

# RAZISKAVE SEGREGACIJE ANTIMONA NA POVRŠINI NEORIENTIRANE ELEKTRO PLOČEVINE Z METODO AES

M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, M. Godec, D. Steiner

**KLJUČNE BESEDE:** pločevina elektro, pločevina silicijeva, jekla silicijeva, pločevina elektro neorientirana, lastnosti magnetne, izgube v jedru, termodinamika segregacije, antimon, difuzija antimona, rekristalizacija, orientacija zrn kristalografska

**POVZETEK:** Segregacijo antimona na površini neorientirane elektro pločevine smo raziskali z eksperimentalno metodo osnovano na spektroskopiji Augerjevih elektronov, ki smo jo 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.

## AES Investigation of Surface Segregation of Antimony in Non Oriented Electrical Sheets

**KEY WORDS:** electro sheet, silicon sheet, silicon steels, nonoriented electric sheet, magnetic properties, core losses, segregation thermodynamics, antimony, antimony diffusion, recrystallization, crystallographic grain orientation

**EXTENDED ABSTRACT:** The segregation of antimony on the surface and interfaces of iron-base alloys is interesting from different point of view and has been discussed in several papers. It is well known that several elements act as severely embrittling impurities in steel, among them antimony, and that they strongly segregate to grain boundaries of body centered cubic iron-base alloys. A beneficial effect of a small amount of antimony 0.03 - 0.1 wt% Sb in silicon electrical steels on the recrystallization behaviour and on energy losses was also found (1-10). It has been recognized that the small addition of Sb results in substantial texture improvement in non oriented and oriented silicon steels. The possible explanation of this effect is that antimony being a surface active element, segregates on the surface and grain boundaries and affects the recrystallization behaviour producing an increase of the number of ferrite grains with soft magnetic lattice space orientation in the sheet plane. It is suggested that the nucleation of grains with (111) orientation occurs in the vicinity of the original hot band grain boundary (13) and antimony might be responsible for retarding the nucleation rate of the (111) orientation.

The aim of this work was to determine the kinetics of surface antimony segregation in Fe-Si alloy doped with antimony using an AES surface analytical method (20). Such alloy of Fe-Si with approximately 2 %Si is widely used as nonoriented silicon electrical sheet, where grain orientation improves magnetic properties (1-6).

Kinetics of surface segregation of antimony in Fe-Si alloy in the temperature range from 500 to 850°C was measured using a new developed experimental method based on Auger Electron Spectroscopy.

The amount of segregated antimony on the surface of transformer steel increased in temperature range from 600 to 700°C. The saturated layer thickness of 0.3 nm was estimated with AES depth profile analysis, which correspond to the calculated value of one Sb monolayer. At the temperatures  $T \geq 750^\circ\text{C}$  a diminution of the amount of segregated antimony was measured, probably provoked by surface evaporation process or connected with the phenomenon of maximum of reversible segregation (11-15).

In the temperature range from 650 to 750°C only Sb segregation was measured. From the surface segregation kinetics and its temperature dependence in the temperature range from 650 to 750°C, the diffusion coefficient and activation energy of Sb diffusion in bulk of  $260 \text{ kJ mol}^{-1}$  were determined in good agreement with data of Nishida (25).

On the basis of obtained results we assume that Sb segregation could decrease the surface energy of grains emerging to the surface and through it could affect also the kinetics of grains growth.

The investigation of recrystallized grain growth in silicon electrical sheet shows that antimony grain boundary segregation hinders the formation of recrystallized nuclei in the temperature range from 500 to 700°C (16,17,26) and it is supposed that the surface segregation affects the recrystallization by decrease of surface energy of soft magnetic grains, and their growth to the final texture and through it decreases the core loss.

### 1. UVOD

Elektro pločevina je ključni material za generiranje in transformacijo električne energije. Mehko magnetni materiali se v obliki lamel uporabljajo za jedra električnih, vrtečih se strojev, transformatorjev in naprav. V teh se spreminja smer magnetnega polja v odvisnosti od frekvence izmeničnega toka. Za spremembo smeri magnetenja je potrebna energija, ki se izraža v obliki

vatnih izgub na kilogram teže pločevine (W/kg) pri določeni magnetilnosti (1). Vratne izgube so torej energija, ki je potrebna za preusmerjanje elementarnih magnetnih domen z zasukom mej med njimi (Blochove stene) in za pokrivanje izgubnih tokov. Na vratne izgube vplivajo naslednji faktorji: kemijska sestava, nečistoče, napetosti, velikost zrn, orientacija zrn, debelina lamel in stanje površine (1,2).

