

Študij segregacij Sb na površini jekel za neorientirano elektropločevino z metodo AES

Monika Jenko, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
 F. Vodopivec, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
 B. Praček, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Študij segregacije antimona na površini neorientirane elektropločevine, ki je bila mikrolegirana z anti-monom, z novo raziskovalno metodo, ki omogoča "in situ" AES raziskave v ultravisokem vakuumu v temperaturnem področju od 20° do 850° C. Zasedovanje kinetike segregacije antimona na površinah vzorcev, ki so bile predhodno očiščene z ionskim jedkanjem. Določitev temperature začetka segregacije antimona in debeline segregirane Sb plasti pri temperaturi 700° C.

1. UVOD

Za lastnosti kovin sta pri njihovem procesiranju in uporabi zelo pomembni struktura in sestava površin, mejnih ploskev in faznih mej. V posameznih fazah proizvodnega procesa namreč po le-leh segregirajo različni legirni elementi in nečistoče, ki lahko povzročajo različne transformacije v trdnem. Nekateri elementi lahko selektivno vplivajo na procese, ki se začnajo na površinah, npr. na: adsorbcijo, oksidacijo, korozijo, katalizo, rekristalizacijo itd., medtem ko so krhkost materiala, lezenje, sintranje itd. v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah.

Cilj dela je boljše razumevanje segregacij antimona na površini jekel za neorientirano elektropločevino in njihov vpliv na formiranje teksture, ki v končni fazi vodi do optimiziranja strukture in sestave neorientirane elektropločevine z minimalnimi vatnimi izgubami.

Literaturni podatki (1-4) in naša eksperimentalna dognanja (7, 8) kažejo, da se z dodatkom majhnih količin Sb v silicijevo jeklo zmanjšajo vatne izgube pri neorientiranih elektropločevinah.

Kinetiko segregacije Sb smo zasledovali na površini Fe-Si-Sb-C zlitine, ki je bila predhodno očiščena z ionskim jedkanjem. Koncentracija segregiranega Sb na površini je bila določena v odvisnosti od koncentracije v masivnem materialu in od temperature z metodo AES.

Kinetiko rasti tanke segregirane Sb plasti na površini preiskovane zlitine smo študirali v temperaturnem področju od 20° do 850°C v ultravisokem vakuumu (UVV). Določili smo temperaturo, pri kateri začne Sb segregirati na površini z zaznavno hitrostjo, in kinetiko rasti segregirane Sb plasti.

2. Eksperimentalno delo

Študij kinetike segregacij je pogojeval razvoj nove, občutljive raziskovalne metode, ki je osnovana na metodi AES in omogoča raziskave v vakuumski posodi spektrometra Augerjevih elektronov, v ultravisokem vakuumu (UVV) pri temperaturah do 850°C.

Študij segregacij Sb na površini silicijeve elektropločevine je potekal v dodatno opremljenem spektrometru Augerjevih elektronov, PHI Model 545 A; **slika 1**.

Vzorec hladno valjane silicijeve elektropločevine s sestavo Fe- 1.87% Si; 0.3% Al; 0.24% Mn; 0.015% C, z majhnimi količinami nekontroliranih elementov in nečistoč in dimenzij 30 mm x 1.5 mm x 0.125 mm smo elektrouporovno segrevali. Termočlen Fe-CuNi, premera 0.1 mm, smo točkovno privarili na zadnjo stran vzorca v neposredno bližino analiznega mesta. Vzorec smo pritrdili na standardni nosilec vzorcev v vakuumski posodi spektrometra Augerjevih elektronov. S posebej oblikovanimi togimi in gibljivimi priključki je bil preko vakuumskih prevodnic povezan z energijskimi izvori in merilniki na atmosferi. Površino vzorca smo očistili z jedkanjem z Ar⁺ ioni in v UVV 1x10⁻⁹ mbar segrevali v temperaturnem področju od 20° do 850°C ter sočasno analizirali površino vzorca. S profilno AES analizo smo določili debelino tanke segregirane Sb plasti na površini vzorca. Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar⁺ ioni in s ponovnim segrevanjem vzorca znova zasledovali nastanek segregacij na površini vzorca. Tako smo lahko brez poseganja v vakuumsko posodo Augerjevega spektrometra en vzorec uporabili za vrsto poskusov.

