

STANJE POVRŠINE IN MIKROSTRUKTURA TANKIH KOVINSKIH TRAKOV

Dr. Franc Vodopivec in dr. Monika Jenko, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61001 Ljubljana

Povzetek

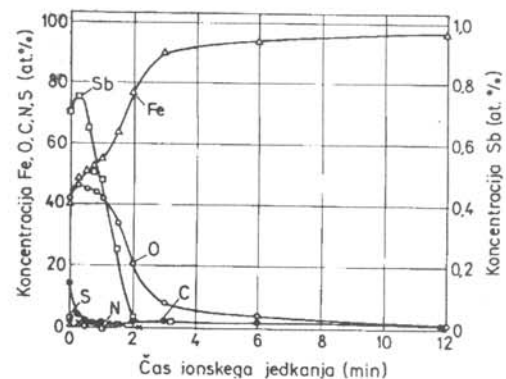
Z dodatkom okoli 0,05% antimona v jeklo z 1,87% Si za neorientirano elektropločevino se doseže izboljšanje teksture in zmanjšanje vatnih izgub. Med ključno termično obdelavo antimon segregira na površini pločevine. V delu se dokazuje, da je velikost zrn pri isti sestavi tem večja, čim debelejša je pločevina. Tekstura je najboljša pri najtanjši pločevini iz jekla z dodatkom antimona, enako velja za koercitivnost.

1. UVOD

Že pred približno 30 leti je skupina 30 raziskovalcev, ki jo je vodil J. Benard /1/, ugotovila, da se pri žarjenju mikromorfologija gladke površine jekla in bakra spreminja, če so ustvarjeni pogoji, da se nanjo adsorbirata kisik ali žveplo. Na spočetka gladki površini se razvijejo facete, ki po prostorski legi ustrezajo gosto posednim kristalnim ploskvam. Avtorji so pojav pripisali vplivu kemisorpcije kisika ali žvepla na površinsko energijo kovin. Ta vpliv je selektiven zato, ker so na kristalnih ploskvah mesta, kjer vgnezdjenje tujega atoma različno spremeni površinsko energijo. Z veliko poenostavitvijo bi lahko rekli, čim bolj vgnezdjenje tujega atoma zgladi relief površine na nivoju velikosti parametra kristalne mreže kovine, tem večje je zmanjšanje površinske energije kristalne ploskve. S tem postane ploskev bolj stabilna in raste ob pogoju, da je mobilnost atomov zadostna, torej da je kovina na primerni temperaturi. V večini kovinskih proizvodov je velikost zrn, ki sestavljajo mikrostrukturo, majhna v primerjavi z debelino proizvoda. V neorientiranih elektropločevinah pa je zaradi najmanjših vatnih izgub optimalna velikost zrn okoli 0,12 mm /2/. Če upoštevamo, da je debelina pločevine 0,35 ali 0,5 mm, je očitno, da ima lahko vsako peto zrno eno kristalno ploskev na površini pločevine in je torej vzporedna s to površino. Skupna energija tega zrna, ki je vsota volumnske in površinske energije, je zato odvisna tudi od proste energije kristalne ploskve na površini pločevine. V orientiranih elektropločevinah pa je velikost zrn celo najmanj desetkrat večja od debeline pločevine, zato komponenta površinske energije prevladuje v celotni energiji kristalnega zrna /3/.

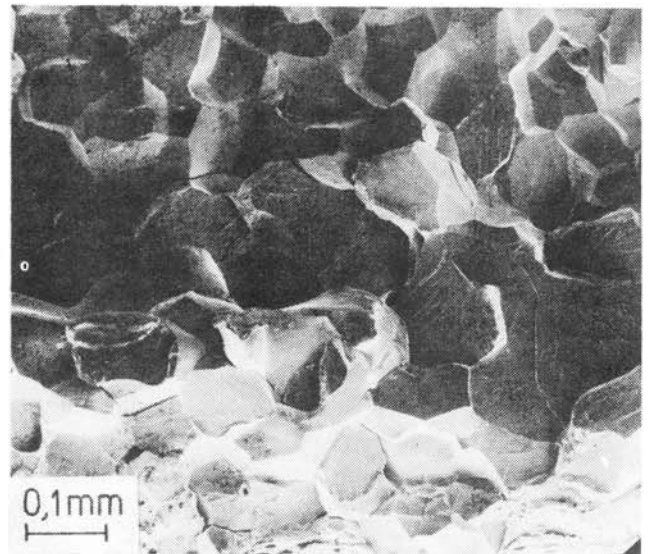
Če bi lahko v neorientirani elektropločevini selektivno zmanjšali površinsko energijo zrn, ki imajo na površini neko prostorsko lego, npr. tako, da se ploskev kocke (100) pokriva s površino pločevine, bi ta zrna postala stabilnejša in bi rastla na račun sosedov. Tako bi nastala magnetno mehka tekstura, ki pločevini zagotavlja najmanjšo koercitivnost, z njo pa tudi najmanjše vatne izgube pri spremembi smeri magnetnega polja.