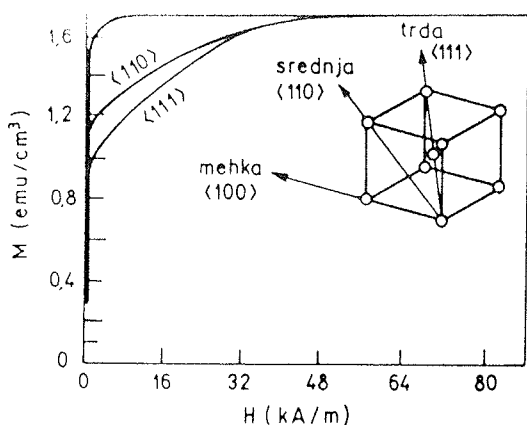
Med ekonomsko pomembne mehko magnetne materiale sodijo silicijeva jekla, ki jih uporabljamo v proizvodnji neorientiranih in orientiranih elektro pločevin (1-6).

Neorientirana, oz. neteksturirana elektro pločevina, dinamno pločevina, mora biti izotropna, da so vatne izgube neodvisne od smeri pod katero se glede na smer valjanja iz nje izrežejo lamele za magnetna jedra. Orientirane elektro pločevine pa morajo imeti tako teksturo, da so v ravnini valjanja le kristalna zrna z lego (110) ali (100), kristalna smer /001/ pa se ujema s smerjo valjanja. Te vrste pločevine, imenovane tudi trafo pločevine, imajo nižje vatne izgube in iz njih izdelujejo posebno oblikovana magnetna jedra za transformatorje (1-6).

Naraščajoči energijski stroški so privedli do zahteve po energijsko zmogljivejših motorjih in transformatorjih ter do vedno novih raziskav in razvoja jekel za elektro pločevine. Elektromagnetne lastnosti, ki jih zahtevamo od elektro pločevin so: visoka magnetilnost, visoka permeabilnost in nizke vatne izgube ob čim nižjih proizvodnih stroških (1-6).

Znano je, da majhni dodatki antimona (0.03% - 0.1% Sb) v silicijeva jekla ugodno vplivajo na nastanek teksture, v neorientiranih elektro pločevinah in zmanjšajo vatne izgube (8- 16).

Antimon je površinsko aktiven element, ki segregira po mejah zrn in po prostih površinah. Segregacija je v metalurgiji uveljavljen izraz za adsorpcijo. Na rekristalizacijo vpliva s tem, da pospešuje rast rekristaliziranih zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100), oz. zavira rast rekristaliziranih zrn z magnetno trdo lego blizu ploskve (111) v ravnini pločevine, slika 1.



Slika 1: Magnetilne krivulje za monokristal prostorsko centriranega železa v odvisnosti od kristalografske smeri (1).

Kinetika segregacije je odvisna od koncentracije segregirajočega elementa v masivnem materialu in od difuzije. Grabkejeva skupina je raziskala binarne sisteme Fe-C, Fe-Si, Fe-Al, Fe-P, Fe-S, Fe-Sn, Fe-Sb z name-

nom, da bi določili ravnotežno segregacijo in njihovo medsebojno delovanje z različnimi elementi (23).

Komercialna jekla so kompleksni sistemi in za ocenitev segregacije v njih je potrebno raziskati vsako jeklo posebej (14).

Segregacijo antimona na površini neorientirane elektro pločevine smo študirali v ultra visokem vakuumu v temperaturnem področju od 500 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 ocenili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije antimona v siliciranem feritu.

## 2. IZHODIŠČE RAZISKAVE

Študij segregacije elementov po mejah zrn, po faznih mejah in po prostih površinah je bil omogočen šele z razvojem modernih, občutljivih metod za karakterizacijo trdnih površin. 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 začenejajo na površini kot so adsorpcija, oksidacija, rekristalizacija itd.; krhkost materiala, sintranje, lezenje itd., pa so v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah (2,20,21).

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 (2,11-17).

O koristnem vplivu Sb v silicijevih jeklih za neorientirano elektro pločevino na razvoj teksture je poročalo več avtorjev (3-17).

