

HRAES-RAZISKAVE HERCINITA NA POVRŠINI ZLITINE FeSiAl

HRAES ANALYSIS OF HERCYNITE ON THE SURFACE OF AN FeSiAl ALLOY

Nataša Lipovšek¹, Monika Jenko¹, Bojan Breskvar¹, Blaženko Koroušič¹,
Ladislav Kosec², Vasilij Prešern³

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

²OMM, NTF, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

³ACRONI d.o.o., Cesta Borisa Kidriča 44, 4270 Jesenice, Slovenija

natasalipovsek@imt.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-01-18

Študirali smo sestavo oksidne plasti na površini visoko legirane neorientirane elektro pločevine med razogljčenjem. Vzorci smo žarili v plinski mešanici vodika in vodne pare pri temperaturi 970 °C, 5 minut, pri različnih vsebnostih vodne pare. Oksidno plast smo analizirali z metodami elektronske spektroskopije in ugotovili, da je porozna oksidna plast Fe₃O₄, kompaktna pa FeAl₂O₄ oziroma hercinit. Izdelali smo sintetični hercinit, ki nam je rabil kot standard za HRAES- in XPS-raziskave.

Ključne besede: zlitina FeSiAl, razogljčenje, oksidna plast, hercinit

We have studied the oxide layer growth and its chemical composition during the decarburization process for a FeSiAl alloy. The samples were annealed in a gas mixture of H₂ and N₂ with different oxygen potential at 970 °C for 5 minutes. The oxide layer was studied by using different electron spectroscopy techniques. We found that the oxide layer was a mixture of porous Fe₃O₄ and compact FeAl₂O₄ (hercynite). A synthetic hercynite standard was prepared for XPS and HRAES measurements.

Key words: FeSiAl alloy, decarburization, oxide layer, hercynite

1 UVOD

O izdelavi neorientirane elektro pločevine (zlitine FeSiAl) obstaja vrsta publikacij različnih avtorjev, ki si prizadevajo dobiti optimalne električne in magnetne lastnosti neorientirane elektro pločevine z nizkimi proizvodnimi stroški izdelave.

Najpomembnejši proces izdelave je razogljčenje v vlažni atmosferi. Elektro pločevina doseže primerne magnetne lastnosti šele potem, ko z razogljčenjem zmanjšamo koncentracijo ogljika. Med žarjenjem v plinski mešanici vodika, dušika in vodne pare ogljik na površini oksidira v CO in CO₂. Površina neorientirane elektro pločevine se med razogljčenjem oksidira in nastane oksidna plast. Mehanizem razogljčenja poteka v dveh delih: preko temperaturno odvisne difuzije ogljika in kemijskih reakcij na površini. Koncentracija ogljika v elektro pločevinah mora biti manjša od 0,002 mas. % C za zahtevane magnetne lastnosti.

2 EKSPETIMENTALNO DELO

Analizirali smo vzorce iz nerazogljčene elektro pločevine, izdelane iz silicijevega jekla po postopku VOD. Jeklo je bilo ulito v slabe, vroče izvaljano do končne debeline 2,4 mm ter hladno izvaljano do končne debeline 0,5 mm s približno 80-odstotno stopnjo deformacije. Iz pločevine smo izrezali vzorce dimenzij 90 × 20 × 0,5 mm in jih žarili 5 min v plinski mešanici

vlažnega vodika in dušika H₂ : N₂ = 30 : 70. Potek razogljčenja in nastanek oksidnih plasti smo spremljali pri temperaturi 970 °C. Sproti smo kontrolirali temperaturo rosišča plinske mešanice. Primerjali smo nastanek oksidnih plasti pri različnih temperaturah rosišča v plinskih mešanicah. **Tabela 1** prikazuje razmere pri žarjenju.

Tabela 1: Oznaka vzorcev in temperatura žarjenja

Table 1: Number of samples and annealing temperature

Oznaka vzorca	Temperatura (°C)	Razmerje plinov	p(H ₂ O)/p(H ₂)	Čas žarjenja (min)
A	970	H ₂ : N ₂ = 30 : 70	0,07	5
B	970	H ₂ : N ₂ = 30 : 70	0,12	5