Iz literature je znano, da se vatne izgube neorientirane elektro pločevine zmanjšajo, če jeklo legiramo z majhno količino antimona ali kositra /4,5,6,7,8/. Oba elementa sta površinsko aktivna in med žarjenjem pločevine za rekristalizacijo in razogljichenje segregirata po mejah kristalnih zrn. Na sliki 1 je prikazan profil



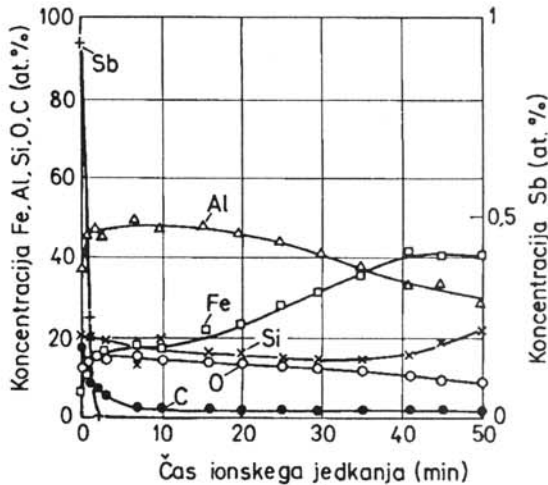
Sl. 1: AES profilni diagram porazdelitve nekaterih elementov v globino površine preloma na sl. 2. Po ref. 9.

porazdelitve antimona, posnet z Augerjevim spektrometrom na vzorcu 2,5 mm traka, ki je bil žarjen 2 uri pri 850°C, gašen in nato prelomljen z upogibom po ohladitvi v tekočem dušiku. Slika 2 nam prikazuje



Sl. 2: Pretežno interkristalna površina preloma na vzorcu 2,5 mm debele pločevine iz jekla z 0,047% Sb, ki je bil žarjen 2 uri pri 850°C, gašen, ohlajen v tekočem dušiku in prelomljen z upogibom. (Povečava: 100x).

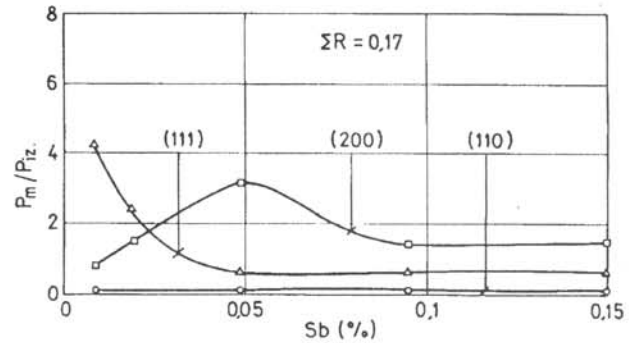
pretežno interkristalno površino na istem vzorcu jekla. Očitno je interkristalna segregacija precej izrazita in je omejena na plast z debelino največ nekaj atomov. Na sl. 1 izgleda globlja zato, ker je posneta na reliefni površini, s katere ionsko jedkanje ne odnaša plast za plastjo atomov enakomerno na vseh površinah vseh zrn. Poleg antimona segregirajo po kristalnih mejah še drugi elementi. Na sliki 3 je prikazana segregacija antimona na površini vzorca podobnega jekla, ki je bilo izvaljano v trak z debelino 0.5 mm, nato pa žarjeno 2 uri pri 850°C v suhem vodiku. Na površini najdemo



Sl. 3: AES profilni diagram porazdelitve nekaterih elementov ob površini neorientirane elektro pločevine z 1,87% Si in 0,052% Sb, ki je bila žarjena 2 uri pri 850°C v suhem vodiku. Po ref. 10.