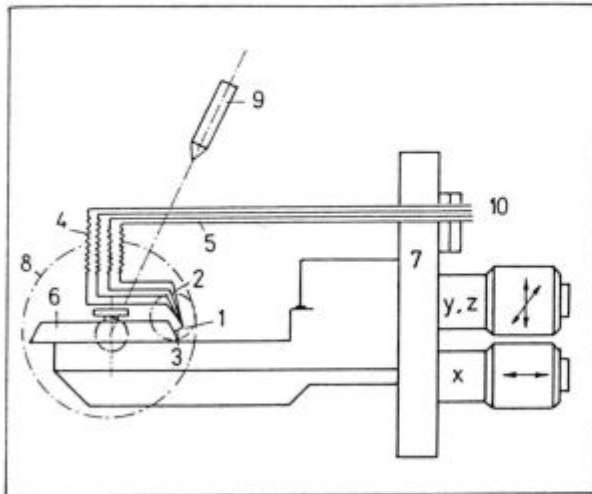
AES analize so bile izpeljane s statičnim elektronskim curkom 3 keV/1μA, premera 45 μm, pri vpadnem

* Rokopis prejet: avgust 1991

** Originalno objavljeno: ŽZB 1991/3

kotu 30°. Ionsko jedkanje je bilo opravljeno z Ar⁺ ioni energij 1 keV in 3 keV pri gostoti ionskega toka 0.138 Am², merjeni pri vpadnem kotu 47°.

Občutljivost AES metode je 0.1 at.%, relativna natančnost pa 0.5%.



Slika 1

Spektrometer Augerjevih elektronov, preurejen in dodatno opremljen za študij segregacij na površini kovin in zlitin:

- 1 - vzorec Fe-Si-Sb-C zlitine je bil uporovno gret
- 2 - termočlen Fe-CuNi
- 3 - nosilec vzorcev
- 4 - gibljivi priključki
- 5 - togi priključki
- 6 - standardni nosilec vzorcev v Augerjevem spektrometru
- 7 - prirobnica
- 8 - cilindrični zrcalni analizator - CMA
- 9 - ionska puška
- 10 - vakuumske prevodnice

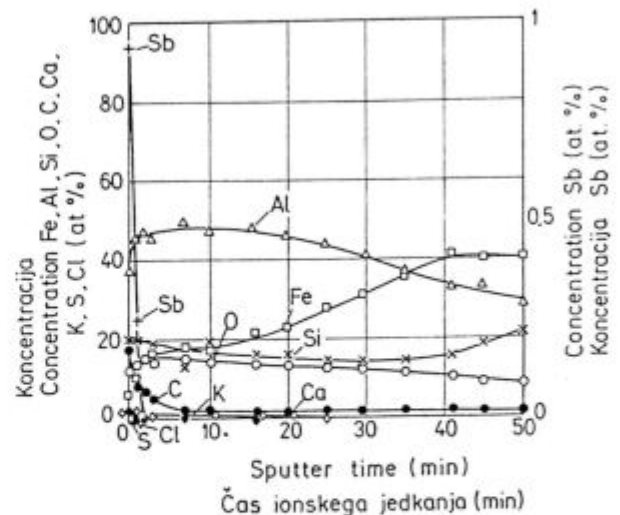
Figure 1

Scanning Auger Microprobe adapted for segregation investigation on the surface of metals and alloys:

- 1 - sample, Fe-Si-Sb-C alloy, resistive heated
- 2 - thermocouple Fe-CuNi
- 3 - sample holder
- 4 - flexible connections
- 5 - rigid connections
- 6 - standard sample holder in Auger Spectrometer
- 7 - flange
- 8 - cylindrical mirror analyzer - CMA
- 9 - ion gun
- 10 - lead through

3. Rezultati in diskusija

Segregacijo antimona na površini neorientirane silicijeve elektropločevine, mikrolegirane z Sb, smo v prvih



Slika 2

Profilni AES diagram zlitine Fe-Si-Sb-C, žarjene na razogljčenje in rekristalizacijo dve uri pri temperaturi 850°C v atmosferi vodika. Analizni parametri 3 keV Ar⁺, 15 mA, R=5.

Figure 2

AES depth profile diagram of Fe-Si-Sb-C alloy heated two hours at 850°C in hydrogen atmosphere for decarburisation and recrystallization. Analyzing parameters 3 keV Ar⁺, 15 mA, R=5.

poskusih analizirali na vzorcih, ki so bili žarjeni za razogljčenje in rekristalizacijo pri temperaturi 850°C dve uri v atmosferi vodika.