Študij segregacij na površini elektro pločevine je v slovenskem prostoru pogojeval razvoj nove eksperimentalne metode, ki temelji na metodi AES (11-14). Omogoča raziskave v vakuumski posodi spektrometra Augerjevih elektronov v UVV pri temperaturah do 850°C.

Cilj naših raziskav je razumevanje segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine in njenega vpliva na razvoj teksture, ki je v neposredni povezavi z vatnimi izgubami, ki so osnovno merilo za kakovost elektro pločevine.

### 3. EKSPERIMENTALNO DELO

Jeklo za neorientirano elektro pločevino je bilo izdelano s taljenjem v laboratorijski vakuumski indukcijski peč na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije. Ulito je bilo v ingote, ki so bili vroče izvaljani v trak debeline 2,5 mm. Ta je bil nato hladno izvaljan do debeline 1,2mm in po vmesnem žarjenju za razogljčenje in rekristalizacijo, izvaljan do končne debeline 0.5mm.

Študij segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine, je potekal v dodatno opremljenem spektrometru Augerjevih elektronov PHI, Model SAM 545 A.

Vzorci iz jekla, s kemijsko sestavo: 1,89 % silicija, 0,5 % aluminija, 0,15 % mangana, 0,003 % ogljika, 0,011 % žvepla, 0,016 % fosforja in 0,052 % antimona, dimenzij 30 x 1,5 x 0,1 mm, smo elektro uporabno segrevali. 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 segrevanjem v vakuumski posodi spektrometra očistili z ionskim jedkanjem med cikličnim segrevanjem. Na ta način smo lahko, na površini, odstranili vse nečistoče razen ogljika. V temperaturnem področju od 300 do 500°C segregira na površini ogljik, ki se pri višjih temperaturah raztaplja v feritu.

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini vzorca (19,21). Hitrost jedkanja antimona smo ocenili s primerjavo hitrosti jedkanja tanke Sb plasti znane debeline (21).

Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar<sup>+</sup> 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.

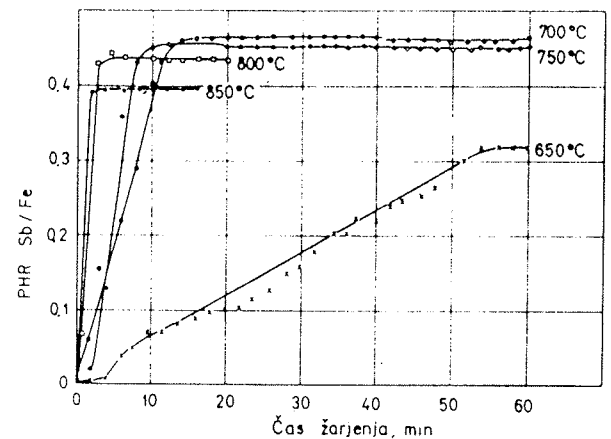
AES analize so bile izvedene s statičnim elektronskim curkom 3keV / 1μA, premera 45 μm pri vpadnem kotu 30°. Ionsko jedkanje je potekalo z Ar<sup>+</sup> ioni, energije 1 keV in 3 keV, pri gostoti ionskega toka 0,138Am<sup>-2</sup>, merjeni pri vpadnem kotu 47°.

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

### 4. REZULTATI

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. Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine pri konstantnih temperaturah 550, 650, 700, 750, 800 in 850°C je prikazana na sliki 2.



