

UPORABA POVRŠINSKE ANALITSKE TEHNIKE HRAES PRI RAZISKAVAH JEKEL

USE OF SURFACE ANALYTICAL TECHNIQUE HRAES IN STEEL INDUSTRY

Monika Jenko, Djordje Mandrino

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

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-05-11

Površinsko analitsko tehniko HRAES (High Resolution Auger Electron Spectroscopy - visokoločljiva spektroskopija na Augerjeve elektrone) smo prvič v svetu uporabili v jeklarstvu za raziskave vključkov v kontinuirno litih gredicah konstrukcijskih jekel s povečanim deležem žvepla in aluminija. Prikazan je primer kemijske sestave vključkov in porazdelitev Ca, S in O v njih.

V zlitini Fe-C-Ti smo z metodo HRAES dokazali obstoj karbidnih precipitativ Ti, ki tvorijo v konstrukcijskih jeklih pasti za vodik.

Ključne besede: konstrukcijska jekla s povišano vsebnostjo žvepla, kontinuirno lite gredice, vključki, površina, karakterizacija karbidnih precipitativ, HRAES, SAM, SEM

Surface analytical technique High Resolution Auger Electron Spectroscopy (HRAES) was used to study the inclusions in steel with higher content of sulfur and aluminium. For the first time in steel industry the chemical composition and distribution of Ca, S and O in the inclusions were shown.

Ti carbide precipitates were determined in the alloy Fe-C-Ti using HRAES surface analytical technique.

Key words: resulfurized steel, continuous casting billets, inclusions, surfaces, characterization of carbide precipitates, HRAES, SAM, SEM

1 UVOD

Znaten prispevek k razvoju modernih kovinskih materialov v zadnjih tridesetih letih je bil dan s karakterizacijo trdih kovinskih površin, predvsem z uporabo površinske analitske tehnike AES (spektroskopije na Augerjeve elektrone)¹⁻³. Področja raziskav zajemajo korozijo, oksidacijo, naogljčenje, razogljčenje, spajkanje, sintranje, metalurgijo prahov, rekristalizacijo, obrabo kot tudi široko področje fizikalno kemijskih pojavov na mejah zrn in faz v monofaznih, binarnih, kompleksnih zlitinah in kompozitih⁴⁻⁷.

Sodoben razvoj AES v HRAES (High Resolution AES), t.j. tehnike z visoko prostorsko ločljivostjo, je omogočil uporabo le-te tudi v jeklarstvu za kvantitativno kemijsko analizo ultratankih segregiranih plasti ter vključkov in karbidnih precipitativ.

V članku sta prikazana dva primera uporabe tehnike HRAES pri raziskavah jekel:

1. karakterizacija nekovinskih vključkov v kontinuirno litih gredicah konstrukcijskega jekla s povečanim deležem S in Al
2. karakterizacija karbidnih precipitativ v zlitini Fe-Ti-C

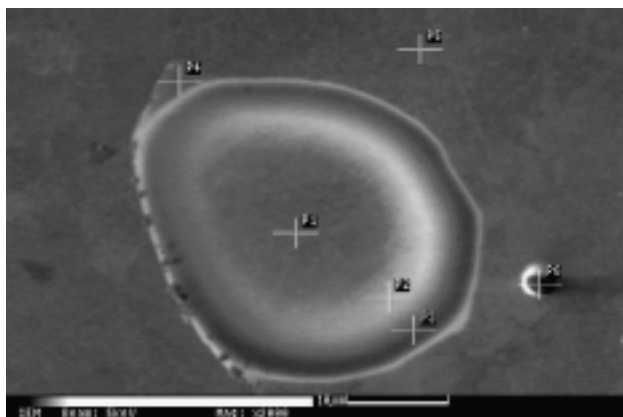
2 EKSPERIMENTALNO DELO

Za HRAES-raziskave smo uporabili spektrometer Microlab 310-F proizvajalca VG-Scientific, ki je opremljen s sektorskim sferičnim analizatorjem (SSA -

Sector Spherical Analyzer) in elektronsko puško na poljsko emisijo. Ta omogoča analizo delcev velikosti 10 nm pri elektronskem toku 1 nA; nadalje omogoča visokoločljivo vrstično Augerjevo mikroskopijo površine (SAM - Scanning Auger Microscopy), detektor sekundarnih elektronov pa SEM (Scanning Electron Microscopy). Instrument je opremljen še z napravo za prelom vzorcev v ultravisokem vakuumu (UVV) in študij fizikalno-kemijskih procesov na mejah zrn in faz.