segregacijo, ki je po velikosti in globini podobna tisti na kristalnih mejah. Na sliki 4 je prikazana odvisnost gostote polov za kristalna zrna, ki imajo izbrane kristalne ploskve v ravnini pločevine, v odvisnosti od vsebnosti antimona v jeklu po 2 urah žarjenja 0.5 mm debelih trakov, v vlažnem vodiku pri 850°C zaradi razogljichenja in rekristalizacije. Predornost rentgenskih žarkov, s katerimi je bila izvršena analiza, je pod 0.1mm. Zato predstavlja slika 4 gostoto polov v površinski plasti jekla z debelino največ nekaj zrn. Iz slike je razvidno, da vsebnost antimona v jeklu ne vpliva na gostoto (110) polov, da se gostota (111) polov zmanjša od največje, pri najnižjem antimonu, na neko konstantno vrednost pri cca. 0.05% Sb. Prav pri tej vsebnosti antimona pa je največja gostota polov (100) magnetno mehkih kristalnih zrn. Vatne izgube so bile najmanjše prav pri tej vsebnosti antimona v jeklu /9/.

Pazljiva analiza naših eksperimentalnih izsledkov in podatkov iz literature nas je pripeljala do sklepa, da je vpliv antimona na teksturo in vatne izgube v zvezi z njegovo segregacijo. Pri tem je bazičen vpliv segregacije na površini pločevine oziroma na kristalni ploskvi zrn, ki leži na tej površini, ne pa segregacija na kristalnih mejah, ki ležijo znotraj pločevine /11/. Po naši hipotezi površinska segregacija antimona selektivno zniža površinsko energijo, z njo pa tudi stabilnost zrn, ki imajo eno ploskev na površini pločevine.



Sl. 4: Odvisnost med gostoto polov kristalnih zrn s ploskvami (200), (110) in (111) v ravnini pločevine in vsebnostjo antimona v jeklu. Pločevina z debelino 0,5 mm je bila žarjena za razogljichenje in rekristalizacijo 2 uri pri 850°C. Po ref. 9.

Pri določeni stopnji segregacije je njen vpliv zelo selektiven in najbolj zmanjša površinsko energijo zrn z magnetno mehko lego (100), zato ta zrna hitreje rastejo, so večja ali jih je več in zato je koercitivnost pločevine manjša. Pri večji vsebnosti antimona je segregacija večja, vse površine so nasičene, selektivne rasti ni več.

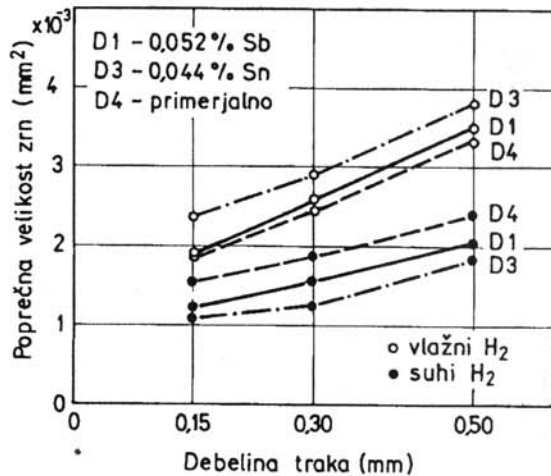
Na voljo nimamo inštrumentacije, s katero bi direktno preverili utemeljenost te razlage, zato smo se odločili, da jo preverimo na indirektnen način. Rezultate tega dela predstavljamo v tem sestavku.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

V laboratorijski peči smo iz istih surovin pripravili vrsto jekel, primerjalno in jekla z dodatki antimona in kositra, ki sta, kot je bilo že omenjeno, površinsko aktivna. Bloke s presekom 60 x 60 mm smo vroče izvaljali v trak z debelino 2.5 mm, odstranili škajo, hladno izvaljali na debelino 1.6 mm, žarili za rekristalizacijo, jih nato izvaljali na debeline 0.5, 0.3 in 0.2 mm. Tega smo žarili za popravo pri 600°C in izvaljali na debelino 0.15 mm. Nato smo vse vzorce trakov žarili 2 uri pri 850°C in v njih določili velikost zrn, koercitivnost in v nekaj primerih tudi teksturo. Žarjenje je bilo izvršeno v dveh atmosferah: v vlažnem vodiku, kar je imelo za posledico razogljichenje vseh vzorcev na 0.002% C in rekristalizacijo, ter v suhem vodiku, kjer je prišlo le do rekristalizacije, vsebnost ogljika pa je ostala na nivoju 0.02%, torej 10-krat večja.