Debelino segregirane Sb plasti smo določili s profilno AES analizo. Ta nam omogoča AES analizo tudi v večjih globinah, kot je izstopna globina Augerjevih elektronov. Postopek, ki ga uporabljamo, je destruktiven in je kombinacija ionskega jedkanja in AES analize (5).

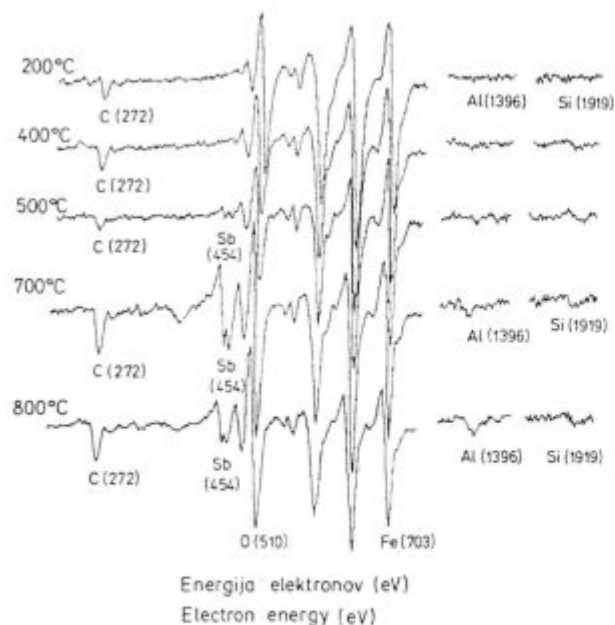
Debelina analizirane plasti v nasprotju z drugimi analiznimi metodami ni določena z vstopno globino primarnih elektronov, temveč z izstopno globino Augerjevih elektronov in je odvisna od njihove energije. Efektivna izstopna globina je določena s srednjo prosto potjo elektronov in s kotom emisije elektronov, merjenim med smerjo emisije elektronov in normalo na vzorec z enačbo (1):

$$\lambda_i = \lambda_i^0 \cos \phi \quad (1)$$

Tipične vrednosti za λ_i so od 0.4 nm do 4 nm (6).

Izstopno globino Augerjevih elektronov segregirane Sb plasti izračunamo s pomočjo izrazov, ki sta jih podala Seah in Dench (5). Izstopno globino Augerjevih elektronov lahko izračunamo v monoplasteh λ_m , v nanometrih λ_n in v $\mu\text{g cm}^{-2}$ λ_d . λ_m je podana z izrazom (2):

$$\lambda_m = 538 E^{-2} + 0.41(aE)^{1/2}, \quad (2)$$



Slika 3

Spremembe vrhov Augerjevih elektronov med segrevanjem zlitine Fe-Si-Sb-C do temperature 850°C. Antimon prične segregirati z zaznavno hitrostjo pri 500°C.

Figure 3

Auger Electron Spectra of Fe-Si-Sb-C alloy, recorded in the heating process in temperature range from 20°C to 850°C. The surface had been previously cleaned by ion sputtering. The process of antimony segregation on the surface of Fe-Si-Sb-C alloy proceeded with perceivable relativity at 500°C.

a - debelina monoplasi (nm),

E - energija elektronov nad Fermijevim nivojem (eV).

Za antimon znaša izstopna globina Augerjevih elektronov λ_m :

$$\lambda_m = 538 \cdot (454)^{-2} + 0,41 \cdot (0,3 \cdot 454)^{1/2}$$

$$\lambda_{mSb} = 4,8 \text{ monoplasi}$$

Poprečno debelino monoplasi Sb izračunamo iz gostote snovi in atomske oziroma molske mase po obrazcu (3)

