane plasti antimona. Ocenili smo difuzijski koeficient antimona v siliciranem feritu in izračunali aktivacijsko energijo difuzije. Na osnovi dobljenih rezultatov smo razložili vpliv antimona na rast rekristaliziranih zrn.*

*Ključne besede: neorientirana elektro pločevina, antimon, površinska segregacija, termodinamika segregacije, rekristalizacija*

*Antimony surface segregation in decarburized non-oriented silicon steel doped with 0.05 wt.% Sb and 0.1 wt. %Sb was investigated by a previously developed experimental method, based on Auger Electron Spectroscopy, its kinetics was determined in the temperature range from 500 to 850°C. The diffusion coefficient and activation energy of antimony in bulk was also determined. The influence of antimony on the growth of recrystallized grains was discussed from obtained results.*

*Key words: non-oriented silicon steel, antimony, surface segregation, segregation thermodynamics, recrystallization.*

#### 1 Uvod

Za lastnosti kovin in zlitin so pri njihovem procesiranju in uporabi zelo pomembna struktura in sestava površin, mejnih ploskev ter faznih mej. V posameznih fazah proizvodnega procesa po le-teh segregirajo različni elementi; so pa lahko tudi startna točka za različne transformacije v trdnem.

Nekateri elementi lahko selektivno vplivajo na procese, ki se začnejo na površinah npr. na adsorpcijo, oksidacijo, korozijo, katalizo, trenje in obrabo; medtem ko so krhkost materiala, lezenje, rekristalizacija in sintranje v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah. Tudi v primeru zelo čistih kovin, določeni legirni elementi in elementi, prisotni kot nečistoče v sledih, segregirajo po mejnih in prostih površinah in lahko po določeni toplotni obdelavi ali pri uporabi v korozijskem procesu povzročijo krhkost materiala (1). Segregacija pomeni v metalurgiji

poleg pojava pri strjevanju tudi proces, ki poteka v trdnem: adsorpcijo (1). Adsorbirani delci so vezani na površino z dipolnimi silami ali z van der Waalsovimi silami (fizisorpcija; energija vezi je 30 kJ/mol ali 0.3 eV na delec) ali pa pride do kemijske vezave -kovalentna vez (kemisorpcija; energija vezi je 500kJ/mol ali 5 eV na delec)(2).

Raziskave segregacij na površinah in po mejah zrn kovin in zlitin so bile možne šele z razvojem metod za karakterizacijo površin trdnih snovi (3). Najbolj razširjena je prav gotovo spektroskopija Augerjevih elektronov - AES metoda, ki je tudi edina, ki je na razpolago v slovenskem prostoru (4).

Literaturni podatki kažejo, da segregirajo pretežno elementi od IV A do VI A skupine periodnega sistema elementov, torej elementi z majhno površinsko energijo, **slika 1(1)**.

Slika 1: Z metodo AES določeni elementi, ki segregirajo v železu. Šrafirana polja označujejo povzročitelje krhkosti (1).

Figure 1: Table of elements observed by AES, which segregate in iron. Those known cause embrittlement are shown on a dotted ground (1).

Iz literature in naših eksperimentalnih dognanj je znano, da majhni dodatki antimona v silicijeva jekla ugodno vplivajo na magnetne lastnosti neorientirane elektro pločevine. Možna razlaga tega pojava je, da Sb, ki segregira po mejah zrn in po prostih površinah, vpliva na rast rekristaliziranih zrn s tem, da zavira rast zrn s kristalografsko orientacijo (111) v smeri valjanja pločevine in s tem vpliva na zmanjšanje vatnih izgub(5-10).

Neorientirana elektro pločevina se uporablja v velikih količinah, preko 10<sup>7</sup> ton letno. Vse večje zahteve po energijsko zmogljivejših elektromotorjih in transformatorjih vzpodbujajo vedno nove raziskave in razvoj neorientiranih elektro pločevin z visoko permeabilnostjo in nizkimi vatnimi izgubami ob čim nižjih proizvodnih stroških.