3. REZULTATI

Na sliki 5 je prikazana odvisnost med debelino traka in velikostjo zrn za vsa tri jekla. Pri vseh treh je zelo jasna in nekoliko presenetljiva ugotovitev, da je velikost zrn tem večja, čim debelejša je pločevina. Kot se je pričakovalo, so v povprečju zrna mnogo večja v pločevinah, kjer se je med žarjenjem izvršilo razogljichenje in

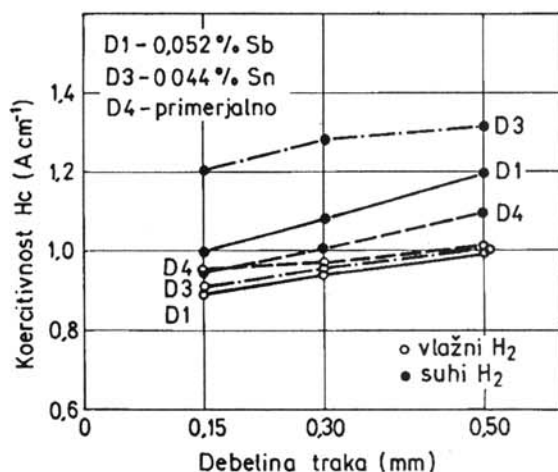


Sl. 5: Odvisnost med debelino pločevine in velikostjo zrn za primerjalno in za jekli, legirani z antimonom in kositrom po žarjenju v suhem in v vlažnem vodiku.

rekristalizacija, kot če se je izvršila samo rekristalizacija.

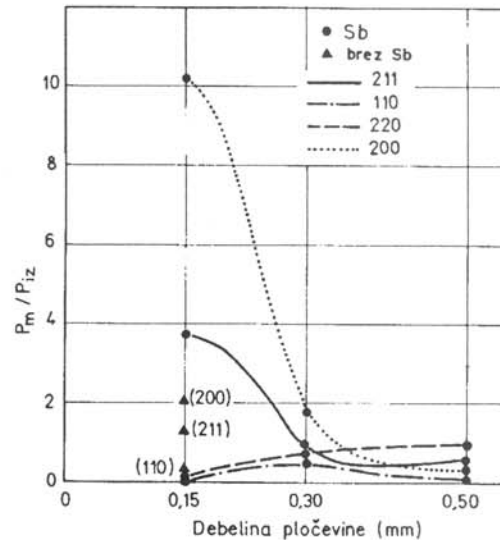
Žarjenje pločevin je trajalo dve uri pri 850°C, kar je cca. 150°C nad temperaturo rekristalizacije te vrste jekel [12]. Zato smatramo, da sta bila trajanje in temperatura žarjenja zadostna, da so zrna dosegla naravno velikost, ki je funkcija vsebnosti ogljika, odvisna pa je tudi od vsebnosti površinsko aktivnih elementov. Res, da zaključne stopnje hladne deformacije niso bile pri vseh pločevinah enake, saj so bile 68.7% pri 0.5 mm pločevini, 81.2% pri 0.3 mm in 90.6% pri 0.15 mm pločevini. Zato bi lahko bile razlike v velikosti zrn tudi v zvezi z različno stopnjo hladne deformacije. V bodočnosti se bo to možnost preverilo ter definitivno opredelilo, ali je res velikost zrn pri določeni sestavi jekla odvisna od debeline pločevine.

Na sliki 6 je prikazana odvisnost med koercitivnostjo in debelino pločevin. Po obeh žarjenjih raste z debelino pločevine in je mnogo večja po žarjenju v suhem vodiku, torej v nerazogljčenem jeklu. Razlaga



Sl. 6: Odvisnost med debelino pločevine in koercitivno silo za vzorec na sl. 5.

te razlike je enostavna. V nerazogljčenem jeklu je ogljik vezan v cementitnih precipitatih, ki zavirajo sukanje smeri magnetenja elementarnih Weissovih domen. Na sliki 7 je prikazana odvisnost med debelino pločevine in gostoto polov za zrna z različno prostorsko lego v ravnini pločevine. V pločevini, legirani z antimonom, raste gostota polov (200) zrn od največje



Sl. 7: Odvisnost med debelino pločevine in gostoto polov (200), (220) in (211) za nekatere vzorce na sl. 5.