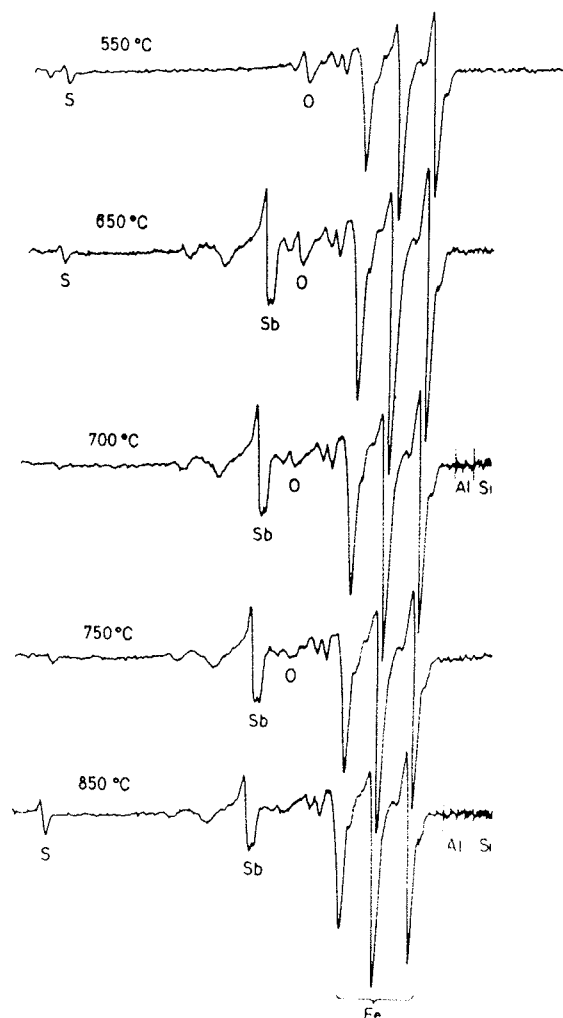
Slika 2: Kinetika segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine pri temperaturah 650, 700, 750, 800 in 850°C.

Vsebnost antimona v neorientirani elektro pločevini, to je v masivnem materialu je 0,02 at.%, kar je pod mejo občutljivosti AES metode. Rast segregirane plasti antimona smo z metodo AES lahko zasledovali šele pri procesu segrevanja, pri temperaturah  $T \geq 600^\circ\text{C}$ . Antimon prične na površini neorientirane elektro pločevine segregirati z zaznavno hitrostjo šele pri  $600^\circ\text{C}$  in doseže maksimalno vrednost pri  $700^\circ\text{C}$ , s koncentracijo okrog 15 at.% Sb. Pri višjih temperaturah ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ ) je debelina segregirane plasti antimona nekoliko nižja, kar si lahko razlagamo s pojavom maksimuma reverzibilne segregacije, oz. z odparevanjem antimona, ki ima visok parni tlak; slika 3.

Kinetika segregacije je odvisna od koncentracije segregirajočega elementa v masivnem materialu in od stopnje difuzije.

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini pločevine, ki je nastala po 30 minutah žarjenja na  $700^\circ\text{C}$ . 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 - gostota snovi in  $N_A$  - Avogadrovo število (18). Hitrost jedkanja antimona smo ocenili z jedkanjem tanke naparjene Sb plasti znane debeline (11).

Iz kinetike segregirane plasti antimona na površini neorientirane elektro pločevine in njene temperturne odvisnosti smo v temperaturnem intervalu  $650-750^\circ\text{C}$  z uporabo Crankove enačbe (22)  $C_s = 2C_b \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$ , kjer