Namen raziskave je bil določiti kinetiko segregacije antimona in vpliv Sb na rast rekristaliziranih zrn v neorientirani elektro pločevini.

## 2 Eksperimentalno delo

Iz enakega osnovnega materiala smo izdelali tri vrste silicijevih jekel, ki so se razlikovala med seboj le po vsebnosti antimona.

Tabela 1: Kemijska sestava preiskovanih jekel v ut. %

| Oznaka | C     | Mn   | Si   | S     | Al   | Sb   |
|--------|-------|------|------|-------|------|------|
| A      | 0.005 | 0.18 | 1.85 | 0.001 | 0.19 | 0.05 |
| B      | 0.004 | 0.20 | 1.94 | 0.001 | 0.11 | 0.1  |
| *      | 0.004 | 0.22 | 2.12 | 0.001 | 0.19 | -    |

\* primerjalno jeklo brez antimona

Jekla smo ulili v ingote, ki smo jih vroče izvaljali v trakove do debeline 2.5mm. Trakove smo razogljčili in hladno izvaljali, z vmesnim rekristalizacijskim žarjenjem do končne debeline 0.5 mm s 60 % stopnjo hladne deformacije.

Za študij kinetike površinskih segregacij kovin in zlitin smo razvili novo eksperimentalno metodo, ki smo jo podrobneje opisali v naših prejšnjih objavah (11-15). Spektro-

meter Augerjevih elektronov PHI, Model SAM 545 A smo dodatno opremili. Vzorec dimenzij 3×30×0.1mm smo vgradili v vakuumsko posodo spektrometra in elektro uporabno žarilo. Debelejših vzorcev ne moremo uporabiti zaradi omejitev, ki nastopijo pri elektro uporabnem segrevanju vzorca v ultra visokem vakuumu. Temperaturo smo kontrolirali s termočlenom Fe-CuNi, premera 0,1mm, ki smo ga točkovno privarili na zadnjo stran vzorca v neposredno bližino analiznega mesta. Površino vzorca smo pred začetkom AES meritev, v vakuumski posodi spektrometra očistili z ionskim jedkanjem med cikličnim segrevanjem. Na ta način smo lahko na površini odstranili večino nečistoč. V temperaturnem področju od 300 do 500°C segregira na površini ogljik, ki se pri višjih temperaturah raztaplja v feritu. Debelino segregirane plasti antimona na površini vzorca (4,16) smo ocenili s profilno AES analizo. Hitrost jedkanja antimona smo ocenili s primerjavo hitrosti jedkanja tanke plasti antimona znane debeline (16). Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar<sup>+</sup> ioni in s ponovnim žarjenjem 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 3keV / 1μA, premera 45 μm pri vpadnem kotu 30°. Ionsko jedkanje je potekalo z Ar<sup>+</sup> ioni, energije 1 keV in 3 keV, pri gostoti ionskega toka 0,138Am<sup>-2</sup> merjeni pri vpadnem kotu 47°.

Občutljivost AES metode je 0,1 at.%, relativna natančnost pa 0,5% (4).