do najmanjše debeline, pri kateri je cca. 30-krat večja. Podoben je vpliv pločevine na gostoto polov zrn z lego (212), vendar je relativna gostota polov teh zrn mnogo manjša. Najmanjša je gostota polov (220) zrn, kjer se kaže tudi nasproten vpliv debeline pločevine. Eksperimentalni izsledki kažejo, da se z debelino pločevine enake sestave spreminjajo velikosti zrn, koercitivnost in tekstura, iz česar lahko zanesljivo sklepamo, da delež in stanje površine v celotni masi kovine vpliva na vse dejavnike, ki so povezani z mikrostrukturo. O povezavi med velikostjo zrn in debelino pločevine bomo govorili, ko bo s ponovnim poskusom potrjeno, da je pri enaki sestavi velikost zrn zanesljivo tudi funkcija debeline pločevine. Poskusimo sedaj razložiti povezavo med debelino pločevine in teksturo pri trakovih iz istega jekla, ki posredno razlaga tudi vpliv debeline na koercitivnost. Najprej velja poudariti, da se je pri tem delu ponovno potrdilo, da je v pločevini iz jekla z dodatkom okoli 0.05% Sb gostota polov kristalnih zrn z lego (100) v ravnini pločevine večja kot v enako debeli in enako termično obdelani pločevini iz jekla brez dodatka antimona. Velikost zrn je izražena kot povprečna ploščina (S). Predpostavimo, da so zrna pravilni šesterkotniki. Zanje velja, da je razmerje med ploščino in premerom opisanega kroga (D), ki je neke vrste maksimalna linearna velikost zrn $S/R^2 = 2.598$ (13). Iz tega izraza izračunamo, da je pri povprečni ploščini zrn 0.0019 mm^2 v 0.15 mm pločevini iz jekla z antimonom linearna velikost zrn povprečno 0.027 mm , v 0.5 mm pločevini iz istega jekla pa je povprečna linearna velikost zrn 0.037 mm . V 0.15 mm pločevini je povprečno na preseku $0.15/0.027 = 5.55$ zrn, od

katerih sta dve (torej 36%) taki, ki imata na površini pločevine eno ploskev. V 0.5 mm pločevini je na preseku $0.5/0.037 = 13.5$ zrn, od katerih imata spet dve eno ploskev na površini, torej 14.8%. Pri enakih drugih pogojih upošteva analiza v difraktometru v 0.15 mm pločevini 2.43-krat več zrn z eno ploskvijo na površini kot v 0.5 mm pločevini. To se ujema z razlago, da segregacija na površini pospešuje rast zrn z lego (100) v ravnini pločevine. Vendar pa je razmerje gostote polov mnogo večje od razmerja deleža zrn z eno ploskvijo na površini pločevine. Iz tega sklepamo, da obstaja pri manjši debelini še en mehanizem, ki opravlja dve vlogi: zavira splošno rast zrn in je pri tem manj učinkovit pri preprečevanju rasti zrn s ploskvijo (100) v ravnini pločevine. Ta mehanizem je potrebno še opredeliti, mogoče je vezan na notranjo oksidacijo, ki nastane v zelo tankem sloju površine pri žarjenju v vlažnem vodiku in ki je lahko vplivna v fazi nastanka kali za rekristalizacijo in v fazi rasti teh kali.

4. SKLEPI

V laboratoriju so bila izdelana jekla z dodatki antimona in kositra in primerjalno jeklo, vse iz istih surovin. Jekla so bila hladno in toplo izvaljana v trakove z debelino 0.5, 0.3 in 0.15 mm, žarjena za rekristalizacijo in razogljčenje v vlažnem in v suhem vodiku. Na tako pripravljenih pločevinah so bile izmerjene velikost zrn, koercitivnost in tekstura. Rezultati nam kažejo, da:

- pri enaki sestavi in termični obdelavi raste velikost zrn proporcionalno z debelino pločevine, npr. pri jeklu brez dodatkov je povprečna velikost zrn v 0.15 mm pločevini $1.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$, v 0.5 mm pločevini $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$.
- Velikost zrn je po enaki termični obdelavi najmanjša v primerjalnem jeklu brez dodatkov. Iz tega sklepamo, da interkristalna segregacija antimona in kositra ne zavira, nasprotno, celo malo olajša proces rasti rekristaliziranih zrn. Ta sklep potrjuje hipotezo, da je segregacija omejena samo na interkristalno površino zrn, podobno kot je bilo ugotovljeno za segregacijo fosforja /14/.