Izdelali smo sintetični hercinit (FeAl₂O₄). Komponenti za izdelavo sta bili železov oksid (99,9 mas. % FeO) in aluminijev oksid (99,2 mas. % α - Al₂O₃). Prah železovega oksida smo zdrobili v terilnici Al₂O₃ do velikosti zrn nekaj mikrometrov in ga v mešalniku homogenizirali v razmerju 58,66 mas. % Al₂O₃ in 41,34 mas. % FeO. Mešanico prahov smo enostransko stisnili v orodju s tlakom 150 kN v tableto premera 12 mm. Tableto smo sintrali na temperaturi 1300 °C 48 ur v vakuumu pri tlaku 2 · 10⁻⁵ mbar.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Analiza sintetičnega hercinita z metodo rentgenskega uklona

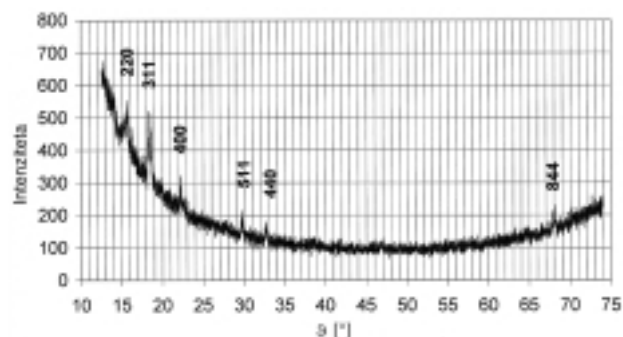
Sintetični hercinit smo identificirali z metodo rentgenskega uklona v Seemann - Bohlinovi geometriji. Izmerjeni spekter sintetičnega hercinita prikazuje **slika 1**.

3.2 Analiza naravnega hercinita z metodo rentgenskega uklona

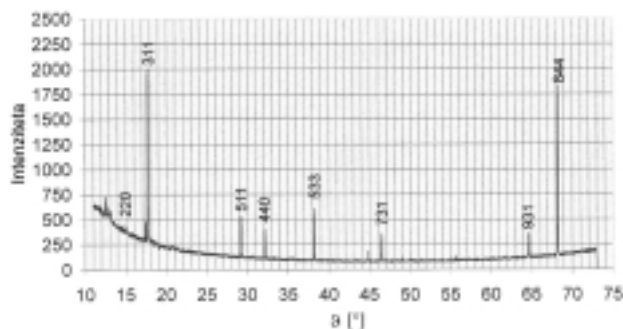
Za kvantitativno analizo s HRAES- in XPS-metodama oksidnih plasti, ki so nastale med žarjenjem za razogljčenje in rekristalizacijo neorientiranih elektropločevin, potrebujemo standardne podatke s točno določeno sestavo in kristalno strukturo, poleg podatkov, navedenih v strokovni literaturi. Za vse okside, ki lahko nastanejo na površini med razogljčenjem, je bilo na voljo dovolj podatkov, razen za hercinit. Sintetični hercinit smo primerjali z naravnim, vendar ga v naravi težko najdemo. Strukturo naravnega in sintetičnega hercinita smo določili z XRD metodo. Strukturo naravnega minerala sintetičnega hercinita prikazuje **slika 2**.

3.3 Karakterizacija oksidnih plasti

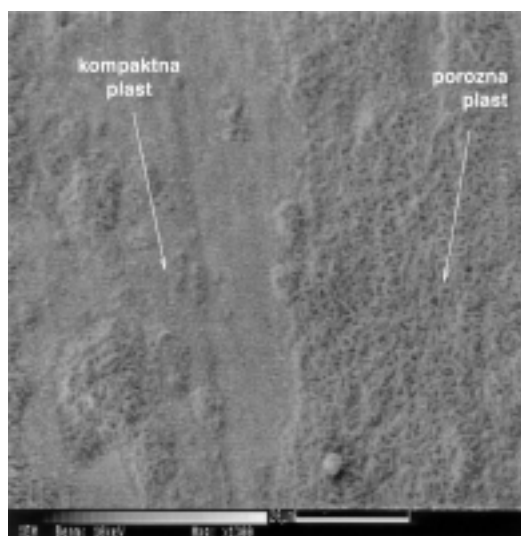
Raziskali smo oksidne plasti pri vzorcih, ki so nastale med žarjenjem pri temperaturi 970 °C, pri različnih temperaturah rosišča plinske mešanice (20 in 55 °C) in



Slika 1: XRD-spekter sintetičnega hercinita
Figure 1: XRD spectra of synthetic hercynite



Slika 2: XRD-spekter naravnega minerala hercinita
Figure 2: XRD spectra of mineral hercynite