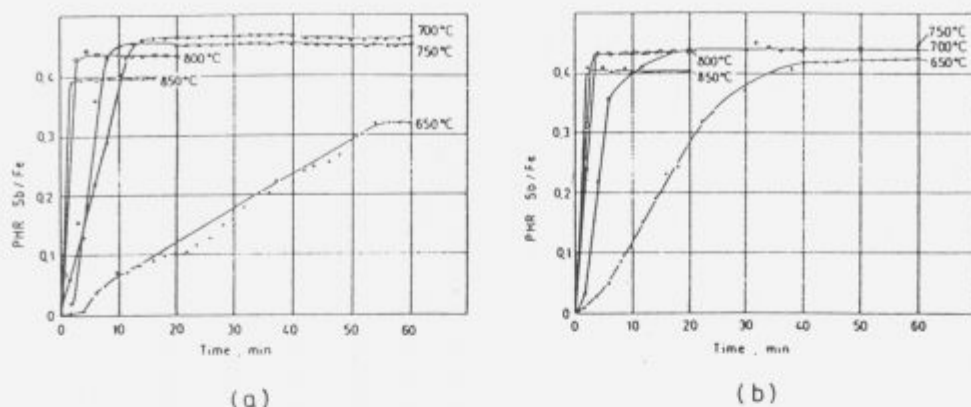
Kinetiko segregacije antimona na površini vzorca smo določili z direktnimi meritvami, to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe razmerja intenzitet prehodov Augerjevih elektronov Sb(M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>) in Fe(LM<sub>2,3</sub>V) pri kinetičnih energijah 454 eV za Sb in 651 eV za Fe.

## 3 Rezultati

Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine z vsebnostjo 0.05 % Sb in 0.1% Sb pri konstantnih temperaturah 650, 700, 750, 800 in 850°C je

prikazana na sliki 2.

Vsebnost antimona v neorientirani elektro pločevini, to je v masivnem materialu je 0,02 at. % za A in 0,04 at. % za B, kar je pod mejo občutljivosti AES metode. Rast segregirane plasti antimona smo z metodo AES lahko zasledovali šele pri procesu segrevanja, pri temperaturah T ≥ 600°C. Antimon prične na površini neorientirane



Slika 2: Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine pri temperaturah 650, 700, 750, 800 in 850°C: (a) za jeklo z vsebnostjo 0.05% Sb, (b) za jeklo z 0.1% Sb (15).

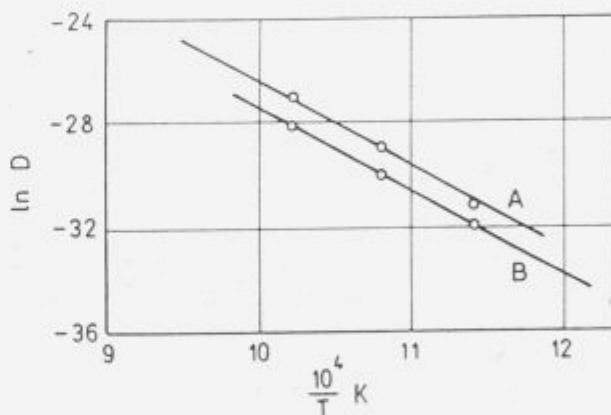
Figure 2: Kinetics of antimony surface segregation at temperatures of 650, 700, 750, 800 and 850°C in non-oriented silicon steels: (a) alloyed with 0.05% wt. Sb; (b) alloyed with 0.1 wt.% Sb.

elektro pločevine segregirati z zaznavno hitrostjo pri 600°C in doseže maksimalno vrednost pri 700°C, s koncentracijo okrog 17 at.% Sb. Pri višjih temperaturah ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) je debelina segregirane plasti antimona na silicijevem jeklu z 0.05% Sb nekoliko nižja, kar si lahko razlagamo s pojavom maksimuma reverzibilne segregacije, oziroma z odparevanjem antimona. Nasprotno pa se debelina segregirane Sb plasti pri jeklu z 0.1% Sb prične zmanjševati pri  $T \geq 850^\circ\text{C}$ .

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini obeh neorientiranih pločevin, nastalih po 30 minutah žarjenja na 700°C. Ocenjena vrednost debeline segregirane plasti Sb je 0.3 nm, kar je enako izračunani vrednosti debeline za 1 monoplast antimona. Debelino ene monoplasti antimona smo izračunali s pomočjo atomske mase in gostote  $d = (M/N_A)^{1/3}$ , pri čemer je:  $d$  - poprečna debelina monoplasti,  $M$  - molska ali atomska masa  $\rho$  - gostota snovi in  $N_A$  - Avogadrovo število (2). Hitrost jedkanja antimona smo ocenili z jedkanjem tanke naparjene Sb plasti znane debeline (11).