- Koercitivnost je mnogo manjša v razogljčenem jeklu, torej po žarjenju v vlažnem vodiku, in v vseh primerih raste z debelino pločevine. Koercitivnost je manjša v jeklu z dodatki antimona in kositra kot v primerjalnem jeklu.
- Pri enaki sestavi jekla se z debelino pločevine močno spreminja tekstura, in sicer tako, da narašča najmočneje delež zrn, ki imajo prostorsko lego, kjer se kristalna ploskev (100) ujema s pločevino površine.
- Na osnovi sedanjih empiričnih izsledkov še ni mogoče postaviti konsistentne hipoteze, ki bi razložila povezanost velikosti zrn z debelino pločevine pri enaki sestavi in termični obdelavi jekla.

VIRI

- /1/ J. Benard: L'Oxydation des Metaux; Gauthier-Villard, Paris, 1962
- /2/ H. Shimanaka, J. Ito, K. Matsumma in K. Fukuda: Journal of Magnet. and Magn. Mat., 26, 1982, 57-64
- /3/ F. Vodopivec in F. Marinšek: Orientirana elektropločevina, poročilo MIL 89-039, 1989
- /4/ G. Lyudkovsky in P.K. Rastogi: Metallurgical Transactions 15A, 1984, 257-260
- /5/ H. Shimanaka, T. Irie, K. Matsumura in H. Nakamura: Journal of Magnet. and Magn. Mat., 19, 1980, 63-64
- /6/ H.C. Fiedler: Ibidem, 26, 1982, 22-24
- /7/ P. Marko, A. Šolyon in V. Frič: Ibidem, 41, 1984, 7-10
- /8/ V. Frič, J. Janok in A. Šolyon: Hutnicke Listy, 1983, st. 7, 480-484
- /9/ F. Vodopivec, F. Marinšek, M. Torkar, F. Grešovnik in B.M. Praček: Poročilo MIL 88-034/I, 1988
- /10/ M. Jenko, F. Vodopivec, F. Grešovnik, B. Praček in M. Kern: Poročilo MIL, 90-003, 1990
- /11/ F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, D. Gnidovec, B. Praček in M. Jenko: Journal of Magnet. and Magn. Mat. (v tisku)
- /12/ F. Vodopivec in F. Marinšek, F. Grešovnik in O. Kurner: Železarski Zbornik, 21, 1987, 29-37
- /13/ I.H. Bronštejn in K.A. Semendjajev: Spravodčnik po matematike, Zal. Nauka, Moskva, 1964, str. 168
- /14/ L. Erhart in H.J. Grabke: Žel. Zbornik, 15, 1981, 149-153

Seznam nekaterih novih knjig s področja vakuumske tehnike in tehnologij

High-vacuum Technology-A Practical Guide,
Marsbed H. Hablani, Marcel Dekker, New York, 1990. ISBN 0-8247-8197-x, 410 strani.

High Vacuum Techniques for Chemical Syntheses and Measurements,
P.H. Plesch, Cambridge University Press, Cambridge, 1989. ISBN 0 521 25756 5, 167 strani.

Cryopumping theory and practice,
Rene A. Haefer; prevod iz nemščine (naslov knjige v originalu: Kryo-Vakuum-technik, Springer, 1981), Oxford University Press, Oxford, 1989, ISBN 0-19-854812-5, 435 strani.

Semiconducting Thin Films of A^{II}B^{VI} Compounds,
S. Ignatowicz in A. Kobendza, Ellis Horwood, Halsted Press: division of Wiley, Chichester, ISBN 0-85312-544-9 (Ellis Horwood), ISBN 0-470-21377-9 (Halsted Press), 1990, 420 strani.

Basic vacuum technology,
A Chambers, R.K. Fitch in B.S. Halliday, Adam Hilger, IOP Publishing Ltd, Bristol, 1989. ISBN 0 85274 128 6, 166 strani.

Atomic and molecular beam methods,
vol 1, G. Scoles, D. Bassi, U. Buck in D. Laine (uredniki), Oxford University Press, New York, 1988, ISBN 0-19-504280-8, 721 strani,

Theory and practice of vacuum technology,
M. Wutz, H. Adam in W. Walcher, Fried. Vieweg, Braunschweig, 1989 (knjigo prodaja založba Wiley), ISBN 3-528-08908-3, 667 strani.

Modern Vacuum Practice,
N.S. Harris, McGraw-Hill, ISBN 0-07-7070992-2, 315 strani.

A User's Guide to Vacuum Technology,
J.F. O'Hanlon, John Wiley & Sons, New York, 1989, druga izdaja, 481 strani.