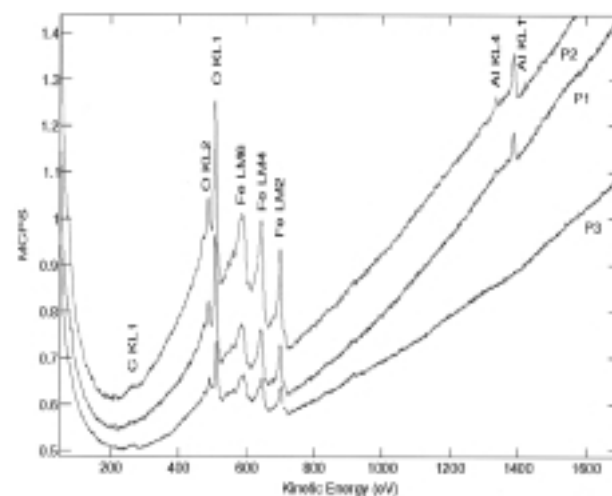
Slika 3: Oksidna plast na vzorcu A; povečava 1300-krat (SEM)
Figure 3: Oxide layer on sample A, 1300×, (SEM)

pri enako dolgem času žarjenja (5 minut). Pri vseh treh vzorcih smo opazili hercinit.

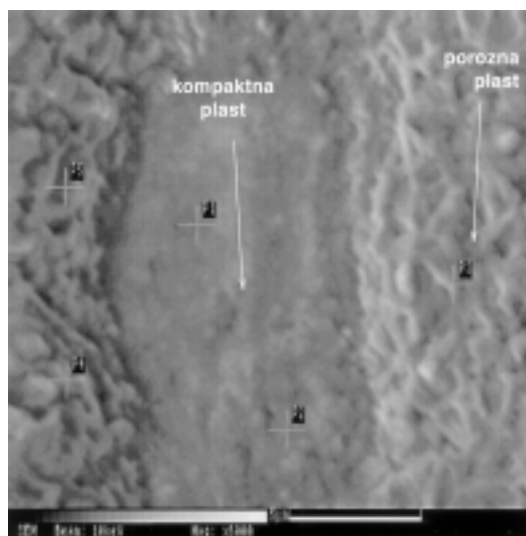
Slika 3 prikazuje posnetek oksidne plasti, ki je nastala na vzorcu A med žarjenjem na temperaturi 970 °C v plinski mešanici $H_2 : N_2 = 30 : 70$, pri temperaturi rosišča 20 °C in času žarjenja 5 minut. Na sliki opazimo nastanek porozne in kompaktne oksidne plasti. Debelina oksidne plasti pri vzorcu A je okoli 0,5 μm.

HRAES-spektri v točkah P₁, P₂ in P₃ so prikazani na **sliki 4**. V točkah P₁ in P₂ smo določili hercinit ($FeAl_2O_4$), v točki P₃ pa Fe_3O_4 .

Na **sliki 5** je posnetek oksidne plasti na vzorcu B, ki je nastala med žarjenjem na temperaturi 970 °C v plinski mešanici $H_2 : N_2 = 30 : 70$, pri temperaturi rosišča 55 °C in času žarjenja 5 minut. Na sliki opazimo nastanek



Slika 4: HRAES-spektri vzorca A, posneti v točkah P₁, P₂ in P₃
Figure 4: HRAES spectra of oxide layer on sample A, measured at positions P₁, P₂ and P₃



Slika 5: Oksidna plast na vzorcu B in točke, v katerih je bila narejena HRAES-analiza; povečava 6000-krat (SEM)

Figure 5: Oxide layer on sample B, and positions of HRAES analysis, 6000×, (SEM)

porozne in kompaktne oksidne plasti. Debelina oksidne plasti pri vzorcu B je okoli 2 μm .

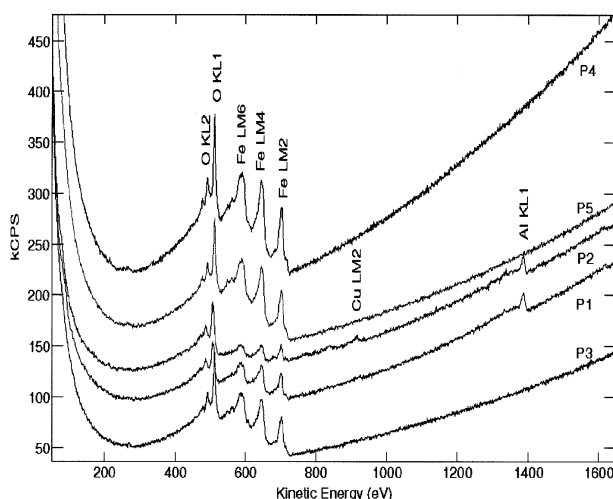
Slika 6 prikazuje točke od P₁ do P₅, kjer so bili posneti HRAES-spektri. V točkah P₁ in P₂ smo ugotovili hercinit (FeAl_2O_4), v drugih pa Fe_3O_4 .