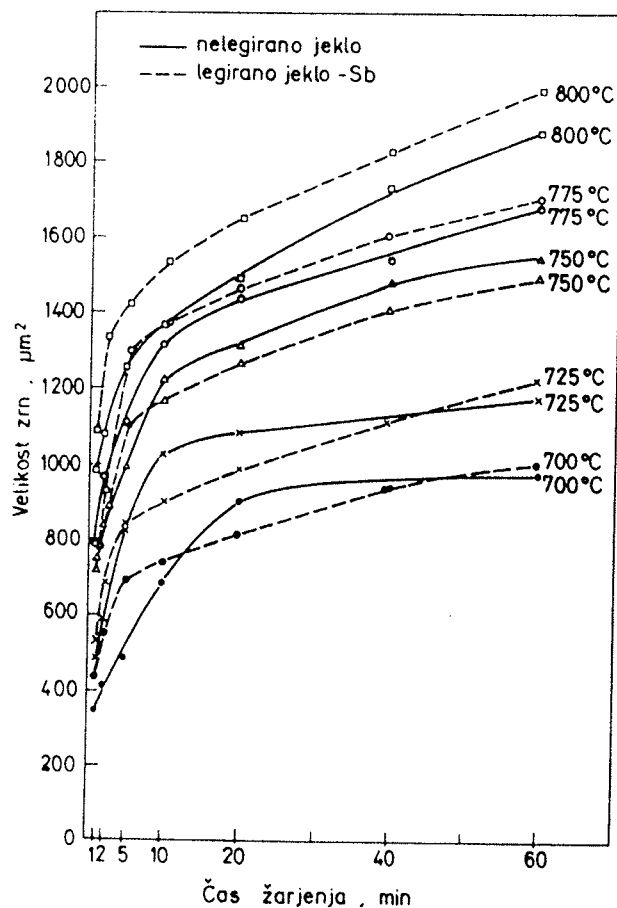


Slika 3: AES spektri površine neorientirane elektro pločevine z Augerjevimi vrhovi Fe (598eV, 651 eV in 703 eV), Sb (454 eV), C(272 eV), O(510 eV), P(120 eV), S(152 eV), Al(1396 eV) in Si(1616 eV) v segregirani plasti na površini pločevine po 20 minutah žarjenja pri temperaturi 550°C, po 60 minutah žarjenja pri 650, 700, 750 in 800°C ter po 10 minutah pri temperaturi 850°C.

pomeni  $c_s$ ,  $c_b$ - koncentraciji antimona na površini, oz. v masivnem materialu, D-difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu in t- čas; ocenili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije.

Aktivacijska energija difuzije antimona v siliciranem feritu je enaka 260 kJ/mol, frekvencijski faktor  $D_0$  smo izračunali iz enačbe, ki jo podaja Nishida (25):  $\ln D_0 = 9.3 \times 10^{-5} Q - 25.9$

Antimon segregira na površini neorientirane elektro pločevine v temperaturnem področju v katerem poteka tudi proces rekristalizacije, ki je ključen 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



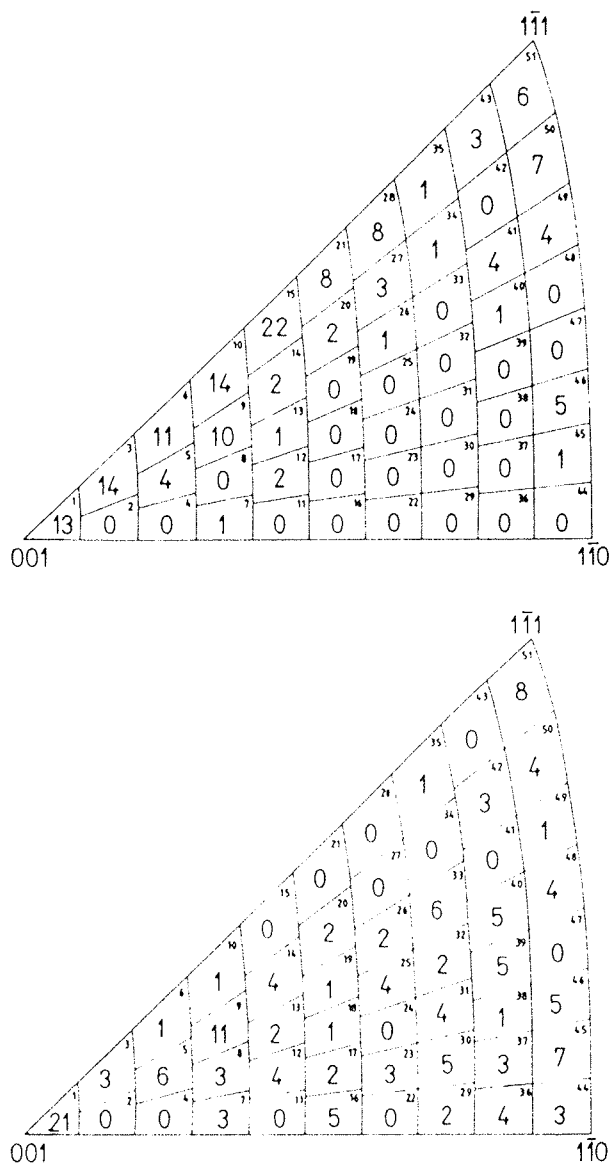
Slika 4: Odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za jekla z in brez antimona

do 800°C smo določili velikost rekristaliziranih zrn v obeh preiskovanih jeklih, slika 4.

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 dalj časa rast kali v deformiranem matriksu (16, 17, 26).

Z uporabo jedkala in postopka opisanega v referenci 27 smo dobili jedkalne figure, katerim smo s SEM posnetki v vrstičnem mikroskopu določili približno kristalografsko orientacijo zrn glede na smer valjanja v vzorcih jekel z in brez antimona, po žarjenju za rekristalizacijo, slika 5.