$$a = \frac{A}{\rho \cdot N_A \cdot n}^{1/3} \quad (3)$$

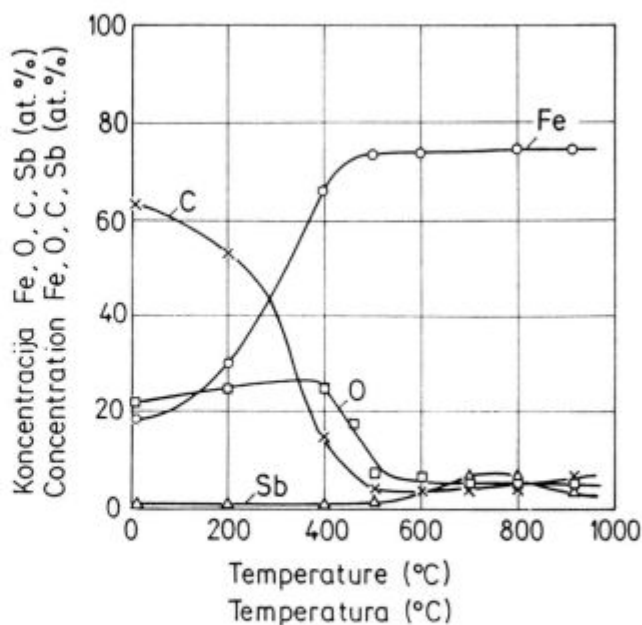
A - atomska oziroma molska masa (g/mol)

N_A - Avogadrovo število (6.022×10^{23} /mol)

ρ - gostota snovi (g/cm^3)

n - število molov

Za antimon znaša poprečna debelina ene monoplasi



Slika 4

Segregacija antimona na površini Fe-Si-Sb-C zlitine kot funkcija temperature.

Figure 4

Antimony surface segregation of Fe-Si-Sb-C alloy as a function of the surface temperature.

$$a = \frac{121,75}{6,62 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}^{1/3} = 0,3 \text{ nm}$$

Izstopno globino Augerjevih elektronov λ_n (nm) dobimo z uporabo enačbe (4):

$$\lambda_n = a \lambda_m, \quad (4)$$

za antimon je $\lambda_n = 0,3 \cdot 4,8 = 1,5 \text{ nm}$.

Efektivna izstopna globina λ_i , ki je dana z enačbo (1), je zmanjšana zaradi smeri izstopa elektronov

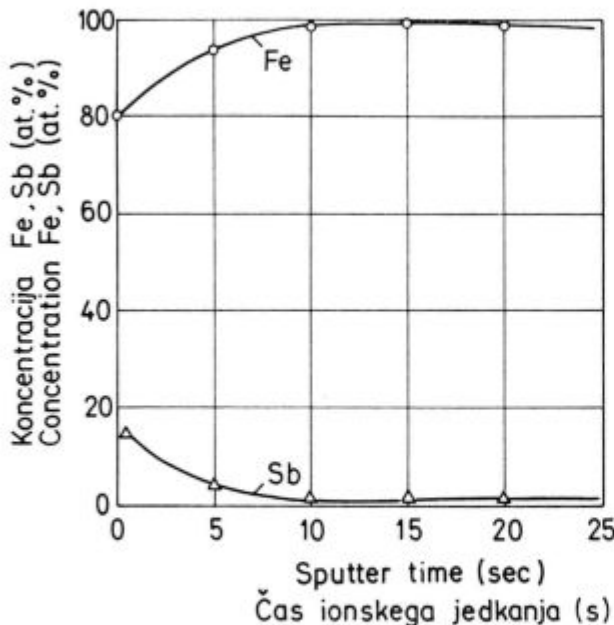
$$\lambda_i = \lambda_n \cos \phi.$$

Za antimon znaša efektivna izstopna globina Augerjevih elektronov

$$\lambda_{iSb} = 1,5 \text{ nm} \cdot 0,65$$

$$\lambda_{iSb} \approx 1,0 \text{ nm}$$

S profilno AES analizo vzorcev silicijeve elektroplčevine mikrolegirane z antimonom, žarjenih za razogljčenje in rekristalizacijo v atmosferi vodika, smo na površini vzorcev (slika 2) določili vrhove Augerjevih elektronov, značilnih za železo (703 eV), silicij (1919 eV), aluminij (1396 eV), kisik (510 eV), ogljik (272 eV), žveplo (151 eV) in antimon (454 eV), medtem ko so vrhovi, značilni za kalcij (286 eV), kalij (252 eV) in klor (181 eV), ostanki čistilnih sredstev, s katerimi so bili vzorci očiščeni pred vgradnjo v vakuumsko posodo Augerjevega spektrometra. AES pro-



Slika 5

Profilni AES diagram približno 0,3 nm debele segregirane Sb plasti na površini Fe-Si-Sb-C zlitine po segrevanju na 850°C. Analizni parametri: 1 keV Ar⁺, 15 mA, raster 5.