4 SKLEPI

Raziskali smo oksidne plasti, ki nastanejo med žarjenjem neorientirane elektroplöčevine za razogljíčenje in rekristalizacijo v vlažni plinski mešanici vodika in dušika. Nastalo oksidno plast smo analizirali z metodami za analizo površin, kot so: HRAES, SAM, SEM in XPS. Največja težava je bila analizirati kompaktno oksidno plast, kjer se je pojavil hercinit. Njegovo prisotnost smo težko potrdili, saj nam ni bilo v literaturi na voljo dovolj podatkov, ki bi jih lahko uporabili za HRAES- in XPS-analizo.

Izdelali smo standard sintetičnega hercinita in ga z XRD-meritvami potrdili. Z mednarodnim sodelovanjem smo dobili vzorec naravnega minerala hercinita in ga prav tako pregledali z XRD-meritvami. Oba standarda smo uporabili za določitev hercinita v nastalih oksidnih plasteh.

Podrobno smo preiskali nastale oksidne plasti pri temperaturi 970 °C, pri različnih temperaturah rosišča plinske mešanice (20 in 55 °C) in pri enako dolgem času žarjenja (5 minut). Ugotovili smo, da pri tej temperaturi žarjenja in obeh temperaturah plinske mešanice nastaja pretežno porozna oksidna plast, na nekaterih mestih pa je ta plast kompaktna.



Slika 6: HRAES-spektri vzorca B, posneti v točkah od P₁ do P₅

Figure 6: HRAES spectra of oxide layer on sample B, measured at positions from P₁ to P₅

Rezultati raziskav so pokazali, da je porozna oksidna plast Fe_3O_4 . Pri teh vzorcih nismo ugotovili hercinita. V jeklu, legiranem z aluminijem, lahko nastaja na površini hercinit (FeAl_2O_4). Kompaktno oksidno plast sestavlja hercinit, ki smo ga dokazali z HRAES- in XPS-metodama za analizo površin trdnih snovi. Kompaktna oksidna plast preprečuje nadaljnje razogljíčenje, izhajajoči CO oziroma CO_2 pa povzroči razpoke in luščenje plasti.

5 LITERATURA

- M. Jenko, B. Koroušić, Dj. Mandrino, V. Prešem, HRAES Study of Oxide Scale Formation by Decarburization of Non-oriented Electrical Steel Sheets, *Vacuum*, 57 (2000), 295-305
- M. Jenko, J. Fine, Dj. Mandrino, Effects of Selenium Surface Segregation on the Texture of a Selenium-doped FeSi Alloy, *Surface and Interface Analysis*, 30 (2000), 350-353
- D. Steiner Petrovič, M. Jenko, V. Gontarev, H. J. Grabke, Decarburization Mechanism of Fe-Si-Al Alloy with Antimony Addition, *Kovine Zlitine Tehnologije*, 32 (1998) 6, 493-495
- JCPDS, International Center for Diffraction data, Swarthmore, (1982), 3-894, 453
- D. Briggs and M. Seah, Empirically Driven Atomic Sensitivity Factors for XPS, *Practical Surface Analysis*, Second Edition, 1990, 1, 635-650
- D. Brion, Etude par spectroscopie de Photoelectrons de la Degradation Superficielle de FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS et PbS a L'Air et dans L'Eau, *Application of Surface Science*, 5 (1980) 133-152
- A. M. Beccaria, G. Poggi, G. Castello, Influence of Passive Film Composition and Sea Water Pressure on Resistance to Localised Corrosion of Some Stainless Steels in Sea Water, *British Corrosion Journal*, 30 (1995), 283-387
- M. P. Seah, W. A. Dench, Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Path Solids, *Surface and Interface Analysis*, 1 (1979) 1, 2-11
- V. Marinković, *Mejne površine*, Univerza v Ljubljani, 1999, 29-33
- Metals Handbook*, Vol. 8, Ninth Edition, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987, 549-555