Iz slike 5 je razvidno, da je gostota zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100) veliko večja v jeklu mikrolegiranim z antimonom (b), kot v nelegiranem jeklu (a), kar potrjuje hipotezo ugodnega vpliva mikrolegiranja jekel za neorientirano elektro pločevino z antimonom.



Slika 5: Pozicije jedkalnih figur kristalnih zrn glede na pravokotno projekcijo v standardnem trikotniku a) za nelegirano jeklo b) za jeklo legirano z antimonom

## 5. ZAKLJUČEK

Določili smo kinetiko segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine pri temperaturah 650, 700, 750 in 800°C.

Antimon prične segregirati na površini neorientirane pločevine pri temperaturi 600°C z zaznavno hitrostjo.

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 upada.

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 ima za posledico znižanje vatnih izgub.

## 6. LITERATURA

1. G.Lyudkovski, P.K.Rastogi, M. Bala, Journal of Metals, 1 (1986) 18-26.
2. 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.
3. 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.
4. F.Vodopivec, F.Marinšek, M.Torkar, F.Grešovnik, B.Praček: Poročilo Metalurškega inštituta 88-034/I, Ljubljana 1988.
5. G. Lyudkovski, P.K.Rastogi, Metall. Trans. A, 15A (1984) 257.
6. F. Vodopivec, F.Marinšek: Poročilo Metalurškega inštituta 89-039/I, Ljubljana 1989.
7. H. Shimanaka, Y.Ito, K Matsumura, B.Fukuda, J.Mag.Mag.Mat. 26,57 (1982).
8. P.Marko, A.Solyom, V.Frič, J.Mag.Mag.Mat. 41,74 (1984).
9. R.Bol Edt., Soft Magnetic Materials, Siemens, Heyden & Son LTD, London 1978.
10. F.Vodopivec, F. Marinšek, D.Gnidovec, B.Praček, M.Jenko, J.Mag.Mag.Mat. 97, 281 (1991).
11. M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Žel. zbor.25, 3(1991).
12. M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Kovine,zlitine, tehnologije, 26, 1-2(1992) 201-204
13. M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, Vacuum 43 (1992) 449.
14. M.Jenko, F.Vodopivec, B.Praček, App. Surf. Sci. 70/71 (1993) 118-122
15. F.Vodopivec, M.Jenko, F.Marinšek, F.Grešovnik, Vacuum 43 (1992) 497.
16. F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije, 92-14 in 92-54/I, Ljubljana 1992
17. F.Vodopivec, M.Jenko, A.Rodič, B.Breskvar, Kinetics of Recrystallized Grain Growth in Fe-Si Steel, J.Magn.Magn.Mater (in print).
18. M.Wutz, A.Adam, W.Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden 1982.
19. L.E.Davis, N.C. Mac Donald, P.W.Palmbereg, G.E.Riach, R.E.Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie 1976.
20. S.Hofmann, Vacuum 40, 1/2, 9 (1990).
21. M.P.Seah, W.A. Dench, Surf.Interface Anal. 1,2 (1979).
22. J.Cranck, The Mathematics of diffusion, Claredon, Oxford 1967.

23. H.J.Grabke, ISIJ Intern. 129, 7,529 (1989).

24. G.Bruggeman, J.Roberts, J.Met. 20, 8, 54 (1968).

25. K.Nishida H.Murohashi, T.Yamamoto, Trans.Jpn.Inst.Met 20  
(1979) 269.

26. D.Steiner, M.Jenko, F.Vodopivec, L.Kosec, M.Godec, Kovine,  
zlitine tehnologije 27, 1-2 (1993) v tisku.

27. M.Godec, M.Jenko, M.Lovrečič, F.Vodopivec, L.Kosec, Kovine,  
zlitine, tehnologije 27, 1-2 (1993) v tisku.

*Doc.dr. Monika Jenko*  
*Prof.dr.Franc Vodopivec*

*Mag.Matjaž Godec*  
*Darja Steiner*  
*Inštitut za kovinske materiale in tehnologije,*  
*Lepi pot 11, 61001 Ljubljana*

*Borut Praček, dipl.ing.*  
*Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,*  
*Teslova 30, 61000 Ljubljana*

**Prispelo: 27.08.93**

**Sprejeto: 14.09.93**