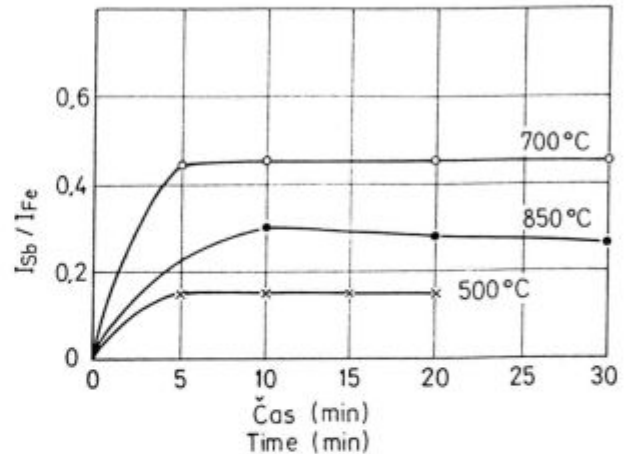
Figure 5

AES depth profile diagram of approximately 0,3 nm thick Sb segregated thin film on the surface of Fe-Si-Sb-C alloy after heating up to 850°C. Analyzing parameters: 1 keV Ar⁺, 15 mA, R = 5.

filna analiza je bila narejena do globine 50 nm; kjer smo določili vrhove, značilne za železo, aluminij, silicij, kisik in ogljik. Antimona zaradi nizke vsebnosti v masivnem materialu (0,052% Sb) in zaradi premajhne občutljivosti metode AES nismo mogli določiti.

S standardno AES metodo smo lahko le potrdili naša predvidevanja, da antimon segregira na površini vzorca, kinetike segregacije pa s to metodo ni moč določiti. Zato smo razvili novo raziskovalno metodo, ki omogoča segrevanje vzorca v temperaturnem področju od 20°C do 850°C v samem spektrometru Augerjevih elektronov in sočasno AES analizo.

Površino vzorca hladno valjanega traku preiskovane zlitine smo pred pričetkom segrevanja v vakuumski posodi Augerjevega spektrometra očistili z ionskim jedkanjem. Spektra Augerjevih elektronov, posneta pri 200°C in 400°C na sliki 3, kažeta vrhove, značilne za železo, ogljik, aluminij in silicij, vrha, značilnega za antimon, ni, ker je vsebnost antimona na površini vzorca pod mejo občutljivosti metode AES. Zaznaven vrh antimona se pojavi pri 500°C, torej je pri tej temperaturi Sb pričel opazno segregirati na površini. Spekter, posnet pri 700°C, kaže, da se je površina preiskovanega vzorca močno obogatila z antimonom; dosežena je maksimalna vrednost. Pojavila sta se tudi



Slika 6

Kinetika segregacije antimona na površini zlitine Fe-Si-Sb-C pri temperaturah

Figure 6

Kinetics of surface antimony segregation on Fe-Si-Sb-C alloy at the temperatures 500°C, 700°C and 850°C in UHV.

vrhova aluminija in silicija, ki sta tudi pričela segregirati na površini. Z nadaljnjim segrevanjem vzorca oz. višanjem temperature do 850°C pride do zanimivega pojava, da se intenziteta vrha antimona zmanjša (slika 4).

Pri temperaturi 850°C je debelina segregirane plasti na površini vzorca enaka množini segregiranega Sb; odvisna je od difuzije v α -železu in od stopnje odparevanja segregiranega Sb. Že po nekaj minutah se vzpostavi ravnotežje: debelina segregirane Sb plasti se tudi po 30 minutah konstantne temperature 850°C ne spreminja. Približno debelino segregirane Sb plasti 0,3 nm oziroma 1 monoplast smo določili s profilno AES analizo s šibkim jedkanjem z Ar⁺ ioni (1 keV, 15 mA, R = 5); slika 5.

Kinetika segregacije antimona na površini preiskovane neorientirane elektroplöčevine pri treh različnih temperaturah je prikazana na sliki 6; segregacija antimona je največja pri temperaturi 700°C, ko je parni tlak antimona še dovolj nizek, da ne pride do odparevanja segregirane plasti.

4. ZAKLJUČEK

Razvili smo novo, občutljivo raziskovalno metodo, zasnovano na spektroskopiji Augerjevih elektronov, ki omogoča študij mehanizma in kinetike segregacij na površini kovin in zlitin in s tem zaorali ledino v popolnoma novo področje raziskav segregacij legirnih elementov in elementov nečistoč, ki so v kovinah in zlitinah prisotni v zelo nizkih koncentracijah.