Iz kinetike segregirane plasti antimona na površini neorientirane elektro pločevine A (0.05% Sb) in B (0.1% Sb) in temperaturne odvisnosti smo v temperaturnem intervalu 650-750°C z uporabo Crankove enačbe (17)  $C_s = 2c_0(Dt/\pi)^{1/2}$ , kjer pomeni:  $c_s, c_0$  - koncentraciji antimona na površini oziroma v masivnem materialu,  $D$  - difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu in  $t$  - čas; izračunali difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu. Za obe jekli smo s pomočjo Arrheniusovega grafikona, prikazanega na sliki 3 določili aktivacijsko energijo difuzije antimona v osnovnem materialu.

Aktivacijska energija difuzije antimona v siliciranem feritu je za jeklo A z 0.05% Sb enaka 284 kJ/mol in za jeklo B z 0.1% Sb 274 kJ/mol. Frekvencijski faktor  $D_0$

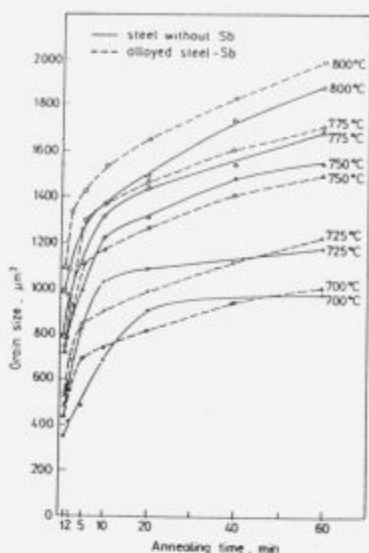


Slika 3: Arrheniusov grafikon za jekli z 0.05% Sb (A) in z 0.1% Sb (B)

Figure 3: Arrhenius plots for steels doped with 0.05 wt.% Sb (A) and with 0.1 wt.% Sb (B).

smo izračunali iz enačbe, ki jo podaja Nishida (18):  $\ln D_0 = 9.3 \times 10^{-5} Q - 25.9$  (18). Antimon segregira na površini neorientirane elektro pločevine v temperaturnem področju, v katerem poteka tudi proces rekristalizacije, ki je bistven pri izdelavi le-te. Torej lahko vpliva na tvorbo teksture in s tem posredno na zmanjšanje izgub. Raziskali smo vpliv antimona na rast rekristaliziranih zrn tako, da smo raziskali dve jekli iz enakih osnovnih surovin, od tega je bilo, eno mikrolegirano z antimonom. V temperaturnem področju od 700 do 800°C smo določili velikost rekristaliziranih zrn v obeh preiskovanih jeklih, slika 4 (23).

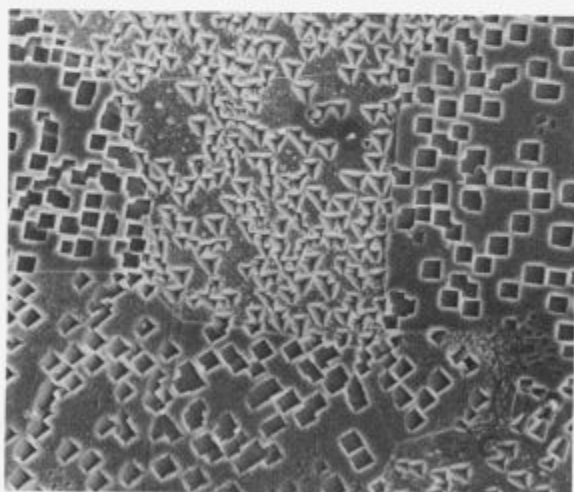
Iz rezultatov te raziskave je mogoče sklepati, da je v jeklu z antimonom nastanek rekristalizacijskih kali počasnejši kot v jeklu brez antimona. Zato so zrna po končani rekristalizaciji večja v jeklu z kot v jeklu brez antimona, kar si razlagamo z dejstvom, da je v prvem primeru mogoča rast kali v deformiranem matriksu daljše obdobje (21-23).