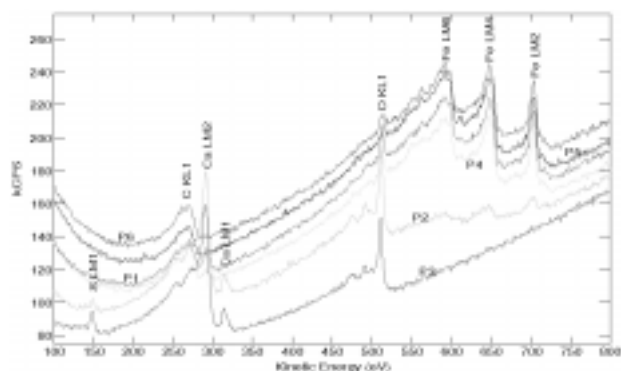
Nekovinske vključke smo raziskali na klasično pripravljenih metalografskih vzorcih jekla z vsebnostjo 0,035mas.% S in 0,02 –0,04 mas.% Al, ki smo jih prej očistili v UZ-kopeli alkohola in 15 minut sušili na temperaturi 150°C. Vzorce smo prenesli v eksperimentalno komoro in kasneje v analizo komoro spektrometra. Površino vzorca smo v več ciklih očistili z ionskim jedkanjem in tako odstranili adsorbirane nečistoče. Čistost površine vzorca smo kontrolirali s HR Augerjevo spektroskopijo. Lego vključkov na površini vzorcev smo določili s SEM in nato analizirali s HRAES in SAM.

Vzorci za študij karbidnih precipitativ Ti so bili iz ternarne zlitine Fe, 0,20 mas.% Ti, in 0,07 mas.% C, žarjeni 24 ur na temperaturi 1050°C, gašeni v vodi in nato starani 300 ur na temperaturi 600°C z namenom, da bi legirni element, titan, v celoti tvoril karbide. Pripravili smo metalografske obruse in jih jedkali z FeCl₃ ter očistili v UZ kopeli alkohola in osušili pri temperaturi 150°C. V analizi komori spektrometra smo površino vzorca v več ciklih očistili z ionskim jedkanjem ter nato



Slika 1: SEM-posnetek vključka CaS-CaO z označenim mestom AES-analize P₁-P₃ in matriksa P₄-P₆

Figure 1: SEM image of CaS-CaO inclusion with marked position of AES analysis P₁-P₃ and matrix P₄-P₆



Slika 2: AES-spektri izmerjeni v točkah P₁-P₆, prikazanih na sliki 1

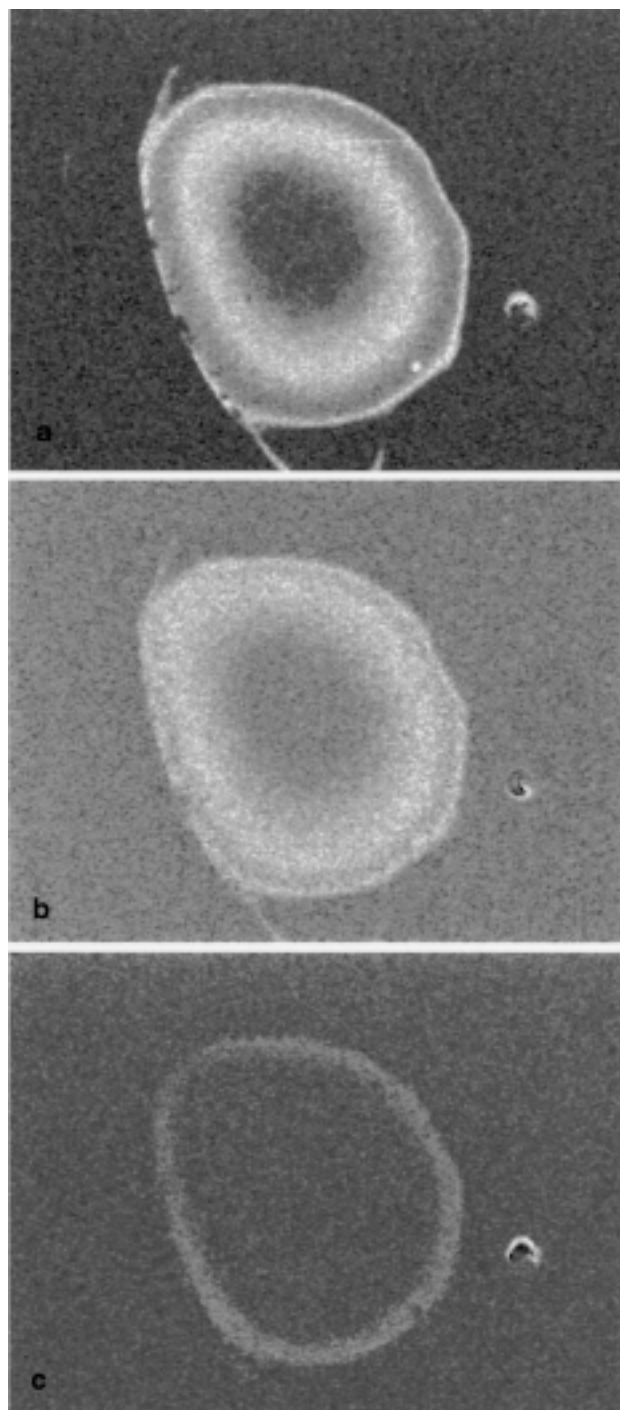
Figure 2: AES spectra measured in points P₁-P₆ showed in SEM image Fig 1