S prvo takšno raziskavo smo študirali kinetiko segregacije antimona na površini jekla za neorientirano elektropločevino v temperaturnem področju od 20° do 850°C v UVV. Kinetiko rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine do debeline 0.3 nm smo zasledovali z direktnimi meritvami intenzitet Augerjevih elektronov značilnih za Sb, Fe, C in O.

Antimon prične segregirati na površino silicijeve elektropločevine z zaznavno hitrostjo pri 500°C in narašča z naraščajočo temperaturo; pri temperaturah $T > 700^\circ\text{C}$ moramo upoštevati odparevanje segregiranega Sb s površine. Sb se pojavi na površini silicijeve elektropločevine med procesom rekristalizacije, torej lahko vpliva na kristalografsko orientacijo zrn oziroma na formiranje teksture in s tem posredno na zmanjšanje vatnih izgub, kar bomo v prihodnosti sistematično raziskali.

LITERATURA

1. G. Lyudkovsky, P. K. Rastogi, M. Bala, *Met. Trans.* 15A (1984) 257
2. H. Shimanaka, Y. Ito, K. Matsumura, B. Fukunda, *J. Magnet. Mag. Mat.* 26 (1982) 57
3. H.J. Grabke, *ISIJ Inter.* 29, 7 (1989) 529
4. S. Hofmann, *Vacuum* 40, 1/2 (1990) 9
5. M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) str. 2
6. L. E. Davis, N. C. Mac Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Second Edition, Physical Electronics Industries, Eden Prairie 1976
7. F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, *J. Magnet. Mag. Mat.* (v tisku)
8. M. Jenko, F. Vodopivec, F. Grešovnik, B. Praček, M. Kern, *Bilten JUVAK* 24, (1990) DVT Slovenije, str. 491

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Eigenschaften von Metallen bei deren Verarbeitung und Anwendung ist das Gefüge, und die Zusammensetzung der Oberflächen, der Grenzflächen, und Phasengrenzen von großer Bedeutung, denn in den einzelnen Phasen des Erzeugungsprozesses seigern auf diesen verschiedene Elemente, sind aber auch Startpunkte für verschiedene Transformationen im festen Zustand. Einige Elemente können die Prozesse, welche an den Oberflächen anfangen wie z. B. Adsorption, Korrosion, Adhesion, Diffusion Rekristallisation u.s.w. selektiv beeinflussen.

Die Seigerungen von Antimon haben wir auf der Oberfläche eines nichtorientierten Elektrobleches-polykristalline

Legierung Fe-Si-Sb-C welches in ultrahohem Vakuum erhitzt worden ist, studiert.

Die Seigerungskinetik von Antimon ist auf der Oberfläche verfolgt worden, die vorher durch Ionenätzung gereinigt worden ist. Es ist festgestellt worden, daß Antimon bei 500°C mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit zu seigern anfangt und daß die Dicke der Antimon Seigerungsschicht mit der wachsenden Temperatur größer wird: wobei bei Temperaturen $T > 700^\circ$ auch das Prozeß der Abdampfung von Antimon zu berücksichtigen ist. Die Dicke der Antimon Seigerungsschicht ist bestimmt worden, sie beträgt bei der Temperatur von 850°C 0,3 nm.

SUMMARY

The structure and composition of surfaces and interfaces affect many material properties during the production processes and at their use due to segregation of alloying elements and impurities. Some of these elements have a selective effect on the processes which start at the surface. Strongly influenced by surface composition are adsorption, corrosion, adhesion, surface diffusion, recrystallisation etc. The aim of our studies is better understanding of antimony surface segregation influence on texture formation of non oriented electrical steel sheet. Antimony segregation has been studied on the surface of non oriented electrical steel sheet: a polycrystalline Fe-Si-Sb-C alloy, heated in UHV. The kinetics of segregation has been measured on surfaces which had been previously cleaned by ion sputter-

ing. Surface concentration were determined in dependence on bulk concentrations and temperature by AES. With the increasing temperature, C, Si and Sb segregate consistently with their diffusivities in Fe.

The kinetics of the segregated antimony layer growth on the surface of investigated alloy up to the temperature 850°C has been studied.

Segregation of antimony on the surface of Fe-Si-Sb-C alloy at the temperature of 500°C proceeded with perceivable velocity and increases with increasing temperature. At the temperatures $T > 700^\circ\text{C}$ the evaporation of segregated antimony must be considered. For a defined geometrical sample position at 850°C the thickness of 0,3 nm segregated thin antimony film was determined.