Slika 4: Odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za jekli z 0.05 % Sb in brez Sb.

Figure 4: Grain size in dependence of annealing time for steels with 0.05 wt.% Sb and without Sb.

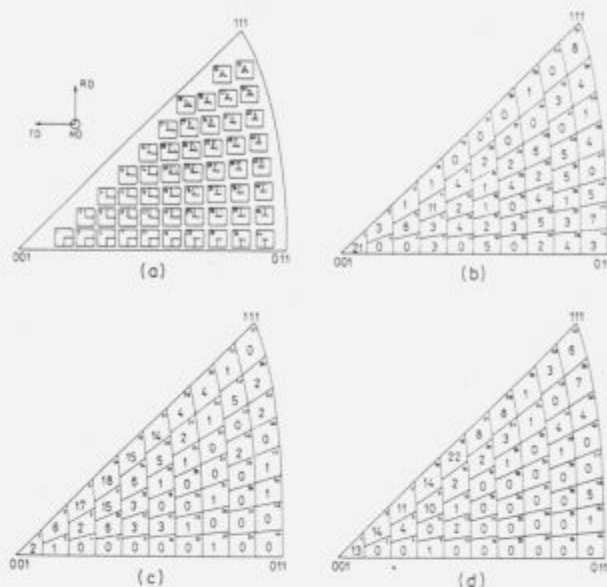
Z uporabo jedkala in postopka opisanega v referencah (24, 25) smo dobili jedkalne figure, katerim smo z SEM posnetki v vrstičnem mikroskopu, **slika 5**, določili približno kristalografsko orientacijo zrn, z ozirom na smer valjanja in prostorskim kotom  $\pm 5^\circ$ , v vzorcih obeh jekel z antimonom in v primerjalnem jeklu z enako deformacijsko in toplotno obdelavo. Dobljene jedkalne figure smo primerjali s figurami standardnega stereografskega trikotnika **slika 6**.



Slika 5: SEM posnetek jedkalnih figur na vzorcu silicijevega jekla z 0.05% Sb.

Figure 5: SEM micrograph of etch figures on non-oriented silicon steel doped with 0.05 % Sb.

Iz **slike 6** je razvidno, da je gostota zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100) veliko večja v jeklu legiranim z 0.05% Sb (b) kot v v obeh ostalih preiskovanih jeklih.



Slika 6 : Lega jedkalnih figur kristalnih zrn z ozirom na pravokotno projekcijo jedkalnih figur v standardnem trikotniku (a); število zrn s prostorsko orientacijo in prostorskim kotom  $\pm 5^\circ$  za neorientirano elektro pločevino legirano z: 0.05 % Sb, (b) z 0.1 % Sb (c) in za primerjalno jeklo brez Sb (d).

Figure 6: Positions of ND projections of etch figures in standard triangle (10) (a); number of grains with the space orientation within space angle  $\pm 5^\circ$  for non-oriented silicon steel doped with 0.05 wt.% Sb (b); 0.1 wt.% Sb(c); and for a comparative steel without antimony(d).

#### 4 Zaključek

Določili smo kinetiko segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine z 0,05% Sb in 0.1 %Sb pri temperaturah 650, 700, 750 in 800°C.

Antimon prične segregirati na površini obeh neorientiranih pločevin z zaznavno hitrostjo pri temperaturi 600°C.

Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča in doseže maksimalno vrednost, približno 1 monoplast, pri 700°C.