s SEM določili lego karbidnih precipitativ in jih analizirali s HRAES.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Vključki v konstrukcijskem jeklu

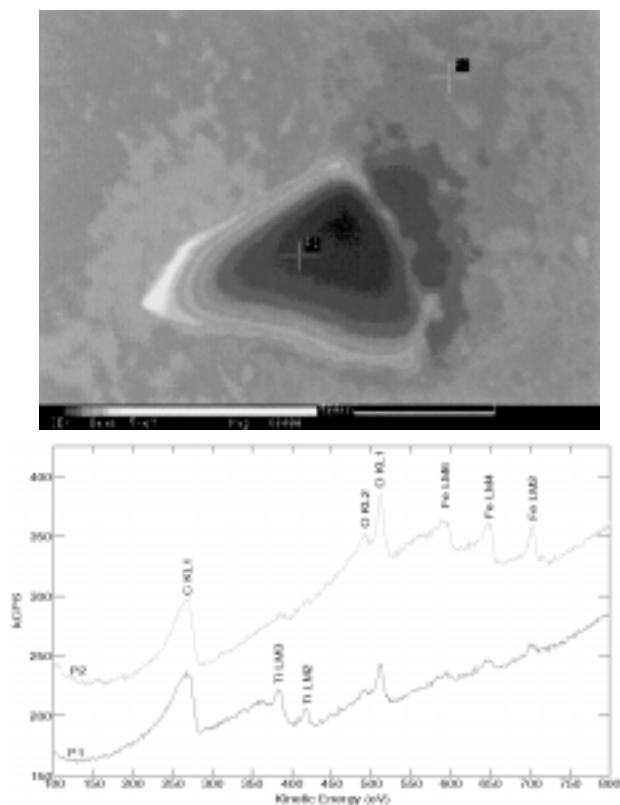
Kvaliteta kontinuirno litih gredic konstrukcijskih jekel s povečano vsebnostjo žvepla 0,025 mas.% in 0,02-0,04 mas.% aluminija je zelo odvisna od vrste, velikosti in porazdelitve vključkov ⁸. **Slika 1** prikazuje SEM-posnetek vključka, ki je bil analiziran s HRAES na različnih mestih. **Slika 2** prikazuje AES-spektre izmerjene na različnih mestih vključka P₁, P₂, P₃ in matriksa P₄, P₅ in P₆. Iz spektrov lahko sklepamo, da je vključek zmes CaO in CaS oziroma mešanica vseh detektiranih elementov. V sredini vključka smo analizirali železo. Porazdelitev Ca, S in O znotraj vključka je homogena z ozirom na nivo geometrijske ločljivosti metode HRAES. Porazdelitev Ca, S in O je prikazana na SAM posnetkih na sliki **3 a**, **b** in **c**. SAM posnetki prikazujejo vključek in matriks. Iz dobljenih rezultatov sklepamo, da če bi bil vključek iz grobo



Slika 3: (a) SAM-posnetek porazdelitve kalcija v vključku, prikazanem na sliki 1; (b) SAM-posnetek porazdelitve kisika v vključku; (c) SAM-posnetek porazdelitve žvepla v vključku

Figure 3: (a) SAM image of calcium distribution in the inclusion showed in Fig. 1; (b) SAM image of oxygen distribution in the inclusion; (c) SAM image of sulfur distribution in the inclusion

zrnatih delcev CaS in CaO ali CaS, CaO in FeO, potem bi bila njih porazdelitev nehomogena. Samo srednji del vključka (P₁) vsebuje precej železa, kar pa je glavna sestavina matriksa. Zaradi tega železa kemijska sestava



Slika 4: (a) SEM-posnetek titanovega karbidnega precipitata; (b) AES-spektri izmerjeni v točkah P₁ in P₂, prikazanih na SEM-posnetku slike 4a

Figure 4: SEM image of titanium carbide precipitates; AES spectra of TiC and matrix, measured in points P₁ in P₂ shown in SEM image 4a.

vklučka z ozirom na AES-spektre, prikazane na **sliki 2**, ni homogena. Vsi ti spektri prikazujejo vsebnost kalcija, kisika in žvepla v vzorcu, njihovo medsebojno razmerje pa se razlikuje od ene analizirane točke do druge, kar je v neposredni povezavi z intenziteto signala v AES-spektru, značilnega za železo.

3.2 Karbidni precipitati

Pri raziskavah odpornosti drobnozrnatih mikrolegiranih jekel proti vodikovi krhkosti smo analizirali titanove karbide, ki so se formirali v ternarni zlitini Fe-Ti-C po termični obdelavi⁹⁻¹¹. **Slika 4** prikazuje SEM posnetek titanovega karbidnega precipitata in matriksa. AES-spektri, narejeni na mestih P₁ in P₂, dokazujejo, da so se po termični obdelavi izločili titanovi karbidni precipitati, katerih velikost je od 0,1 do 0,6 μm.

4 SKLEP

Dva primera raziskav, karakterizacija nekovinskih vključkov v konstrukcijskem jeklu s povečano vsebnostjo žvepla in aluminija ter karbidnih precipitativ v ternarni zlitini Fe-Ti-C, prikazujeta prednosti tehnike HRAES pred AES oziroma EPMA (Electron Probe Microscopy) v jeklarstvu oziroma metalurgiji. Prav zaradi dejstva, da je premer primarnega elektronskega curka več redov velikosti manjši kot pri konvencionalnem AES-aparatu (10 nm oziroma 1-50 μm) lahko analiziramo zelo majhne karbidne precipitate, skupke in izločke. To je enako pomembno tako za raziskave na površinah kot tudi na mejah zrn in faz, kjer se izloča oziroma segregira zelo majhna količina elementov, ki so v jeklih ali zlitinah kot legirni elementi ali elementi nečistoč in povzročajo degradacijo oziroma propad materiala.

Vrstična Augerjeva mikroskopija (SAM- Scanning Auger Microscopy) je izredno pomembna značilnost tehnike HRAES, saj omogoča študij porazdelitve posameznih elementov po preiskovani površini z lateralno ločljivostjo 20 nm. Ugotovili smo, da je tehnika HRAES odlično orodje za študij vključkov in karbidnih precipitativ v jeklih in kovinskih gradivih, kot tudi za študij segregacije, oksidacije, rekristalizacije, korozije in obrabe.

ZAHVALA

Raziskave so bile narejene v okviru projekta L2-8640, ki ga financirata Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije in Koncern Slovenske železarne, Ljubljana; avtorja se obema lepo zahvaljujeta.

5 LITERATURA

- D.Briggs, M.P.Seah, Practical Surface Analysis, 2nd Ed., J.Wiley&Sons, Chichester, 1994
- M.Thompson, M.D.Baker, A. Christie, J.F.Tyson, Auger Electron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1985
- E.Adem, XPS and AUGER Handbook, VG Scientific, East Grinstead, 1991
- J.M.Walls, R.Smith eds., Surface Science Techniques, Pergamon Press, 1994
- J.W.Martin, R.D.Doherty, B.Cantor, Stability of microstructure in metallic system, University Press, Cambridge, 1997
- C.L Hedberg Ed., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 3rd ed., Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1995
- M. Jenko, J.Fine, Dj.Mandrino, Kovine, zlitine, tehnologije **32**(1998)489
- M.Jenko, Dj.Mandrino, Application of surface analytical technique HRAES to metallurgy, Strojarsstvo (1999) v tisku
- L.Vehovar, S.Ažman, Kovine zlitine tehnologije **31**(1997)299
- L.Vehovar, S.Ažman, Kovine zlitine tehnologije **31**(1997)305
- S. Ažman, Vpliv prehodnih elementov Ti, Nb, V in Mo na procese vodičenja mikrolegiranih jekel, doktorsko delo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1998