Z naraščajočo temperaturo ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) debelina segregirane plasti za jeklo A upada, medtem ko prične za jeklo B upadati pri  $T \geq 850^\circ\text{C}$ .

Rezultati raziskave rasti rekristaliziranih zrn v silicijevih elektro pločevinah kažejo, da segregacija antimona po mejah zrn vpliva na nastanek rekristalizacijskih kali in predpostavljamo, da površinska segregacija vpliva na rekristalizacijo s tem, da zniža površinsko energijo zrn z nizkim indeksom prostorske orientacije in povzroča njihovo rast in formiranje teksture, kar povzroča znižanje vatnih izgub.

## 5 Literatura

- <sup>1</sup> 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. G.Lyudkovski, P.K.Rastogi, M. Bala, Journal of Metals, 1 (1986) 18-26.
- <sup>2</sup> M.Wutz,tz, A.Adam, W.Walcher, Theorie und Praxis der Vakuum technik, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden 1989.
- <sup>3</sup> S.Hofmann, Vacuum 40, 1/2, 9 (1990).
- <sup>4</sup> L.E.Davis, N.C. Mac Donald, P.W.Palmbereg, G.E. Riach, R.E.Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie 1976.
- <sup>5</sup> 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.
- <sup>6</sup> G.Lyudkovski, P.K.Rastogi, M. Bala, Journal of Metals, 1 (1986) 18
- <sup>7</sup> P.Marko, A.Solyom, V.Frič, J.Mag.Mag.Mat. 41,74 (1984).
- <sup>8</sup> H. Shimanaka, Y.Ito, K Matsumura, B.Fukuda, J.Mag.Mag.Mat. 26,57 (1982).
- <sup>9</sup> F.Vodopivec, F.Marinšek, M.Torkar, F.Grešovnik, B.Praček: Poročilo Metalurškega inštituta 88-034/I, Ljubljana 1988.
- <sup>10</sup> F. Vodopivec, F.Marinšek: Poročilo Metalurškega inštituta 89-039/I, Ljubljana 1989.
- <sup>11</sup> F.Vodopivec,F. Marinšek, D.Gnidovec, B.Praček, M.Jenko, J.Mag.Mag.Mat. 97, 281 (1991).
- <sup>12</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Žel. zbor.25, 3(1991).
- <sup>13</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Kovine,zlitine, tehnologije, 26, 1-2(1992) 201-204
- <sup>14</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Vacuum 43 (1992) 449.
- <sup>15</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, App. Surf. Sci. 70/71 (1993) 118-122
- <sup>16</sup> M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, M.Godec, D.Steiner, AES studies of antimony surface segregation in non-oriented silicon steel, J. Magn. Magn. Mater.(1994) v tisku
- <sup>17</sup> M.P.Seah, W.A. Dench, Surf.Interface Anal. 1,2 (1979).
- <sup>18</sup> J.Cranck, The Mathematics of diffusion, Claredon, Oxford 1967.
- <sup>19</sup> K.Nishida H.Murohashi, T.Yamamoto, Trans. Jpn. Inst. Met (1979) 269.
- <sup>20</sup> G.Bruggeman,J.Roberts, J.Met. 20, 8, 54 (1968).
- <sup>21</sup> F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, 92-14 in 92-54/I, Ljubljana 1992
- <sup>22</sup> F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Kinetics of Recrystallized Grain Growth in Fe-Si Steel, J. Magn. Magn. Mater, v tisku.
- <sup>23</sup> D.Steiner, M.Jenko, F.Vodopivec, L.Kosec, M.Godec, Kovine, zlitine tehnologije 28, 1-2 (1994) v tisku.
- <sup>24</sup> M.Godec, M.Jenko, M.Lovrečič, F.Vodopivec, L.Kosec, Kovine, zlitine, tehnologije 28, 1-2 (1994) v tisku.
- <sup>25</sup> A.Bottcher, T.Gerber, K.Lücke, Materials Science and Technology 8 (1992) 16.